



UNIVERSITÄT  
BAYREUTH

Ceramic  
Materials  
Engineering

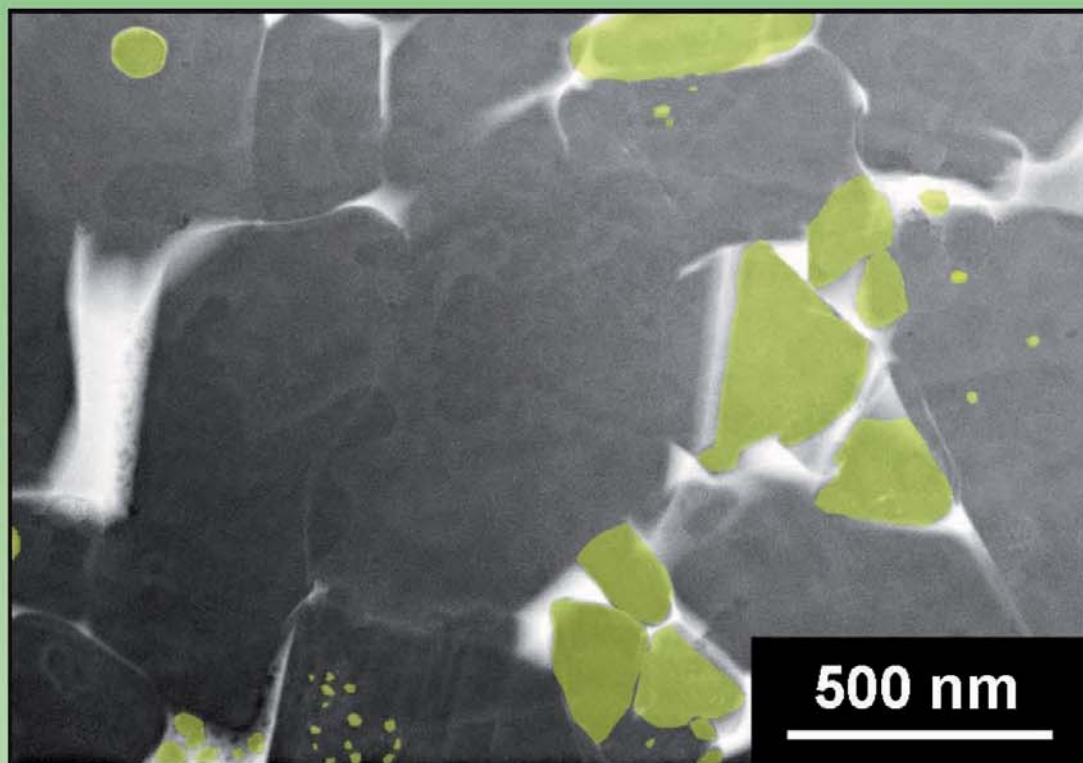


Schriftenreihe Keramische Werkstoffe  
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe  
Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 3

Ulrich Degenhardt

**$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}(\text{N})$ -Werkstoffe auf Basis  
präkeramischer Polymere  
und keramischer Pulver**



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe  
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 3





# **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC(N)-Werkstoffe auf Basis präkeramischer Polymere und keramischer Pulver**

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Ulrich Degenhardt  
aus  
Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel  
Zweitgutachter: Prof. RNDr. Pavol Šajgalík DrSc.  
Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2011

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe  
Universität Bayreuth  
2011



## Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012  
Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2011

978-3-95404-123-7

*Titelbild: STEM-HAADF-Aufnahme eines gasdruckgesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffs (1800 °C, 1 MPa  $\text{N}_2$ -Atm.) mit inter- und intrakristallinen SiC-Ausscheidungen (grün hervorgehoben), hergestellt über das Precursor/Pulver-Verfahren*

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-123-7



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	2
Abkürzungsverzeichnis .....	4
1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung .....	6
2 Stand der Technik .....	13
2.1 Präkeramische Polymere (Precursoren) .....	13
2.2 Siliziumnitridwerkstoffe .....	20
2.3 Keramische Verbundwerkstoffe .....	26
2.3.1 Schichtverbundwerkstoffe .....	27
2.3.2 Langfaserverstärkte Verbundwerkstoffe .....	28
2.3.3 Teilchenverstärkte Verbundwerkstoffe .....	29
2.3.4 Nanoverbundwerkstoffe .....	32
2.4 Poröse Keramiken .....	36
2.5 Kostengünstige und endkonturnahe Fertigung von $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken .....	37
2.6 Herstellung von Verbundwerkstoffen durch die Kombination präkeramischer Polymere und verschiedener Pulver .....	40
2.6.1 Precursoren und passive Füllstoffe .....	40
2.6.2 Precursoren und aktive Füllstoffe .....	41
2.7 Resümee .....	43
3 Experimentelle Durchführung .....	44
3.1 Charakterisierung .....	44
3.1.1 Partikelgröße .....	44
3.1.2 Spezifische Oberfläche .....	44
3.1.3 Mikrostruktur .....	44
3.1.4 Massenverluste .....	46
3.1.5 Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen .....	47
3.1.6 Dichte und Porosität .....	48
3.1.7 Schwindung .....	49
3.1.8 Biegefestigkeit .....	50
3.2 Ausgangsmaterialien .....	51
3.2.1 Precursoren .....	51
3.2.2 Siliziumnitridpulver .....	52
3.3 Prozess zur Herstellung der Precursor/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Formkörper .....	53
3.3.1 Herstellung des Granulats aus Precursor und $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver .....	53
3.3.2 Formgebung .....	54
3.3.3 Thermische Vernetzung .....	54
3.3.4 Grünbearbeitung .....	55
3.3.5 Pyrolyse .....	55
3.3.6 Gasdrucksintern .....	55



4	Ergebnisse und Diskussion .....	56
4.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe .....	56
4.1.1	Precursoren .....	56
4.1.2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pulver .....	58
4.2	Voruntersuchungen.....	61
4.2.1	Gasdrucksinterversuche an monolithischen SiCN-Keramiken.....	61
4.2.2	Charakterisierung der Precursor/Pulver-Mischungen .....	65
4.3	Pyrolysierte Precursor/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Werkstoffe .....	69
4.3.1	Herstellung und Eigenschaften gepresster Formkörper .....	69
4.3.2	Vernetzung und Pyrolyse der gepressten Formkörper .....	71
4.3.3	Massenverluste während der Pyrolyse.....	73
4.3.4	Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen .....	74
4.3.5	Charakterisierung der Mikrostruktur .....	77
4.3.6	Dichte, Porosität und Schwindung .....	80
4.3.7	Mechanische Eigenschaften .....	90
4.3.8	Resümee .....	92
4.4	Gesinterte Precursor/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Werkstoffe .....	94
4.4.1	Gasdrucksintern der pyrolysierten Formkörper .....	94
4.4.2	Massenverluste während des Gasdrucksinterns .....	95
4.4.3	Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen .....	96
4.4.4	Charakterisierung der Mikrostruktur .....	103
4.4.5	Dichte, Porosität und Schwindung .....	110
4.4.6	Resümee .....	112
4.5	Herstellung von Musterbauteilen.....	113
4.6	Übertragung der Verfahrenstechnik auf die Bedingungen der Produktion.....	115
4.6.1	Granulationsversuche .....	116
4.6.2	Charakterisierung der Granulate im Rohzustand .....	118
4.6.3	Aufbereitung der Granulate.....	120
4.6.4	Fertigung weiterer Musterbauteile.....	122
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
6	Summary and Outlook .....	129
7	Literaturverzeichnis .....	133
8	Eigene Publikationen .....	157
	Danksagung .....	158
	Lebenslauf.....	160



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ABSE	Polycarbosilazan ( <b>A</b> mmunolysiertes <b>B</b> is-Dichlormethyl <b>S</b> ilyl <b>E</b> than)
AFCOP	<b>A</b> ctive- <b>F</b> iller- <b>C</b> ontrolled <b>P</b> olymer Pyrolysis
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
a. u.	willkürliche Zählleinheit ( <b>a</b> rbitrary <b>u</b> nit)
B <sub>4</sub> C	Borkarbid
BET	Messverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern ( <b>B</b> runauer- <b>E</b> mmett- <b>T</b> eller)
BN	Bornitrid
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CMC	<b>C</b> eramic <b>M</b> atrix <b>C</b> omposite
CME	<b>C</b> eramic <b>M</b> aterials <b>E</b> ngineering (Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth)
CVI	<b>C</b> hemical <b>V</b> apour <b>I</b> nfiltration
E	E-Modul, Elastizitätsmodul
EBC	<b>E</b> nviromental <b>B</b> arrier <b>C</b> oating
EBSD	Elektronen-Rückstreubeugung ( <b>E</b> lectron <b>B</b> ack <b>S</b> catter <b>D</b> iffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse ( <b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray)
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ( <b>E</b> lectron <b>E</b> nergy <b>L</b> oss <b>S</b> pectroscopy)
FIB	fokussierter Ionenstrahl ( <b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>B</b> eam)
g/min.	Massendurchsatz in Gramm pro Minute
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GPSN	gasdruckgesintertes Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <b>G</b> as <b>P</b> ressure <b>S</b> intered <b>S</b> i <sub>3</sub> <b>N</b> <sub>4</sub> )
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HAADF	<b>H</b> igh <b>A</b> ngle <b>A</b> ngular <b>D</b> ark <b>F</b> ield
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
Hg	Quecksilber
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
kV	Kilovolt = 1.000 Volt

l/d	Längen- zu Durchmesser-Verhältnis
lin.-%	Lineare Schwindung in %
LM	Lichtmikroskop
LSI	Flüssigsilizierung ( <b>L</b> iquid <b>S</b> ilicon <b>I</b> nfiltration)
MeHSiCl <sub>2</sub>	Dichlormethylsilan
MeViSiCl <sub>2</sub>	Dichlormethylvinylsilan
mg	Milligramm
MgO	Magnesiumoxid
MPa	Mega-Pascal
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
nm	Nanometer
PIP	<b>P</b> olymer <b>I</b> mpregnation and <b>P</b> yrolysis <b>P</b> rocess
PSD	Partikelgrößenverteilung ( <b>P</b> article <b>S</b> ize <b>D</b> istribution)
µm	Mikrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SHS	<b>S</b> elf-propagating <b>H</b> igh Temperature <b>S</b> ynthesis
SiC	Siliziumkarbid
SiCN	Siliziumcarbonitrid
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	(stöchiometrisches) Siliziumoxynitrid
SiO	Siliziummonoxid
SiO <sub>2</sub>	Silizium(di)oxid
STEM	<b>S</b> canning <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
σ	Zugspannung
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TiN	Titannitrid
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgenbeugungsanalyse zur Ermittlung der kristallinen Phasen ( <b>X</b> - <b>R</b> ay <b>D</b> iffraction)
ZrB <sub>2</sub>	Zirkonborid
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonoxid

# 1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

Der weltweite Bedarf an Energie, Rohstoffen und Produktionsgütern ist in den letzten Jahren kontinuierlich angestiegen. Um die vielfältigen Herausforderungen, wie die Erschöpfung von Rohstoffquellen, die fortschreitende Umweltbelastung und die globale Klimaveränderung meistern zu können, kommt der Entwicklung und Verbesserung von modernen Werkstoffen und Herstellungsprozessen eine entscheidende Rolle zu. Ein erhebliches Potential bieten vor allem die keramischen Werkstoffe [1]. Keramiken werden bereits seit Jahrtausenden beispielsweise als Geschirr, Brennhilfsmittel und Ofenauskleidungen eingesetzt. Bis heute hat sich das Einsatzspektrum keramischer Werkstoffe durch die konsequente Verbesserung ihrer Eigenschaften deutlich erweitert, so dass ihnen in manchen Einsatzgebieten (z.B. Luft- und Raumfahrt) sogar eine Schlüsselrolle bei aktuellen und künftigen Entwicklungen zuteil wird [2].

Keramiken sind anorganische, nichtmetallische und überwiegend polykristalline Materialien, die bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt werden und ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung (Sintern) erhalten [1]. Sie basieren meist auf ionischen oder kovalenten Verbindungen, die man nach ihrem Sauerstoffgehalt in oxidische oder nichtoxidische (Nitride, Carbide, Boride,...) Werkstoffe unterteilt. Im angelsächsischen Raum umfasst der Begriff "ceramics" aber auch amorphe, anorganische Werkstoffe, wie Glas, Glaskeramik, Emaille, Baustoffe und Bindemittel (Zement, Kalk, Gips,...). Je nachdem, welche besonderen Eigenschaften die wesentliche Motivation für den Einsatz der keramischen Komponenten darstellt, untergliedert man sie außerdem in Strukturkeramiken (mechanische, thermische und tribologische Eigenschaften), Funktionskeramiken (z.B. elektrische/thermische Leitfähigkeit,...) oder Biokeramiken (v.a. Körperverträglichkeit, Resorbierbarkeit).

## Problemstellung

Ein wesentlicher Nachteil keramischer Werkstoffe ist die meist sehr aufwändige, teure und energieintensive Herstellung. Wegen der sehr hohen Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen lassen sich Keramiken nicht mit plastischen Formgebungsverfahren verarbeiten, die meist zur Herstellung von Metallen und Kunststoffen eingesetzt werden. Stattdessen benötigt man keramische Pulver, die unter Zusatz eines Bindemittels durch Pressen oder Schlickergießen in Form gebracht werden. Das Bindemittel, ein Wachs oder ein Polymer, muss anschließend durch eine Wärmebehandlung wieder vollständig aus dem Formkörper entfernt werden. Dieser Schritt wird Entbindern genannt und ist in der

Regel zeit-, kosten- und energieintensiv. Erst danach erfolgt die Verdichtung des Materials durch das Sintern. Bei Temperaturen weit über 1000 °C verbinden sich die einzelnen Pulverpartikel durch gekoppelte Diffusions-, Verdampfungs- und Kondensationsprozesse. Dabei werden die Zwischenräume (Poren) im Material geschlossen, wodurch die Keramik stark schwindet. Diese Schwindung beträgt für jede Raumrichtung etwa 20 lin.-%. Bei komplexen Formen und unterschiedlichen Bauteilstärken ist zusätzlich mit Deformationen (Verzug) zu rechnen. Um letztendlich die gewünschte Bauteilgröße zu erhalten, ist bereits bei der Formgebung ein Aufmaß nötig, welches die Schwindung der Formkörper während des Sinterprozesses und den Materialabtrag bei der anschließenden Hartbearbeitung berücksichtigt. Die hohe Härte und Sprödigkeit der Keramik macht dabei den Einsatz teurer Schneidwerkstoffe (Diamantwerkzeuge) und keramikgerechter Einspanntechniken nötig, um die Anforderungen an Maßhaltigkeit und Oberflächenqualität der Bauteile erfüllen zu können.

Neben der Verbesserung und Weiterentwicklung der Eigenschaften keramischer Werkstoffe ist es daher notwendig, auch ihre Herstellung deutlich einfacher sowie energie- und kosteneffizienter zu gestalten. Die Strategieinitiative für die Keramikforschung in Deutschland [1] sieht Bedarf hinsichtlich der Optimierung der bestehenden Herstellungsprozesse, der verstärkten Einführung endkonturnaher Formgebungsmethoden (Near-net-shape-Technologien) und der Entwicklung neuer, alternativer Herstellungsrouten für keramische Werkstoffe. Insbesondere wird darauf hingewiesen, dass eine deutliche Reduzierung von Herstellungsaufwand und -kosten durch eine Reduzierung der Sinterschwindung möglich wäre.

Eine alternative Herstellungsmethode bietet die Precursortechnologie, bei der die Keramik durch die kontrollierte thermische Zersetzung siliziumorganischer Polymere (Precursoren) erhalten wird. Gegenüber der herkömmlichen Pulverkeramik bietet diese Methode zahlreiche Vorteile. Bei der Synthese können Polymere mit fast beliebiger chemischer Zusammensetzung hergestellt werden, die sich zudem durch eine homogene Elementverteilung und eine hohe chemische Reinheit auszeichnen. Über das Molekulargewicht und den Verzweigungsgrad der Molekülketten lässt sich der Aggregatzustand und die Viskosität gezielt einstellen. Die meist flüssigen oder schmelzbaren Precursoren lassen sich mit Hilfe einfacher, flexibler und kostengünstiger Verfahren (z.B. Gießen, Schmelzspinnen oder Tauchbeschichten) verarbeiten, die in der Polymertechnologie eingesetzt werden. Die Umwandlung des Polymers in eine amorphe Keramik erfolgt im Anschluss durch eine thermische Behandlung. Für die so genannte Pyrolyse sind in der Regel Temperaturen von 800 bis 1000 °C ausreichend. Gegenüber dem herkömmlichen Sintern, für welches deutlich höhere Temperaturen benötigt werden, können somit Energie und Kosten gespart werden.

Trotz dieser Vorteile wurden bisher nur keramische Schichten, Fasern und Mikrostrukturbauteile mittels siliziumorganischer Precursoren hergestellt. Die Herstellung größerer Keramikbauteile mittels Precursortechnik ist bisher jedoch nicht erfolgreich umgesetzt worden. Neben den hohen Anschaffungskosten für die Precursoren hat dies folgende Gründe:

Die Umwandlung des Polymers in eine Keramik ist mit einem starken Anstieg der Dichte verbunden. Während der Pyrolyse bis 1000 °C steigt die Dichte etwa auf das 2,5-fache des Polymers an (s. Kap. 2.1). Bei gleichbleibender Masse verringert sich das Bauteilvolumen also um 60 %. Eine endkonturnahe Fertigung dichter keramischer Bauteile nur aus Precursoren ist folglich nicht möglich. Außerdem werden während der Keramisierung des Precursors gasförmige Zersetzungsprodukte wie Methan oder Ethylen abgespalten. Diese müssen aus dem Material entweichen, verursachen Massenverluste und erhöhen somit die Schwindung und die Porosität zusätzlich. Die so genannte keramische Ausbeute ist vom Precursor abhängig und liegt in der Regel zwischen 65 und 85 Gew.-%. Je geringer die keramische Ausbeute, desto mehr Zersetzungsprodukte müssen aus dem Bauteil entweichen. Wenn diese Gase nicht ausreichend schnell durch Porenkanäle im Material entweichen können, bildet sich im Inneren des Formkörpers ein Gasdruck. Risse, Blasen und Abplatzungen sind die Folge und führen meist zu einer Schädigung oder sogar zur Zerstörung des Bauteils.

### **Zielsetzung und Vorgehensweise**

Eine der wichtigsten nichtoxidischen Keramiken sowohl für Struktur- als auch Funktionswerkstoffe ist Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , s. Kapitel 2.2). Die üblichen Prozesse zur Herstellung von Siliziumnitridkeramiken sind allerdings sehr aufwändig und teuer, insbesondere wegen der notwendigen Entbinderung (s.o.) sowie den hohen Temperaturen (ca. 1800 °C) und ggf. Gasdrücken (bei GPSN), die für das Sintern erforderlich sind.

Ein alternativer Ansatz zur kostengünstigen Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken stellt die Kombination der konventionellen Pulverkeramik mit der Precursortechnologie dar. So könnten keramisierbare, präkeramische Polymere anstelle der konventionellen kohlenstoffbasierten Polymerbinder (z.B. Polyacrylate) zur Verarbeitung keramischer Pulver eingesetzt werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, eine Verfahrenstechnologie für Siliziumnitridbauteile zu entwickeln, die auf der Nutzung von präkeramischen Polymeren als artgleiche Binder für Siliziumnitridpulver basiert. Um eine gute Implementierung in den industriellen Maßstab zu ermöglichen, orientiert sich die Prozessführung dabei hauptsächlich an den in der Industrie etablierten Prozessen, wobei über Pulvergranulation, uniaxiales oder kaltisostatisches Pressen, Grünbearbeitung,

Entbindern und anschließendes Gasdrucksintern hochwertige Siliziumnitridbauteile hergestellt werden sollen.

Als precursorbasiertes Bindemittel soll das Polycarbosilazan ABSE verwendet werden, das am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe (CME) der Universität Bayreuth entwickelt wurde. Es zeichnet sich durch seine gute Herstellbarkeit, Verarbeitbarkeit und Beständigkeit an Luft aus. Bei thermischer Auslagerung unter Schutzatmosphäre (Pyrolyse) bildet es eine amorphe Siliziumcarbonitrid-Keramik (SiCN) und kann deshalb zur Herstellung keramischer Schichten [3-5], Fasern [6-9] und Mikrostrukturbauteilen [10,11] verwendet werden. Eine industrielle Fertigung findet durch die Fa. Clariant Produkte GmbH statt.

Die Zielsetzung dieser Arbeit untergliedert sich in folgende Schwerpunkte:

### **1. Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Grünkörper unter Verwendung des Polysilazans ABSE als keramisierbares Bindemittel**

Zunächst ist es nötig, aus dem ABSE-Precursor und dem Siliziumnitridpulver rieselfähige, nichtstaubende Granulate herzustellen, die sich mittels uniaxialem bzw. kaltisostatischem Pressen zu stabilen Formkörpern verarbeiten lassen. Dabei ist zu klären, wie sich unterschiedliche Verfahrensparameter wie Precursorgehalt oder Pressdruck auf das Verdichtungs- und Vernetzungsverhalten der Granulate auswirken. Um die Fertigung komplex geformter Bauteile zu ermöglichen, sollen sich die resultierenden Formkörper durch spanende Verfahren wie Bohren, Drehen oder Fräsen bearbeiten lassen.

Während das herkömmliche Entbindern mit einer hohen Gasentwicklung verbunden ist, entstehen bei der Verwendung präkeramischer Polymere durch die hohe keramische Ausbeute (bis zu 85 Gew.-%) deutlich weniger gasförmige Zersetzungsprodukte. Ein Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die thermische Auslagerung der Formkörper deutlich schneller und kostengünstiger zu gestalten, als dies beim konventionellen Entbindern ( $T_{\max} > 700 \text{ C}$ , Gesamtprozesszeit  $> 80 \text{ h}$ ) möglich ist.

### **2. Herstellung und Charakterisierung poröser $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe bei niedrigen Prozesstemperaturen (1000 °C)**

Neben der kunststofftechnischen Verarbeitbarkeit besteht ein Vorteil präkeramischer SiCN-Polymere darin, dass für ihre Keramisierung bereits Temperaturen von 800 - 1200°C ausreichend sind. Deshalb soll in dieser Arbeit geprüft werden, ob die mit dem Precursor-Pulver-Verfahren hergestellten Formkörper nach einer Pyrolyse von 1000 °C bereits über ausreichende Materialeigenschaften, insbesondere eine mechanische Festigkeit von mindestens 50 MPa verfügen, um in ausgewählten Bereichen eingesetzt zu werden. Diese

Formkörper bestehen dann aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulverpartikeln, die von der precursorbasierten, amorphen SiCN-Keramik zusammengehalten werden. Entsprechend können die hergestellten Werkstoffe als poröse  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramiken bezeichnet werden. Auf das kostenaufwändige Sintern könnte so verzichtet werden.

Bei der Charakterisierung dieser  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe soll außerdem geklärt werden, wie sich unterschiedliche Prozessparameter wie beispielsweise der Precursorbindergehalt und der Pressdruck auf das Gefüge (Mikrostruktur, Porosität) und die Eigenschaften (Biegefestigkeit) auswirken. Von besonderem Interesse ist zudem, die Schwindung der Formkörper bei der Pyrolyse möglichst gering zu halten, damit komplexe Bauteile mit einem möglichst geringen Hartbearbeitungsaufwand gefertigt werden können.

### **3. Herstellung dichtgesinterter $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken mit reduzierter Sinterschwindung**

Auch für die Herstellung von dichtgesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken könnte die Precursor-Pulver-Technologie von Vorteil sein. Entscheidend dafür ist insbesondere das Umwandlungsverhalten der precursorbasierten Keramik während des Sinterns. In früheren Arbeiten [12] wurde zwar das Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten der SiCN-Precursorkeramiken (s. Kap. 2.1) bis  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  bereits untersucht, alle diese Untersuchungen fanden jedoch unter Argon oder Stickstoff mit Normaldruckatmosphäre ( $0,1\text{ MPa} = 1\text{ bar}$ ) statt. Da der Atmosphärendruck einen starken Einfluss insbesondere auf die carbothermische Reaktion (s. Kap. 2.1, Gl. 1) hat, muss zunächst untersucht werden, wie sich die reine Precursorkeramik unter den Bedingungen des Gasdrucksinterns ( $1\text{ MPa} = 10\text{ bar}$ ) verhält.

Anschließend sollen vorpyrolysierte  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper dazu verwendet werden, um das Sinterverhalten der Precursor/Pulver-Mischungen zu untersuchen. Wenn beim Sintern der größte Teil des precursorbasierten Binders im Bauteil verbleiben kann, teilweise die Zwischenräume der Partikel füllt und sich während des Sinterns in eine annähernd artgleiche Keramik umwandelt, ist damit zu rechnen, dass die Bauteilschwindung geringer als üblich ausfällt. Dadurch könnten Grünkörper mit weniger Aufmaß gefertigt werden. Bei gleichbleibendem Ofenvolumen dürften folglich mehr Teile im Sinterofen Platz finden.

Wie das Verhältnis von Nutzvolumen zu gesintertem Bauteilvolumen (Ausnutzungsgrad) verbessert werden könnte, zeigt Tabelle 1. Rechnet man mit einer für die konventionelle Pulverkeramik typischen Sinterschwindung von 20 lin.-%, liegt der Ausnutzungsgrad des Sinterofens bei etwa 50 %. Gelingt es, die Sinterschwindung auf 15 lin.-% zu reduzieren, würde der Ausnutzungsgrad um etwa 10 Prozentpunkte steigen. Bei 10 lin.-% Sinterschwindung wäre sogar eine Steigerung um 22 Prozentpunkte möglich. Die Energiekosten pro Bauteil könnten so gesenkt und die Produktionskapazitäten gesteigert werden.

Deshalb ist es ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, mit dem Precursor/Pulver-Verfahren nicht nur dichte und verzugsfreie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken herzustellen, sondern auch die Sinterschwindung des Siliziumnitrids von bisher 20 lin.- % auf  $\leq 15$  lin.-% zu reduzieren.

*Tab. 1: Veränderung des Ausnutzungsgrades eines Sinterofens bei unterschiedlicher Sinterschwindung der keramischen Bauteile*

Grünkörperdimensionen				Sinterschwindung (lin.-%)	Sinterkörperdimensionen				Nutzungsgrad (%)
Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)	Volumen ( $\text{mm}^3$ )		Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)	Volumen ( $\text{mm}^3$ )	
100	100	100	1.000.000	<b>25</b>	75	75	75	421.875	<b>42</b>
100	100	100	1.000.000	<b>20</b>	80	80	80	512.000	<b>51</b>
100	100	100	1.000.000	<b>15</b>	85	85	85	614.125	<b>61</b>
100	100	100	1.000.000	<b>10</b>	90	90	90	729.000	<b>73</b>

#### **4. Erzeugung feinkristalliner SiC-Ausscheidungen in der gesinterten $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik**

Neben den beschriebenen Vorteilen hinsichtlich der Sinterschwindung könnten auch die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der gesinterten Keramik durch den Einsatz der Precursoren als artgleiche Binder verbessert werden.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die precursorbasierten, amorphen SiCN-Keramiken bei Temperaturen oberhalb 1400 °C zu feinkristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC kristallisieren [13-15]. So wäre es möglich, durch geschickte Wahl der Zusammensetzung des Precursorbinders und der Sinterparameter mikro- oder nanoskalige Fremdphasen-Ausscheidungen in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik zu erzeugen. Mehrere Quellen berichten, dass feinkristalline SiC-Ausscheidungen die Risszähigkeit, das Kriechen bei hohen Temperaturen, aber auch die Festigkeit der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik signifikant erhöhen können (s. Kap. 2.3.3 bzw. 2.3.4) [16-20]. Je nach Größe der eingebrachten Verstärkungsphase bezeichnet man diese neue Materialklasse als teilchenverstärkte oder nanoskalige  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffe.

Deshalb wird in dieser Arbeit untersucht, inwieweit der kohlenstoffhaltige ABSE-Precursor feine SiC-Ausscheidungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erzeugt, welche Größe diese besitzen und wie diese im Material verteilt sind.



## **5. Versuche zur Übertragbarkeit der Precursor/Pulver-Verfahrens auf die Bedingungen der Produktion**

Mit Hinblick auf eine künftige Nutzung der Prozesstechnik muss geprüft werden, ob sich das Precursor/Pulver-Verfahren vom Labor auf die industrielle Fertigung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken übertragen lässt. Deswegen soll bei Granulationsversuchen im Technikumsmaßstab eine größere Menge an Precursor/Pulver-Granulat hergestellt werden, um daraus großvolumige Bauteile (z. B. Thermoelementschutzrohre) fertigen zu können.

## 2 Stand der Technik

Für die hier vorgestellte Arbeit sind mehrere Forschungsgebiete von Bedeutung, die sich mit der Herstellung und den Eigenschaften verschiedener keramischer Werkstoffe beschäftigen. Die folgenden Kapitel geben daher zunächst einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik in die einzelnen Bereichen der Werkstoffentwicklung.

Kapitel 2.1 befasst sich mit den präkeramischen Polymeren, wobei insbesondere ihr Vernetzungs-, Pyrolyse- und Kristallisationsverhalten behandelt wird. In Kapitel 2.2 werden die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe und ihre besonderen Eigenschaften beschrieben. Diese Keramiken können durch die gezielte Einbringung von Verstärkungsphasen weiter verbessert werden. Daher wird in Kapitel 2.3 auf die keramischen Verbundwerkstoffe eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf die Teilchenverbundwerkstoffe, Nanokomposite und die darin wirkenden Verstärkungsmechanismen gelegt wird. Kapitel 2.4 gibt einen Überblick über die porösen Keramiken, ihre Herstellung und Anwendung. Da diese Arbeit ein alternatives Verfahren zur Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken behandelt, werden in Abschnitt 2.5 kostengünstige und endkonturnahe Formgebungsmethoden für keramische  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe vorgestellt. In der Vergangenheit wurden präkeramische Polymere in Kombination mit verschiedenen Pulvern bereits für die endkonturnahe Herstellung von keramischen Bauteilen eingesetzt. Die wesentlichen Entwicklungen und Ergebnisse auf diesem Gebiet werden in Kapitel 2.6 beschrieben.

### 2.1 Präkeramische Polymere (Precursoren)

Präkeramische Polymere sind metallorganische Verbindungen, die analog zu den kohlenstoffbasierten Kunststoffen durch die Verknüpfung monomerer Einheiten zu polymeren Ketten synthetisiert werden. Fast immer werden Chlorsilane als monomere Ausgangsstoffe verwendet. Diese werden in großen Mengen zur Herstellung von hochreinem, metallischem Silizium für die Waferfertigung benötigt und sind dementsprechend einfach und preisgünstig erhältlich.

Die ersten siliziumhaltigen Polymere synthetisierte Kipping im Jahr 1901 [21]. Dabei handelte es sich um einfache Silikone. 1937 entdeckten dann Helm und Mack [22], dass sich bei der thermischen Zersetzung von Tetramethylsilan keramisches SiC bildet. Erst in den 1970er Jahren wurde die Idee, aus einem Polymer eine Keramik herzustellen, in die Praxis umgesetzt. Verbeek und Winter [23] waren die ersten, denen es gelang, aus Polysilazanen Fasern zu spinnen und diese zu SiCN zu keramisieren. Die wenig später

entwickelten SiC(O)-Fasern von Yajima [24], bekannt unter dem Markennamen Nicalon®, zählen noch heute zu den wichtigsten kommerziell erhältlichen SiC-Fasern.

Danach setzte eine intensive Forschung auf dem Gebiet der präkeramischen Polymere ein und Precursoren mit verschiedensten Zusammensetzungen und Eigenschaften wurden entwickelt [25,26]. Je nach Anforderung bezüglich Verarbeitbarkeit und Anwendungseigenschaften können die Precursoren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Verarbeitungseigenschaften und keramischen Ausbeute maßgeschneidert synthetisiert werden. Dies ist durch die entsprechende Auswahl der verwendeten Chlorsilane und der Synthesereaktionen möglich [27].

In Abbildung 1 ist eine Reihe unterschiedlicher Precursorsysteme aufgeführt. Gemäß ihrer Zusammensetzung kann man sie in sauerstoffhaltige (z.B. Si-O-C) und sauerstofffreie (z.B. Si-N, Si-C-N, Si-B-C-N) Precursoren unterteilen. Diese Unterscheidung ist v.a. sinnvoll, weil Sauerstoff die thermische Stabilität der Precursoren limitiert [28,29]. So kristallisieren Si-O-C-Precursoren bei Temperaturen um 1200 °C zu SiC und SiO<sub>2</sub>. Das SiO<sub>2</sub> erweicht in diesem Temperaturbereich und limitiert somit den Einsatz dieses Precursorsystems. In sauerstofffreien Precursorsystemen wie SiCN bildet sich dagegen keine SiO<sub>2</sub>-Phase, was zu besseren Hochtemperatureigenschaften führt. Da in dieser Arbeit ausschließlich präkeramische Polymere des Stoffsystems SiCN (Polycarbosilazane) verwendet werden, wird nun im Folgenden speziell auf die Eigenschaften dieser Precursoren eingegangen.

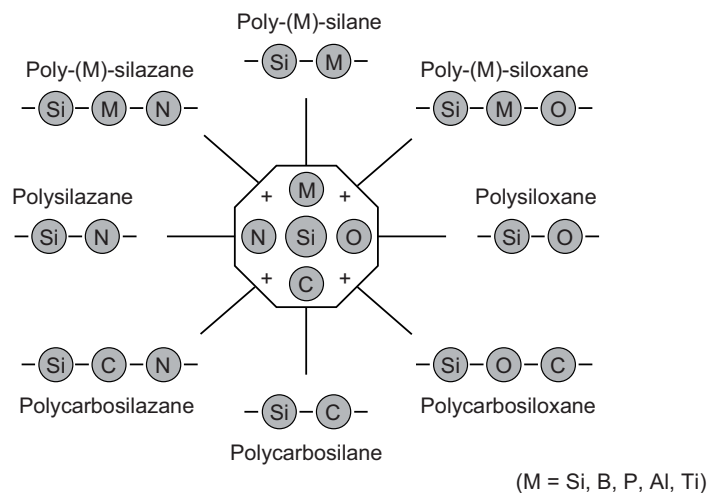


Abb. 1: Vielfalt siliziumorganischer Polymere in Anlehnung an Bill und Greil [25,26]

## Umwandlungsverhalten der SiCN-Precursoren

Im polymeren Zustand besitzen SiCN-Precursoren funktionelle Gruppen (beispielsweise Si-H, N-H, Si-Vinyl). Während der Auslagerung bei erhöhten Temperaturen finden zwischen diesen Gruppen verschiedene Reaktionen (z.B. Transaminierung, siehe Abb. 2) statt und führen innerhalb oder zwischen den Polymerketten zu zusätzlichen Verknüpfungen [30]. Bei dieser Vernetzungsreaktion steigen die Kettenlänge und der Verzweigungsgrad des Polymers an, so dass ein dreidimensionales Polymernetzwerk entsteht. Bis ca. 300 °C sind die Verknüpfungsreaktionen dann so weit fortgeschritten, dass der Precursor unschmelzbar und unlöslich (duroplastisch) geworden ist.

Je nach Art der ablaufenden Reaktionen spalten sich bei der Vernetzung gasförmige Produkte (z.B. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>) ab. Sie verursachen zusammen mit einigen Oligomeren, die noch nicht vernetzt worden sind und dadurch abdampfen, einen geringen Massenverlust (typischerweise ca. 5 Gew.-%).

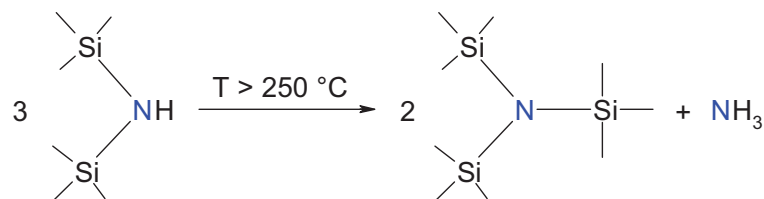
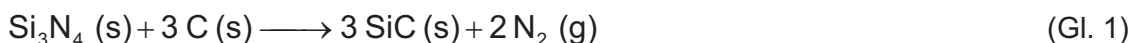


Abb. 2: Thermische Vernetzung des ABSE-Precursors durch Transaminierung [31]

Wird die Auslagerungstemperatur weiter erhöht, findet im Temperaturbereich zwischen 400 - 800 °C die Keramisierung des Precursors statt. Neben den bis 600 °C ablaufenden Vernetzungsreaktionen, die den Vernetzungsgrad immer weiter erhöhen, spalten sich in diesem Temperaturbereich vor allem Methyl- und Vinylgruppen vom Precursornetzwerk ab. Diese sind meist über eine Si-C Bindung an den Precursor gebunden, die jedoch nicht so stabil ist wie die ebenfalls häufig vorkommende Si-N-Bindung. Viele Si-C-Bindungen werden daher aufgebrochen und dafür neue, stabilere Si-N-Bindungen geknüpft. Das SiCN-Netzwerk reichert sich dadurch mit Stickstoff an, während Kohlenwasserstoffverbindungen wie CH<sub>4</sub> abgespalten werden und den für die Pyrolyse typischen Massenverlust verursachen. Oft ist in der Precursorkeramik ein Überschuss an Kohlenstoff vorhanden, der bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C feinste, amorphe Ausscheidungen bildet, die als „freier Kohlenstoff“ (free carbon phase) bezeichnet werden [30].

Bis 800 °C ist die Keramisierung des Precursors größtenteils abgeschlossen. Die erhaltene SiCN-Keramik ist vollständig amorph, wobei die Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome statistisch angeordnet sind. Dazwischen befindet sich fein verteilt der freie Kohlenstoff, der sich bis etwa 1500 °C umordnet und turbostratische Bereiche formt. Diese so genannten "Cluster" erreichen eine Größe von bis zu fünf Nanometern und bilden ein percolierendes Netzwerk innerhalb der SiCN-Keramik. Dadurch werden sowohl die elektrische Leitfähigkeit erhöht als auch Diffusionsbarrieren geschaffen, die die Umlagerungen und Kristallisation innerhalb des amorphen SiCN-Netzwerkes hemmen [32]. Zusätzlich behindert auch der im SiCN-Netzwerk eingebaute Kohlenstoff die Diffusion von Silizium- und Stickstoffatomen. Deshalb sind für das Stoffsystem SiCN höhere Temperaturen für die Kristallisation nötig, als beispielsweise für amorphes SiN (900 - 1200 °C [33,34]). Geordnete, aber immer noch amorphe SiN<sub>4</sub>- und SiC<sub>4</sub>-Umgebungen können sich in SiCN dagegen erst ab ca. 1400 °C formen. Diese kristallisieren bis etwa 1570 °C allmählich zu α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und β-SiC [14]. Die Temperatur und die sich bildenden Kristallphasen können jedoch durch einige Verfahrensparameter (z.B. Gasatmosphäre [35]) oder durch die Zugabe von Kristallisationskeimen (z.B. β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bzw. α-SiC) [36] beeinflusst werden.

Nach Abschluss der Kristallisation setzt in der Regel die carbothermische Zersetzung der SiCN-Keramik ein: Die Kohlenstoffcluster reagieren mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu stabilerem β-SiC und gasförmigem Stickstoff, der beim Entweichen aus der Precursorkeramik einen erneuten Massenverlust verursacht (Gl. 1).



Die Temperatur, bei der die carbothermische Reaktion einsetzt, ist vor allem von der Atmosphäre (z.B. Ar, N<sub>2</sub>) und dem Druck im Ofen abhängig [12]. So kann beispielsweise ein Stickstoffüberdruck das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Edukte verschieben. Das heißt, es sind höhere Temperaturen notwendig, damit die Zersetzung des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ablaufen kann. Wird beispielsweise unter Stickstoffatmosphäre der Gasdruck von 0,1 auf 0,2 MPa erhöht, so kann die carbothermische Reaktion statt ab 1440 °C [12] erst ab ca. 1530 °C erfolgen [37].

Nach Abschluss der carbothermischen Reaktion besteht die Precursorkeramik fast ausschließlich aus β-SiC und Resten von freiem Kohlenstoff. Der Stickstoff wurde dagegen komplett aus der Keramik entfernt. Deshalb ist es oft erwünscht, den zusätzlichen Massenverlust durch die carbothermische Reaktion von vornherein zu unterbinden. Eine mögliche Methode ist die Pyrolyse des Precursors in reaktiver Ammoniakatmosphäre. Durch Steuerung der Prozessparameter kann so der Anteil des freien Kohlenstoffs gezielt verringert werden [38-40]. Es können auf diese Weise sowohl

kohlenstofffreie SiN-Precursorkeramiken als auch stöchiometrisches Siliziumcarbonitrid ohne freie Kohlenstoffphase ( $\text{Si}_{3+x}\text{C}_x\text{N}_4$ ) hergestellt werden.

Die Umwandlung der SiCN-Precursoren vom Polymer zu einer kristallinen Keramik ist mit einer deutlichen Änderung der Reindichte verbunden (Abb. 3). Im polymeren Zustand beträgt die Dichte der Precursoren zunächst ca.  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Dieser Wert erhöht sich bei der thermischen Vernetzung ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atm.) geringfügig auf etwa  $1,3 \text{ g/cm}^3$ . Mit der Keramisierung der SiCN-Precursoren oberhalb von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  kommt es dann durch die Abspaltung wasserstoffhaltiger Spezies zu einer verstärkten Kompaktierung des Materials, bei der die Reindichte bis auf ca.  $2,3 \text{ g/cm}^3$  (bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ansteigt. Wird die Auslagerungstemperatur weiter erhöht, dann führen die Umlagerungsreaktionen innerhalb des amorphen SiCN-Netzwerkes bis  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einer weiteren, stetigen Dichtezunahme ( $2,5 \text{ g/cm}^3$  nach  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2,7 \text{ g/cm}^3$  nach  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Mit der carbothermischen Zersetzung und der Kristallisation des Pyrolysats steigt die Dichte schließlich bis auf  $3,2 \text{ g/cm}^3$  ( $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), was der Reindichte von kristallinem SiC entspricht [15].

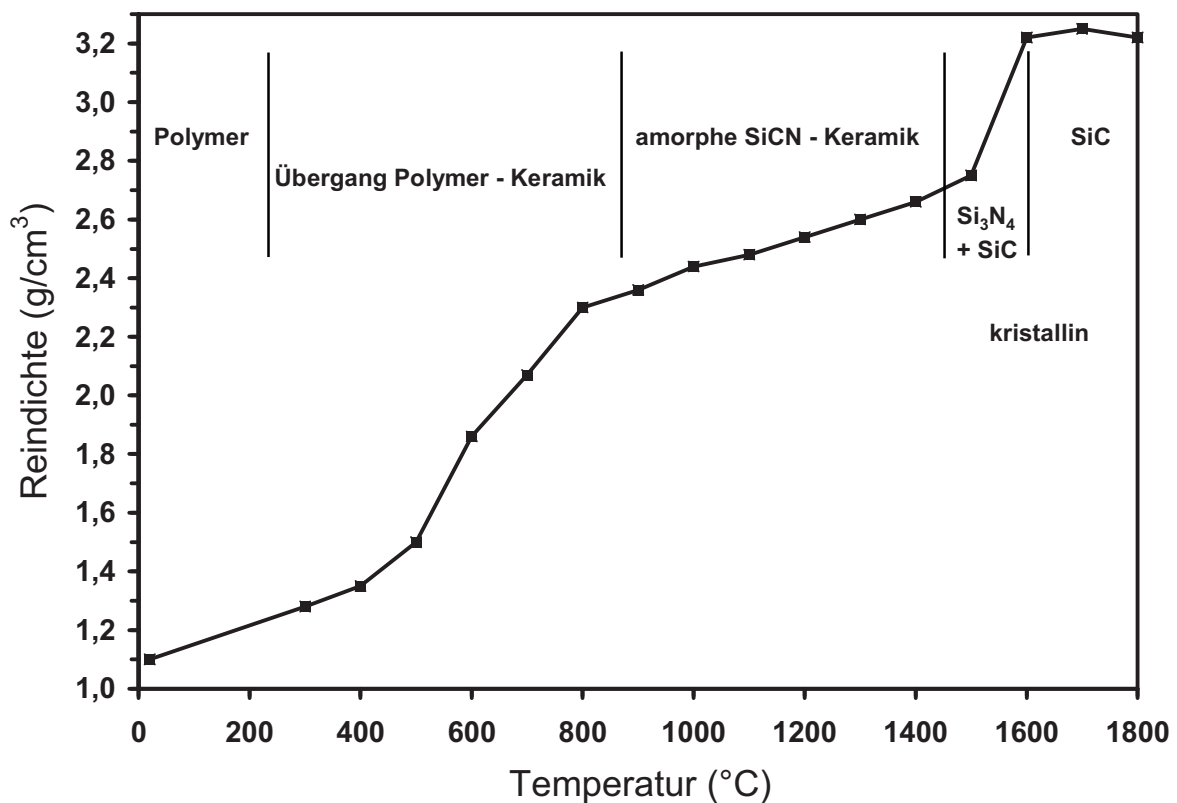


Abb. 3: Charakteristische Änderung der Reindichte für SiCN-Precursoren in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur [12]

## Reaktionen der SiCN-Precursoren unter Luftatmosphäre

SiCN-Precursoren werden häufig unter Inertgasbedingungen verarbeitet, da sie bereits bei Raumtemperatur mit Luftfeuchtigkeit reagieren können. Die so genannte Hydrolyse ist dabei abhängig von der Art und Anzahl der reaktiven Gruppen. Besonders erwähnenswert ist die Reaktion nach Abbildung 4, bei der sich unter Abspaltung von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) Sauerstoff in das Polymernetzwerk einbaut. Die Vernetzung des Polymers ist die Folge.

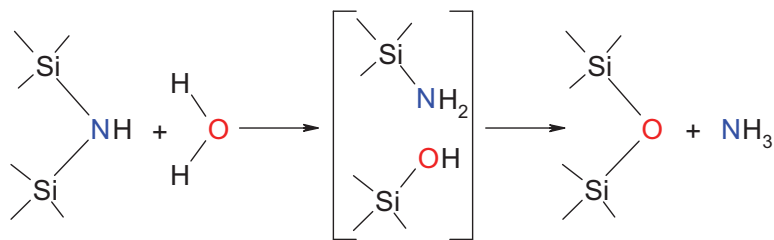
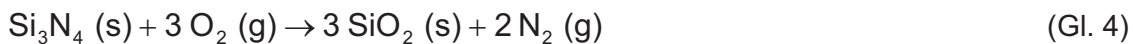


Abb. 4: Vernetzung des ABSE-Precursors durch Reaktion mit Wassermolekülen [31]

Reaktionen mit Luftatmosphäre können aber auch stattfinden, wenn die Precursorkeramik thermisch oxidiert wird. Im Anfangsstadium der Oxidation erfolgt die Reaktion des Luftsauerstoffs mit dem freien Kohlenstoff (Gl. 2), der sich an der Oberfläche der SiCN-Keramik befindet [41]. Dabei entweicht  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ . Allerdings hat die Oxidation der Si-C- und Si-N-Bindungen (Gl. 3 und 4) einen positiven Nebeneffekt: es entsteht dabei eine dichte und passivierende  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht [41,42], welche die Oberfläche der SiCN-Keramik überzieht und diese vor weiterer Oxidation schützen kann.



Durch die  $\text{SiO}_2$ -Bildung können Mikro- (< 2 nm) oder Mesoporen (2 – 50 nm, nach IUPAC), die sich an der Oberfläche befinden, bereits an ihrer Mündung verschlossen werden [41,43]. Das Innere der Precursorkeramik wird so vor der Oxidation geschützt. Bei Makroporen oder Porenkanälen (> 50 nm) im Material wird die Oxidation erst durch die Passivierung der Porenwände gehemmt.

## Anwendungspotential der SiCN-Precursoren

Präkeramische SiCN-Polymere eignen sich hervorragend zur Herstellung von Schutzschichten auf unterschiedlichsten Substratmaterialien wie Kunststoff, Metall, Keramik, Glas oder sogar Baustoffen. Sie können beispielsweise Metalle wie Aluminium, Magnesium, Kupfer, Titan oder Stahl effektiv gegen Oxidation, Korrosion und Verschleiß schützen [3-5,31]. Diese Schichten lassen sich bis zu einer Dicke von etwa 5 µm mit flüssigen Precursoren oder Precursurlösungen durch einfache Beschichtungsverfahren wie Tauchen, Sprühen oder Spincoaten herstellen [44]. Dickere Schichten sind durch den Zusatz inerter oder reaktiver Füllstoffe erreichbar (s. Kapitel 2.6).

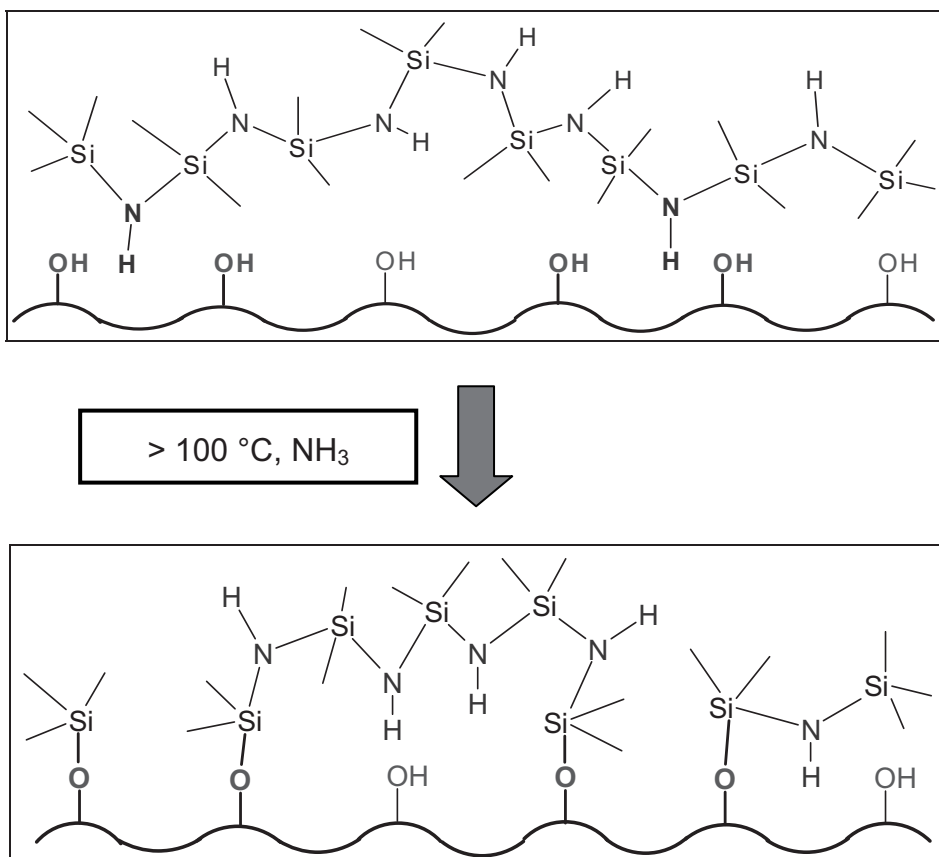


Abb. 5: Entstehung von kovalenten Metall-O-Si-Bindungen zwischen dem ABSE-Precursor und oxidischen Oberflächen

Ein Vorteil der precursorbasierten Schichten ist ihre sehr gute Haftung auf Oberflächen. Analog zur Reaktion mit Luftfeuchtigkeit (Abb. 4) verbindet sich der Precursor auch mit Oberflächenoxidschichten, wie sie sich auf fast allen Substratmaterialien befinden



(s. Abb. 5) [31]. So werden direkte chemische Bindungen zwischen Schicht und Substrat geknüpft.

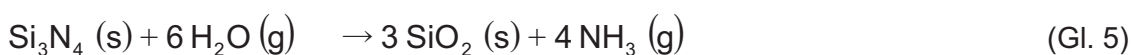
In naher Zukunft könnten auch aus SiCN-Precursoren hergestellte Fasern eine wichtige Bedeutung erlangen und sich zu einer interessanten Alternative für die kommerziell erhältlichen, aber sehr teuren SiC-Fasern (z.B. Hi-Nicalon) entwickeln [6,8,45].

Als weiteres Anwendungsgebiet für präkeramische SiCN-Polymere gewinnt die Herstellung von Verbundwerkstoffen zunehmend an Bedeutung. So werden Precursoren als Matrixwerkstoff für faserverstärkte Verbundwerkstoffe oder zur Fertigung von Nanokompositen eingesetzt (s. Kap. 2.3.2 und 2.3.4). Außerdem können sie bei der Herstellung von Metall-Keramik-Verbunden [46,47] oder zur Verbesserung von Kohlenstoffanoden in Lithium-Ionen-Batterien [48,49] Verwendung finden.

## 2.2 Siliziumnitridwerkstoffe

Siliziumnitrid ist ein keramisches Material mit überwiegend kovalentem Bindungsverhalten [50]. Es ist aus Silizium- und Stickstoffatomen aufgebaut und besitzt eine diamantähnliche Tetraederstruktur [51,52]. Aus dem stöchiometrischen Verhältnis von drei Siliziumatomen zu vier Stickstoffatomen resultiert die chemische Summenformel  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die aneinander gekoppelten Tetraeder können zwei unterschiedliche kristallographische Modifikationen einnehmen: die  $\alpha$ -Phase und die  $\beta$ -Phase. Beide Kristallstrukturen sind hexagonal, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Gitterparameter und der Löslichkeit für Sauerstoff. Während die  $\alpha$ -Phase bis zu 2 Gew.-% Sauerstoff in ihr Kristallgitter einlagert [52], kann die  $\beta$ -Phase keinen Sauerstoff aufnehmen [53].

Unter Luftatmosphäre überzieht sich  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stets mit einer 1 - 2 Monolagen dicken Oxidschicht, deren Zusammensetzung einer Mischung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  entspricht [53]. Die Entstehung der Oxidschicht ist dabei auf die Reaktion von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowohl mit dem Sauerstoff der Luft (Gl. 4) als auch mit der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen (Gl. 5). Obwohl beide Reaktionen bei Raumtemperatur nur sehr langsam ablaufen, ist bedingt durch die Reaktion (Gl. 5) an feinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvern mit hoher spezifischer Oberfläche oftmals ein leichter Ammoniakgeruch feststellbar.



Rechnet man den im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gitter gelösten und den in der Oberflächenoxidschicht befindlichen Sauerstoff zusammen, kommt man für derartige Pulver auf einen Gesamtgehalt von etwa 1 bis 2,5 Gew.-%.

Der stark kovalente Charakter der Bindungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hat eine geringe Eigendiffusion zur Folge. Zudem besitzt reines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Normalbedingungen keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich stattdessen ab einer Temperatur von  $1880\text{ °C}$  und  $1\text{ bar}$  Stickstoffatmosphäre ( $0,1\text{ MPa}$ ) zu Silizium und Stickstoff (Gl. 6).



Die fehlende Schmelzbarkeit und die sehr niedrige Eigendiffusionsrate verhinderten lange die Herstellung von Bauteilen aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Obgleich seit 1859 bekannt, gelang es erst in den 50er Jahren, Formkörper aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch die Nitridierung von metallischem Silizium herzustellen. Wesentlicher Nachteil dieses so genannten reaktionsgebundenen Siliziumnitrids (RBSN) ist seine hohe Porosität und vergleichsweise niedrige Festigkeit ( $300\text{ MPa}$ ). Mit der erstmaligen Herstellung komplett verdichteten Siliziumnitrids durch den Zusatz geringer Anteile von Metalloxiden ( $\text{MgO}$ ) gelang im Jahr 1961 ein entscheidender Durchbruch. Dieses so genannte "Sinteradditiv" bildet zusammen mit dem  $\text{SiO}_2$  aus dem Siliziumnitrid eine Glasphase, welche die Lücken zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristallen auffüllt und diese besser aneinander bindet.

## **Herstellung**

Heutzutage haben sich vor allem vier Verfahren zur Herstellung dichter  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Materialien etabliert: Nach der Formgebung der Pulver (z.B. über axiales oder kaltisostatisches Pressen bzw. Schlickerguss) und dem Entbindern erfolgt die Verdichtung der Formkörper mittels Heißpressen (HPSN), Heiß-Isostatischem Pressen (HIPSN), Gasdrucksintern (GPSN) oder dem drucklosen Sintern (SSN) [51,52].

Beim Heißpressen und Heiß-Isostatischen Pressen wird die Verdichtung des Materials durch Eigendiffusion mittels des von außen aufgebracht, hohen Drucks und ggf. langen Prozesszeiten erzwungen. Bei den beiden Sinterverfahren (SSN und GPSN) ist die komplette Verdichtung des Materials dagegen ausschließlich durch Zusatz von Sinteradditiven und die Bildung einer Flüssigphase möglich.

Das Flüssigphasensintern ist ein mehrstufiger Prozess, der vor allem von der Zusammensetzung des Materials und den Sinterparametern abhängt. Im ersten Schritt reagieren die Sinteradditive mit  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , welches die Oberfläche der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel überzieht. Es bildet sich eine Glasphase, welche die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel benetzt. Kapillarkräfte bewirken Umlagerungsvorgänge der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulverpartikel, die zu einer ersten Teilverdichtung des Materials führen. Oberhalb von  $1400\text{ °C}$  wird dann das  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  thermodynamisch instabil und beginnt sich in der Glasphase zu lösen [51]. So entsteht eine mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  übersättigte Schmelzphase, in der sich in der Folge  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Keime

ausscheiden (homogene Keimbildung). Das gelöste  $\text{Si}_3\text{N}_4$  diffundiert zu den thermodynamisch stabilen  $\beta$ -Keimen und kristallisiert an diesen aus. Der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt in der Schmelzphase sinkt, so dass sich weiteres  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zunächst darin lösen und anschließend ebenfalls an den  $\beta$ -Keimen abscheiden kann. Im Laufe der Zeit wird so das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufgebraucht und stattdessen bilden sich stängelförmige  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalle. Die wirkenden Kapillarkräfte und Diffusionsvorgänge sorgen gleichzeitig für die Verdichtung des Werkstoffes.

### **Mikrostruktur**

Die charakteristische Mikrostruktur für flüssigphasengesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besteht aus  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristallen, einer amorphen Korngrenzphase und der Glasphase. Die stängelförmigen  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalle sind drei-dimensional und statistisch im Material orientiert. Bei Betrachtung eines zweidimensionalen Gefügebildes (Schliff) entsteht daher der Eindruck, das Material hätte eine bimodale Korngrößenverteilung [54]. Diese Stängelkristalle werden von einer dünnen, amorphen Korngrenzphase von etwa 1 nm Dicke [50] voneinander getrennt, während die überschüssige Glasphase die Tripelpunkte zwischen den Stängelkristallen auffüllt [55].

Die sich beim Sintern ausbildende Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Siliziumnitrids und der daraus gefertigten Bauteile. Daher wird stets versucht, durch die Optimierung von Mikrostruktur und Zusammensetzung insbesondere die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der Siliziumnitridkeramik zu verbessern. Eine Möglichkeit besteht darin, das l/d-Verhältnis der Stängelkristalle zu erhöhen. Entsteht ein Riss im  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , so wächst er in der Regel durch die Glasphase und wird an den  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen in andere Richtungen umgelenkt und verzweigt (s. Abb. 6). Damit benötigt der Riss mehr Energie, um sich durch das Material fortzubewegen. Rissablenkung und -verzweigung stellen deshalb energieverzehrende Mechanismen dar, weil sie die zum Bruch der Keramik nötige Energie erhöhen. Je größer das l/d-Verhältnis der Stängelkristalle, desto mehr werden die Risse gezwungen, größere Umwege im Material zurückzulegen. Außerdem kommt es zur Rissüberbrückung [56] und Pullout [51,57] (Beschreibung s. Kap. 2.3.2) von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen, wodurch weitere Energie absorbiert wird.

Damit die  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalle in ihrer typischen stängelförmigen Art wachsen können, sind Ausgangspulver mit definierter Zusammensetzung nötig. Typische Siliziumnitridpulver bestehen sowohl aus  $\alpha$ - als auch aus  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln. Das Mengenverhältnis zwischen beiden Partikelsorten bezeichnet man als  $\alpha/\beta$ -Verhältnis. Sind zu viele  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel im Ausgangspulver enthalten, so kommt es beim Flüssigphasensintern nicht zur homogenen Keimbildung. Stattdessen wachsen die vorhandenen  $\beta$ -Partikel (heterogene Keimbildung)

zu riesigen Kristallen an (überkritisches Kornwachstum) [54], die sich in ihrem Längenwachstum gegenseitig sterisch behindern. Das  $\alpha/\beta$ -Verhältnis im Ausgangspulver sollte also sehr hoch sein (85/15 [57] bis 95/5 [58]). Eine leichte Verbesserung des Stängelwachstums lässt sich allerdings erreichen, indem man dem  $\alpha$ -reichen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver geringe Mengen feiner, nadelartiger  $\beta$ -Kristalle zusetzt (ca. 2,5 Gew.-%, [58]). Durch die so genannte Kristallimpfung wachsen während des Sinterns bevorzugt die vorhandenen  $\beta$ -Keime zu großen, whiskerartigen Stängelkristallen mit hohem  $l/d$ -Verhältnis.

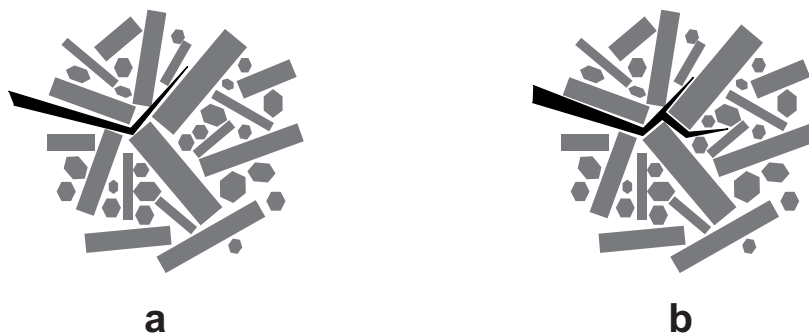


Abb. 6: Energieverzehrende Mechanismen: a) Rissumlenkung und b) Rissverzweigung

Eine zweite Möglichkeit, die Eigenschaften von Siliziumnitridkeramiken zu optimieren, liegt in der geschickten Wahl der Sinteradditive. Da Risse im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der Regel durch die Korngrenzphase wachsen, beeinflussen Zusammensetzung und Menge der Glasphase die Rissausbreitung. Eine Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit und -kriechbeständigkeit ist vor allem durch den Einsatz von refraktären Additiven wie Seltenerdmetalloxiden möglich (wie  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), die eine Glasphase mit einem höheren Erweichungspunkt bilden als die ursprünglich verwendeten Additive ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [59]. Zudem muss beachtet werden, dass Seltenerdmetalloxide wegen ihres hohen Schmelzpunktes auch das Sintern des Siliziumnitrids über die Flüssigphase zu höheren Temperaturen verschieben. Um eine komplette Verdichtung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erzielen, müssen deshalb entweder höhere Prozesstemperaturen und -drücke oder aber Mischungen aus unterschiedlichen Additiven eingesetzt werden [60]. So haben mittlerweile vor allem Additivkombinationen aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine weite Verbreitung gefunden.

Bei geschickter Auswahl der Sinteradditive kann eine Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften auch durch die Kristallisation der Glasphase erfolgen [61]. In der Regel ist dafür eine thermische Auslagerung bei ca. 1000 °C im Anschluss an das Sintern

nötig, um die Keimbildung und das Kristallwachstum in der Glasphase zu initiieren [61-63]. Die ca. 1 nm dicken Korngrenzen zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen bleiben aufgrund von Bindungseffekten jedoch stets amorph [50,55].

## Eigenschaften

$\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken zeichnen sich durch die Kombination einer Vielzahl von vorteilhaften Eigenschaften aus. Eine Übersicht zu den wichtigsten Kennwerten liefert Tabelle 2.

Tab. 2: Charakteristische Eigenschaftswerte von dichten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffen

Dichte (reines $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) ( $\text{g/cm}^3$ )	3,2	[51]
E-Modul (GPa)	300 - 330	[51]
Biegefestigkeit (MPa) RT	470 -1100	[52,60,63]
Biegefestigkeit (MPa) 1400 °C	500 - 720	[52,64]
Härte ( $\text{MNm}^{-2}$ )	1600 - 2200	[51]
Risszähigkeit ( $\text{MPam}^{1/2}$ )	4,6 - 11	[55,56]
therm. Leitfähigkeit (W/mK)	15 - 50	[51]
elektr. Widerstand ( $\Omega\text{cm}$ )	$\sim 10^{13}$	[51]
Thermoschock $\Delta T_c$ (°C)	650	[65]
thermische Ausdehnung ( $10^{-6}/\text{K}$ )	2,9 - 3,6	[51]
Kriechrate ( $\text{s}^{-1}$ ) 1400 °C (4-Punkt-Biegung, 100 MPa)	$2 \times 10^{-7}$	[66]

Besonders interessant ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vor allem wegen seiner mechanischen Eigenschaften. Neben  $\text{ZrO}_2$  besitzt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  die höchsten Raumtemperatur-Festigkeits- und –Risszähigkeitswerte aller technischen keramischen Werkstoffe. Verantwortlich dafür ist die stängelartige Mikrostruktur mit den darin auftretenden, energieverzehrenden bzw. bruchhemmenden Mechanismen. Diese bewirken zudem die guten Hochtemperatureigenschaften von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken. Neben einer Festigkeit von bis zu 720 MPa bei 1400 °C ist vor allem die hohe Kriechbeständigkeit hervorzuheben. Besonders niedrige Kriechraten können dabei hauptsächlich durch die Optimierung der Korngrenzphase (s.o.) erreicht werden.

Des Weiteren erweist sich die geringe thermische Ausdehnung und die gute Beständigkeit gegenüber Oxidation und Korrosion [64,67] beim Einsatz bei hohen Temperaturen als vorteilhaft. Besonders erwähnenswert ist hierbei die hohe Beständigkeit des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber starken Säuren (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) [68-72], Laugen [68] oder flüssigen Metallschmelzen (z.B. Aluminium) [73-76].

## Anwendungen

Das breite Spektrum an guten mechanischen, thermischen, thermomechanischen und chemischen Materialeigenschaften macht  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe interessant für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen. Eine der Triebkräfte für die Entwicklung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts war die Aussicht, durch den Einsatz von keramischen Komponenten in Gasturbinen deren Energieeffizienz deutlich erhöhen zu können. Und auch die Automobilindustrie erwog den Einsatz keramischer Bauteile in Benzin- und Dieselmotoren. Gerade von Siliziumnitrid mit seinen Hochtemperatureigenschaften, der niedrigen Dichte und des positiven tribologischen Verhaltens erhoffte man sich ein hohes Anwendungspotential [52]. Aus diesem Grund kam es zur Entwicklung unterschiedlichster Bauteile aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wie Verbrennungskammern, Turbinenschaufeln, Nocken oder Einspritzventilen [77].

Trotz vieler großer Entwicklungsprogramme in Europa, den Vereinigten Staaten und in Japan ist es jedoch nicht zu einem Einsatz von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken in Gasturbinen und Motoren gekommen. Vor allem die hohen Herstellungskosten, Probleme hinsichtlich der Massenfertigung von Bauteilen und Bedenken bezüglich ihrer Langzeitzuverlässigkeit verhindern die Verwendung von keramischen Komponenten in vielen Anwendungsbereichen. Geblieben sind aber eine Reihe von Bauteilen mit ausgezeichneten Eigenschaften, welche mit großem Erfolg in Nischenbereichen Anwendung finden. So nutzt man in der Kraftwerks-, Energie- und der chemischen Verfahrenstechnik die guten Hochtemperatureigenschaften und die hohe Korrosionsbeständigkeit der Keramik und setzt aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefertigte Dichtringe, Kolbenringe und Wärmetauscher ein. Zudem prädestinieren die Festigkeit und Steifigkeit, die Abriebbeständigkeit und die guten Reibkennwerte das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  für den Einsatz in Gleit- und Kugellagern oder als Rotoren in Turboladern [52,77-79]. Diese Komponenten ermöglichen dank ihrer niedrigen Dichte höchste Umdrehungszahlen und den Einsatz in korrosiven Medien.

Für die Luft- und Raumfahrt sind vor allem die gute Hochtemperaturbeständigkeit und -festigkeit, die Steifigkeit, die geringe Dichte sowie die niedrige thermische Ausdehnung von Strukturbauteilen aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vorteilhaft. Aktuell werden beispielsweise Gehäuse für Aufklärungskameras aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefertigt. Der niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient minimiert Verschiebungen im hochpräzisen, optischen Linsensystem trotz häufig auftretender Temperaturschwankungen. Somit können die Auflösung und die Abbildungsgenauigkeit der Kamera deutlich erhöht werden [80,81].

Siliziumnitrid wird auch immer häufiger in der Metallindustrie genutzt. So werden seit einiger Zeit für die Metallumformung Walzwerkzeuge und Ziehringe aus Siliziumnitrid verwendet, da diese gegenüber den bisher eingesetzten Stahl- oder Hartmetallwalzen

eine deutlich höhere Standzeit besitzen, die Walzzykluszeit verkürzen und am gewalzten Metall zudem die Kaltverfestigung begünstigen [81]. In der Aluminiumgießereitechnik spricht eine Erhöhung der Standzeit um den Faktor 20 gegenüber Stahlbauteilen eindeutig für den Einsatz von Siliziumnitrid als Werkstoff für Steigrohre, Schmelzrinnen und Schutzrohre (für Pyrometer oder Tauchheizelemente) [80].

Die gute Abriebbeständigkeit ermöglicht zudem den Einsatz von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  für Schneidwerkstoffe zur Bearbeitung schwer zerspanbarer Materialien wie Grauguss, Nickel-Basis-Superlegierungen und rostfreier, austenitischer Stähle [82].

Sputtertargets aus Siliziumnitrid werden dazu genutzt, harte und abriebbeständige Schichten auf andere Werkstoffe aufzubringen. Aber auch in der Elektronik wird Siliziumnitrid eingesetzt: Zum einen als elektrisch isolierende und gleichzeitig thermisch gut leitende Schichten, zum anderen als Trägerplatten für die mechanische Bearbeitung und das Ätzen von Silizium-Wafern, welche selbst die höchsten Anforderungen hinsichtlich chemischer Reinheit, Korrosionsbeständigkeit, Oberflächengüte und Ebenheit erfüllen [81].

Da die stängelförmigen  $\beta$ -Kristalle ein schadenstolerantes Verhalten bewirken, werden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe auch oft als in-situ-Verbundwerkstoffe bezeichnet. Dennoch eröffnet sich die Möglichkeit, durch definiertes Einbringen einer Fremdphase in das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gefüge die Eigenschaften der Keramik, wie beispielsweise die Risszähigkeit, die Hochtemperaturfestigkeit und die Kriechbeständigkeit, weiter zu verbessern.

## 2.3 Keramische Verbundwerkstoffe

Trotz ihrer zum Teil günstigen Eigenschaften (Hochtemperatur-, Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, Härte, Druckfestigkeit) haben monolithische Keramiken im Vergleich zu den Kunststoffen und Metallen nur wenig Anwendung gefunden. Ein wesentlicher Grund neben der oft teureren und aufwändigeren Herstellung sind vor allem einige nachteilige Eigenschaften dieser Werkstoffklasse. Insbesondere wegen der hohen Sprödigkeit, dem unterkritischen Risswachstum und der starken Streuung bei den Festigkeitswerten sehen viele Konstrukteure von dem Einsatz keramischer Werkstoffe ab, auch wenn diese im Hinblick auf das Anforderungsprofil eine optimale Lösung darstellen würden [83].

So entstand die Motivation, durch das Einbringen einer Füll-, Verstärkungs-, oder Funktionskomponente in die monolithische Keramik die vorteilhaften Eigenschaften weiter zu verbessern, nachteilige Eigenschaften zu reduzieren oder sogar ganz neue

Eigenschaften im Material zu generieren. Die daraus resultierenden Materialien werden als keramische Verbundwerkstoffe bezeichnet.

In den meisten Fällen erfolgt die Entwicklung und Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe, um je nach Anforderungsprofil die mechanischen Eigenschaften, die Schadenstoleranz oder die Hochtemperatureigenschaften gegenüber der monolithischen Keramik zu verbessern. Keramische Verbundwerkstoffe eignen sich aber auch zur Herstellung von Funktionsbauteilen, beispielsweise für die Energietechnik, Elektronik oder Sensorik. Durch das Einbringen eines elektrisch leitfähigen, interpenetrierenden Netzwerkes (z.B. aus Metall, TiN oder ZrB<sub>2</sub>) [84-87] in die isolierende Matrix können beispielsweise elektrisch leitfähige Keramiken hergestellt werden, die zudem mechanisch, tribologisch und thermisch hoch beanspruchbar sind.

Als Matrixwerkstoff können sowohl oxidische (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mullit, ZrO<sub>2</sub>) als auch nicht-oxidische Keramiken (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C) bzw. Glas oder Glaskeramik Verwendung finden. Je nach Anforderungsprofil werden Schichten, Langfasern, Kurzfasern, Whisker, Platelets, Partikel oder Metalleinlagerungen in die Matrix eingebracht. Entsprechend kann man keramische Verbundwerkstoffe in vier Hauptgruppen untergliedern: die Schichtverbunde, die langfaserverstärkten Verbundwerkstoffe, die teilchenverstärkten Verbundwerkstoffe und die Nanokomposite [83].

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über den Stand der Technik und die spezifischen Eigenschaften der keramischen Verbundwerkstoffe. Da in dieser Arbeit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken mit feinkristallinen SiC-Ausscheidungen hergestellt und untersucht werden, wird dabei besonders auf die teilchenverstärkten Verbundwerkstoffe und Nanokomposite eingegangen.

### 2.3.1 Schichtverbundwerkstoffe

Ein Ansatz zur Herstellung schadenstoleranter, keramischer Werkstoffe ist die schichtweise Anordnung unterschiedlicher keramischer Phasen. Die Herstellung dieser so genannten keramischen Schichtverbundwerkstoffe erfolgt in der Regel durch das Laminieren dünner, schlicker- oder foliengegossener Schichten [88-92], die anschließend gesintert oder heißgepresst werden. Einige Schichten stehen unter Zugspannungen, andere unter Druckspannungen. Treten nun Risse senkrecht zur Anordnung der Schichten auf, so werden diese durch die Eigenspannungen an den Grenzflächen in die unter Druckspannung stehenden Schichten umgelenkt [88,89]. Die Wegstrecke, die ein Riss bis zum endgültigen Bruch zurücklegen muss, steigt damit deutlich an. Der gleiche Effekt tritt



auch an Schichtverbunden auf, die aus dünnen Schichten mit geringer Festigkeit und steifen Sperrschichten bestehen [91-93].

### 2.3.2 Langfaserverstärkte Verbundwerkstoffe

Eine weitere Möglichkeit, die Schadenstoleranz keramischer Werkstoffe zu erhöhen, bietet die Verstärkung mit Langfasern. Der gegenüber den monolithischen Keramiken verbesserte Risswiderstand der Faserverbundkeramiken beruht auf mehreren energieverzehrenden Mechanismen (Abb. 7): Dabei kommt es neben den bereits genannten Effekten Rissumlenkung und -verzweigung (Abb. 6) zusätzlich zur Überbrückung von Rissen (Load Transfer) [94] durch die Fasern in der Matrix. Wesentlich ist dabei, dass durch das ebenfalls energieaufbrauchende Ablösen der Fasern von der Matrix (Debonding) ein Faserbruch verhindert wird. Für den Fall, dass die Anbindung zwischen Faser und Matrix zu stark ist, kann sie durch das Aufbringen einer Beschichtung auf die Faser reduziert werden [95,96]. Brechen die Fasern schließlich doch, sorgen Reibungseffekte beim Herausziehen der Faser aus der Matrix (Pullout) für eine zusätzliche Energiedissipation.

Folge dieser Effekte ist eine Verbesserung von Schadenstoleranz, Thermoschockbeständigkeit, Schlagfestigkeit und das Auftreten eines für Keramiken untypischen, quasiplastischen Dehnungsverhaltens (bis zu 1 % Bruchdehnung [95]).

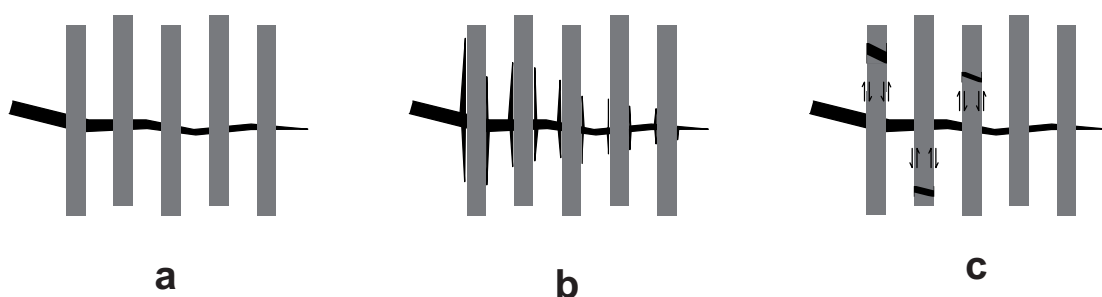


Abb. 7: *Energieverzehrende Mechanismen in faserverstärkten Verbundwerkstoffen:*  
a) Rissüberbrückung, b) Debonding, c) Pullout

Anwendungstechnische Bedeutung haben bisher vor allem nichtoxidische Faserverbundwerkstoffe erlangt [97]. Deren Herstellung erfolgt prinzipiell durch die Imprägnierung eines

porösen Fasergeleges, welches meist aus Kohlenstoff- oder SiC-Longfasern aufgebaut wurde. Die Imprägnierung erreicht man üblicherweise durch Infiltrationsprozesse wie dem CVI-Verfahren [98], der Flüssigsilizierung (LSI) [95] oder dem PIP-Prozess [28].

### 2.3.3 Teilchenverstärkte Verbundwerkstoffe

Das Gefüge und die Eigenschaften oxidischer (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) oder nichtoxidischer Keramiken (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) können auch durch das Einbringen von Verstärkungsteilchen mit hoher Härte und hohem E-Modul verbessert werden. Eingesetzt werden dafür meist Partikel [16,29,99-101], Kurzfasern, Whisker [17,65,96,99,102-107] oder Platelets [100,108], die zusammen mit den Additiven dem keramischen Ausgangspulver zugesetzt werden. Die Herstellung der Bauteile kann danach über die etablierten Verfahren der klassischen Pulverkeramik erfolgen.

Die Eigenschaften der resultierenden Teilchenverbunde hängen von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren ab: vom Herstellungsprozess, den eingebrachten Teilchen, dem Matrixwerkstoff bis hin zu den Sinteradditiven. Obwohl es schwer ist, die einzelnen Werkstoffe miteinander zu vergleichen, wird in diesem Kapitel versucht, die wesentlichen Eigenschaften der teilchenverstärkten Verbundwerkstoffe zusammenzufassen. Da diese Arbeit die Entwicklung und Charakterisierung von  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Keramiken behandelt, wird besonders auf die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen dieses Stoffsystems (s. Tab. 3) eingegangen.

Tab. 3: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Teilchenverstärkung am Beispiel von monolithischem und SiC-whiskerverstärktem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [65]

	$\text{Si}_3\text{N}_4$ -Matrix	$\text{Si}_3\text{N}_4$ + 20 % SiC-Whisker	Änderung (%)
<b>Härte (HV)</b>	<b>1570</b>	<b>1700</b>	<b>+ 8</b>
<b>E-Modul (GPa)</b>	<b>310</b>	<b>332</b>	<b>+ 7</b>
<b>Biegefestigkeit (MPa)</b>	<b>1010</b>	<b>920</b>	<b>- 9</b>
<b>Risszähigkeit (<math>\text{MPam}^{1/2}</math>)</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>+ 17</b>
<b>therm. Leitfähigkeit (W/mK)</b>	<b>26</b>	<b>40</b>	<b>+ 53</b>
<b>Thermoschock (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>650</b>	<b>1050</b>	<b>+ 62</b>

Ein wesentlicher Vorteil teilchenverstärkter Verbundwerkstoffe ist die gegenüber der monolithischen Keramik erhöhte Schadenstoleranz. So berichten die meisten Literaturquellen, dass sich die Risszähigkeit von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um typischerweise 15 - 50 % erhöhen lässt,

wenn man 10 bis 20 Volumenprozent SiC-Verstärkungsteilchen in die Matrix einbringt. Durch die höhere thermische Leitfähigkeit von SiC gegenüber der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Matrix steigt zudem auch die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes an [16]. Thermische Spannungen können durch die verbesserte Abführung von Wärme reduziert werden, so dass auch die Thermoschockbeständigkeit ansteigt [65].

Die erhöhte Schadenstoleranz hat jedoch in der Regel niedrigere Festigkeitswerte bei Raumtemperatur zur Folge. Bei hohen Temperaturen zeigen die Verbundwerkstoffe jedoch deutlich bessere Eigenschaften: Während in monolithischen Keramiken die Festigkeiten mit zunehmender Temperatur kontinuierlich absinken, bleiben die Werte in teilchenverstärkten Verbundkeramiken annähernd konstant. So gelang es beispielsweise Lange [16], durch das Einbringen von SiC-Partikeln die 4-Punkt-Biegefestigkeit von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei hohen Temperaturen (1400 °C) zu verdoppeln. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die eingebrachte Fremdphase Kornwachstums- und Kriechprozesse im Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hemmt, welche normalerweise die Hochtemperatureigenschaften der Keramik herabsetzen.

Auch bei den teilchenverstärkten Verbundwerkstoffen ist die Erhöhung der Schadenstoleranz auf energieverzehrende Mechanismen im Material zurückzuführen. An den Teilchen kommt es zur Ablenkung oder Verzweigung von Rissen (s. Kap. 2.2, Abb. 6), in manchen Fällen auch zur Bildung von Mikrorissen vor der eigentlichen Riss Spitze [102]. Da die Amplitude der Rissablenkung und somit die zum Bruch nötige Energie erhöht wird, wenn die Teilchen größer als die Matrixkörner sind, erhöht sich die Wirksamkeit dieser Mechanismen mit zunehmender Teilchengröße [16].

Bei Werkstoffen, die mit Whiskern oder Kurzfasern verstärkt wurden, können die für Fasern typischen Verstärkungseffekte wie Rissüberbrückung, Debonding und Pullout (s. Kap. 2.3.2, Abb. 7) die Risszähigkeit des Werkstoffes zusätzlich erhöhen. Bedingt durch die geringe Länge und das niedrigere l/d-Verhältnis im Vergleich zu den Langfasern sind diese Effekte bei den whisker- oder kurzfaserverstärkten Werkstoffen jedoch nicht so stark ausgeprägt. Hier spielt zudem die Ausrichtung der Fasern eine bedeutende Rolle: Die höchste Energieabsorption erreicht man an Whiskern oder Kurzfasern, die parallel zur Belastungsrichtung orientiert sind. Je nach Anwendungsprofil kann es unter Umständen sinnvoll sein, Verbundwerkstoffe mit anisotropem Gefüge mittels Heißpressen [99,103,104] oder thermoplastischer Formgebung (z.B. Extrusion [105], s. Kap. 2.5) herzustellen. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass sowohl die Festigkeit als auch die Schadenstoleranz des Werkstoffes senkrecht zur Whisker- bzw. Faserorientierung in der Regel deutlich niedriger sind.

Eine wesentliche Bedingung für die Wirksamkeit der beschriebenen Verstärkungsmechanismen ist auch hier eine moderate Anbindung der Verstärkungsteilchen an die

umgebende Matrix. In Matrices aus Siliziumnitrid ist eine günstige Grenzfläche meist dadurch gegeben, dass die amorphe Glasphase nicht nur die einzelnen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner, sondern auch die Verstärkungsteilchen umhüllt. In anderen Matrixwerkstoffen muss die Grenzfläche ggf. durch eine Beschichtung angepasst werden [96].

Bei den Teilchenverbunden müssen außerdem weitere Effekte berücksichtigt werden, die einen starken Einfluss auf die Eigenschaften besitzen: Während des Sinterns hemmen die eingebrachten Verstärkungsteilchen das Kornwachstum der Matrix, so dass ein sehr feines Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung entsteht. Negative Effekte wie überkritisches Kornwachstum (Kap. 2.2) können so unterbunden werden. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist deshalb teilweise auf das Absinken der kritischen Defektgröße [29] zurückzuführen.

Die Verzögerung des Kornwachstums kann aber auch Nachteile mit sich bringen. So berichtet Buljan [99], dass  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristalle durch die Verstärkungsteilchen an ihrem Längenwachstum gehindert werden. Da die Verstärkungsteilchen selbst jedoch häufig ein niedrigeres  $l/d$ -Verhältnis besitzen, wirken sie sich sogar nachteilig auf Festigkeit und Risszähigkeit aus. Zusätzlich verlangsamt sich auch die Verdichtung der Formkörper [100]. Viele Autoren berichten von einer erhöhten Restporosität im Material, welche mit der Menge der Verstärkungsteilchen ansteigt und die mechanischen Eigenschaften herabsetzt [16,17,102]. Bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Matrices wird außerdem die Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  während des Sinterns verzögert [107]. Einer daraus resultierenden Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften kann nur entgegengewirkt werden, indem man die Prozessparameter beim Sintern bzw. Heißpressen (Druck, Temperatur oder Haltezeit) erhöht.

In den 1950er Jahren wurden die so genannten Glaskeramiken entwickelt, welche durch Keimbildung und Kristallisation mikro- oder gar nanoskaliger Kristallite im Glas hergestellt werden [109]. Diese in-situ erzeugten, teilkristallinen Teilchenverbunde zeichnen sich vor allem durch ihre geringe Wärmeausdehnung aus. Im Alltag kennt man derartige Materialien z.B. unter dem Markennamen Ceran<sup>®</sup> oder Zerodur<sup>®</sup> (Fa. Schott), welche z.B. für Glaskeramik-Kochfelder oder Teleskop-Spiegelträger eingesetzt werden [110]. Da vermutet wurde, dass durch ein noch feineres Gefüge in den kristallinen Teilchenverbunden auch höhere Festigkeitswerte bei Raumtemperatur erreicht werden könnten, entstand die Motivation, durch das Einbringen feiner Nanopartikel die vorteilhaften Eigenschaften der Teilchenverbunde weiter zu verbessern.

### 2.3.4 Nanoverbundwerkstoffe

Die Nanoverbundwerkstoffe stellen einen Sonderfall der partikelverstärkten Verbundwerkstoffe dar, werden aber aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften meist als eigenständige Verbundwerkstoffklasse geführt. Gemäß der Bedeutung der Vorsilbe „Nano“ (vom griechischen Wort „Nanos“ = Zwerg) beschreibt diese Bezeichnung mehrphasige Werkstoffe, die mindestens eine nanoskalige Komponente ( $< 100$  nm) enthalten [19]. Das Ziel dieser Werkstoffklasse ist die gleichzeitige Erhöhung von Festigkeit, Risszähigkeit und den Hochtemperatureigenschaften, was bei den teilchenverstärkten Verbunden in der Regel nicht gelingt.

Da zur Herstellung von kristallinen Nanokompositen feine und hochreine Ausgangspulver benötigt werden, die lange Zeit nicht verfügbar waren, gelang es erst Ende der 80er Jahre Niihara, entsprechende Werkstoffe herzustellen [111]. Niihara entwickelte außerdem ein Konzept für das mikrostrukturelle Design von Nanoverbundwerkstoffen [18], welches die Unterteilung der Verbunde in vier verschiedene Gefügestrukturen vorsieht (Abb. 8).

Die Gefügestrukturen a) bis c) bestehen aus mikroskaligen Primärkörnern, in deren Inneren (a), an deren Korngrenzen (b) oder in beiden gleichzeitig (c) sich feine, nanoskalige Ausscheidungen befinden, welche die besonderen Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe hervorrufen. Dementsprechend werden diese Verbundtypen häufig als Mikro/Nano-Komposite bezeichnet [66,112-115]. Bei der vierten Gefügestrukturvariante (Typ d) sind alle im Werkstoff enthaltenen Phasen nanoskalig, so wie es Roy in der ersten Definition für Nanokomposite [116] postulierte. Entsprechend nennt man diese Werkstoffe auch Nano/Nano-Komposite.

Die meisten Arbeiten beschäftigten sich bisher mit der Herstellung von nano-SiC-verstärkten Materialien mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [18,20,39,66,111-130],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18,131-134] oder Mullit [134] als Matrixphase. Berichtet wird aber auch von Verbundwerkstoffen vieler anderer Stoffsysteme [19], wie etwa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  [135] oder  $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$  [136]. Da in dieser Arbeit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken mit feinkristallinen SiC-Ausscheidungen hergestellt und untersucht werden, wird im Folgenden ausschließlich auf die Verbundwerkstoffe des  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Systems eingegangen.

Die ersten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanokomposite wurden aus amorphen SiCN-Pulvern hergestellt, welche durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) siliziumorganischer Verbindungen [18,39,111,137] gewonnen wurden. Berichtet wird aber auch von der Herstellung amorpher Pulver aus reaktiven Gasen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) mittels Plasma-CVD [138], SHS [37] oder Lasersynthese [117]. Alle diese Verfahren liefern hochwertige und feine SiCN-Nanopulver, die allerdings wegen des hohen apparativen Aufwands, niedriger Ausbeuten und Prozessgeschwindigkeiten teuer sind.

Ein anderes Herstellungsverfahren für SiCN-Pulver bietet die Precursortechnologie [20,118-121]. Dabei werden die Precursoren zunächst bei etwa 1000 °C pyrolysiert und anschließend zu einem feinen Pulver aufgemahlen. Diese Herstellungsmethode ist jedoch ebenfalls kostenintensiv, da viele Prozessschritte (Precursorsynthese und -aufbereitung, Pyrolyse, Mahlen und Sieben des Pulvers) nötig sind.

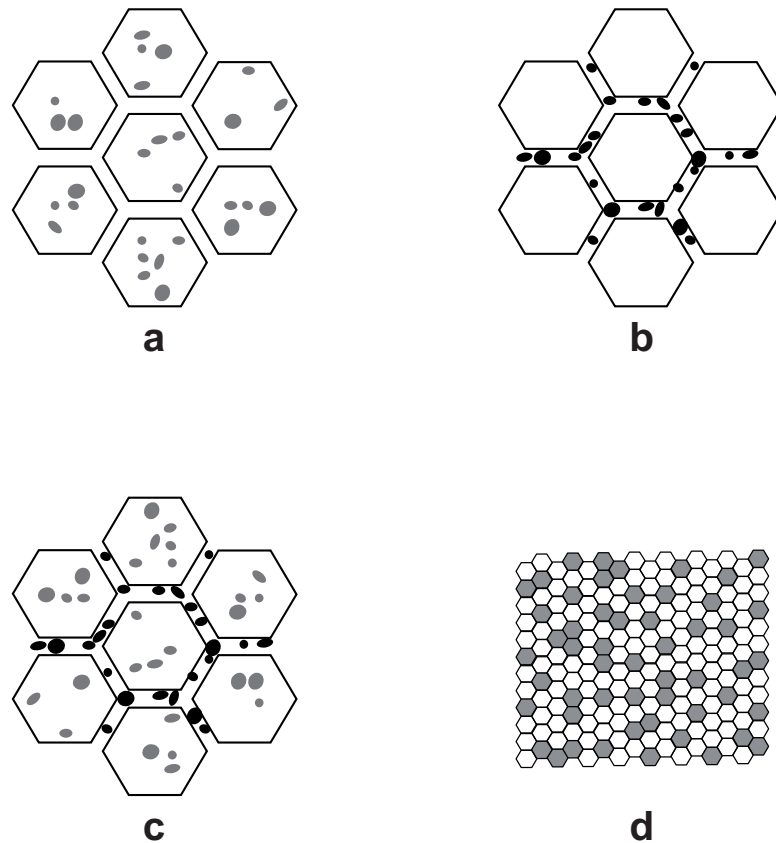


Abb. 8: Klassifikation keramischer Nanokomposite nach Niihara [18]: a) Intra-, b) Inter-, c) Intra/Inter- und d) Nano/Nano-Komposite

Bei allen hier beschriebenen Verfahren kann über die Zusammensetzung der Gasatmosphäre bei der Pulversynthese bzw. Precursorpyrolyse (z.B.  $\text{NH}_3$ -Gehalt) der Kohlenstoffgehalt des SiCN-Pulvers eingestellt werden [20,111,118-121]. Wird das amorphe SiCN-Pulver anschließend mit Sinteradditiven versetzt und anschließend gesintert bzw. heißgepresst, so bestimmt der Kohlenstoffgehalt des Pulvers den Anteil an SiC, welches im  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanokomposit gebildet wird.

Der größte Unterschied der Nanoverbundwerkstoffe gegenüber den herkömmlichen Teilchenverbunden ist ihre deutlich feinere Gefügestruktur. Werden amorphe SiCN-Pulver verwendet, so müssen diese zu Beginn des Sinterprozesses zunächst zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC kristallisieren. Das Kornwachstum wird verzögert und zu höheren Sintertemperaturen verschoben. Zudem wirken die feinen, gleichmäßig in der übersättigten Schmelze verteilten SiC-Kristallite als heterogene Keimbildner für das  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [18,111,112,125]. Die Anzahl der  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Keime steigt deshalb an. Diese wachsen dann zu einem feinen und nadelartigen Gefüge mit enger Korngrößenverteilung [126,139]. So kann überkritisches Kornwachstum (s. Kap. 2.2) effektiv verhindert werden [19,124]. Aufgrund der homogenen Verteilung der Elemente Si, N und C im amorphen Pulver entsteht dabei ein sehr homogenes Gefüge. Die Defektgröße im Material sinkt deshalb deutlich [19,111,139], was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften auswirkt [111,119].

Enthält das amorphe SiCN-Pulver zudem freien Kohlenstoff, können weitere Nano-SiC-Ausscheidungen im Material entstehen. Der freie Kohlenstoff kann dann gemäß der Gleichung 24 (s. Kap. 4.4.3) mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Glasphasenschmelze zu SiC reagieren [20,66,113,114,119].

Ein Teil der im Nanoverbundwerkstoff gebildeten SiC-Kristallite sammelt sich während des Sintervorgangs an den Korngrenzen (Inter-SiC), während der andere Teil von den wachsenden  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen eingeschlossen wird (Intra-SiC). Betrachtet man die Mikrostruktur genauer, fällt auf, dass vor allem die großen SiC-Kristalle an den Korngrenzen zurückbleiben, die kleinen dagegen häufiger von den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen umwachsen werden [127,139]. Manche dieser Intra-SiC-Kristallite sind zudem direkt an das umgebende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Korn gebunden, andere dagegen über eine dünne Zwischenschicht aus Glasphase. Die Ursache für diese Besonderheiten der Gefügeentwicklung sind bisher noch nicht eindeutig geklärt. Es gibt lediglich unterschiedliche Modellvorstellungen für die dabei stattfindenden Prozesse [66,113,114,128,139].

Fest steht aber, dass sich bei niedrigem SiC-Gehalt (bis 20 %) Verbundwerkstoffe mit dem Mikro/Nano-Gefüge ausbilden, wobei sich stets sowohl intra- als auch interkristalline SiC-Ausscheidungen im Material bilden (Abb. 8, Typ c). Die beiden Gefügemodelle Typ a und b (Abb. 8) treten bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC-Werkstoffen offensichtlich nicht auf. Bei höheren SiC-Gehalten wird dann das Wachstum der  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Kristalle so weit behindert, dass Materialien mit Nano/Nano-Gefügestruktur (Typ d) entstehen. Dabei kann jedoch auch die  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Umwandlung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [118,125], das Wachstum der Stängelkristalle [115] und das Sintern zu vollständiger Dichte [19,125] behindert werden, so dass unter Umständen die Risszähigkeit und die Festigkeit des Werkstoffes absinken. Eine Anpassung der Prozessparameter oder die Reduzierung des SiC-Gehaltes im Material kann nötig werden.

Als Mitte der 1990er Jahre auch nanoskalige, kristalline Keramikpulver (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verfügbar wurden, entstand eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanokompositen. Diese kristallinen Pulver sind kostengünstiger als die amorphen  $\text{SiCN}$ -Pulver und lassen sich als Pulvermischungen zu Nanoverbunden verarbeiten [120,121,125,129,130]. Die Entwicklung der Mikrostruktur während des Sinterns verläuft zwar ähnlich, jedoch entsteht durch stärkeres Kornwachstum ein deutlich gröberes Gefüge. Die Neigung kristalliner Nanopulver zur Agglomeration führt zusätzlich auch zu inhomogenen Pulvermischungen [19]. Es entstehen so Werkstoffe mit Defekten und ungleichmäßigerer Mikrostruktur, die in der Regel auch schlechtere mechanische Eigenschaften besitzen. Einen Kompromiss zwischen Eigenschaften und Herstellungskosten [20] bietet die Kombination von kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Nanopulver und amorphem  $\text{SiCN}$ -Pulver. Das  $\text{SiCN}$  wirkt als heterogener Keimbildner, hemmt das Kornwachstum und erzeugt die gewünschten  $\text{SiC}$ -Nanoausscheidungen im Verbund [66,113,115,121,124,127]. Gegenüber der Herstellung mittels kristalliner Pulvermischungen kann so die durchschnittliche Kristallitgröße von ca. 200 nm auf 30 nm gesenkt werden [124]. Sie liegt damit im gleichen Größenbereich wie bei den Nanoverbunden, die aus den reinen, amorphen  $\text{SiCN}$ -Pulvern hergestellt wurden.

Die unterschiedlichen Ausgangsstoffe, Herstellungsprozesse und Parameter sowie die daraus resultierenden Unterschiede hinsichtlich Zusammensetzung und Gefügestruktur erschweren einen Vergleich der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanoverbundwerkstoffe und ihrer Eigenschaften. Trotzdem soll im folgenden Abschnitt versucht werden, die wesentlichen Eigenschaften der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanokomposite zusammenzufassen.

Die Nanoverbunde besitzen eine verbesserte Risszähigkeit gegenüber monolithischem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ähnlich wie bei den mikroskaligen Teilchenverbunden werden meist Werte von 6 - 7  $\text{MPam}^{1/2}$  erreicht. Je nach verwendeter Messmethode können die Werte stark schwanken, teilweise wird sogar von bis zu 12  $\text{MPam}^{1/2}$  berichtet [126]. Auch hier sind die guten Eigenschaftswerte auf die Verstärkungsmechanismen Rissablenkung und Rissverzweigung [19,126] zurückzuführen. Bei stängelartigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristallen können zudem Rissüberbrückungs- und Pull-Out-Effekte auftreten [126]. Anders als bei den Verbundwerkstoffen, die mit mikroskaligen Teilchen verstärkt sind, sinkt bei den Nanoverbunden die Festigkeit bei Raumtemperatur gegenüber monolithischem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht ab. Stattdessen kann sogar ein Festigkeitszuwachs von bis zu 1550 MPa beobachtet werden [18].

Mit den Nanokompositen gelingt es zudem, die Hochtemperatureigenschaften im Gegensatz zu monolithischem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und den mikroskaligen Teilchenverbunden weiter zu verbessern. Dabei werden vor allem die Hochtemperaturfestigkeit und die Kriechbeständigkeit der Nanoverbunde erhöht. So können bei 1400 °C Festigkeiten von bis zu 1080 MPa erreicht werden [18,19]. Neben den bereits in Kapitel 2.3.3 beschriebenen



Effekten haben vor allem die Nanoausscheidungen an den Korngrenzen einen positiven Einfluss, indem sie das Korngrenzgleiten hemmen (Pinning-Effekt [18,19,121,127]) und als Diffusionssperre wirken [66,113]. Bei Materialien, die aus amorphen, kohlenstoffhaltigen Pulvern hergestellt wurden, wird außerdem durch die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  (s. Gl. 22 - 24) die Menge der Glasphase verringert und ihre Zusammensetzung so verschoben, dass sich das Materialverhalten bei hohen Temperaturen verbessert. Deshalb besitzen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanokomposite in der Regel niedrigere Kriechraten als monolithisches  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [121,122] ( $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , vgl. mit Tab. 2 [66,113]).

Generell kann festgestellt werden, dass die aus amorphen Pulvern hergestellten Nanoverbunde die besten mechanischen Eigenschaften besitzen, gefolgt von den Kompositen, die aus der Mischung von kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und amorphem  $\text{SiCN}$  hergestellt wurden. Bezüglich der optimalen Menge an  $\text{SiC}$ -Ausscheidungen im Verbundwerkstoff gehen die Meinungen der Autoren teilweise weit auseinander. Meistens wird jedoch ein  $\text{SiC}$ -Gehalt von etwa  $10 \pm 5 \%$  als Optimum angesehen.

Die Nanokomposite besitzen aber auch Potential für Funktionsbauteile. So könnten sich die Nanokomposite mit niedrigem  $\text{SiC}$ -Gehalt z.B. als Substratmaterialien für die Elektronik eignen, da sie neben verbesserten mechanischen Eigenschaften auch ähnliche elektrische Eigenschaften wie monolithisches  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besitzen. Steigert man die Konzentration der  $\text{SiC}$ -Ausscheidungen im Material, erhöht das besser elektrisch und thermisch leitende  $\text{SiC}$  allerdings die elektrische und thermische Leitfähigkeit im Nanoverbundwerkstoff. Sawaguchi und Balog berichten, dass die Zunahme der Leitfähigkeiten nicht linear, sondern ähnlich der Perkolationstheorie erfolgt. Bereits ab einem  $\text{SiC}$ -Gehalt von etwa  $10 \%$  steigt daher die elektrische Leitfähigkeit der Nanokomposite deutlich an [39,115]. Dies kann auf eine Konzentration der  $\text{SiC}$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen zurückgeführt werden, die ab diesem  $\text{SiC}$ -Gehalt als elektrisch halbleitende Pfade im Material fungieren. Durch die Steuerung des  $\text{SiC}$ -Gehalts können folglich halbleitende Keramiken hergestellt werden.

## 2.4 Poröse Keramiken

Poren in keramischen Werkstoffen werden in der Regel als zu vermeidende Fehlstellen angesehen. Überschreitet bei einem mechanisch belasteten Bauteil die Porengröße die "kritische Defektgröße" für den keramischen Werkstoff, gelten die Poren als bruchauslösend. Beim Einsatz unter hohen Temperaturen ermöglichen es die Poren außerdem, dass durch die Zirkulation von korrosiven Fluiden und Zersetzungsprodukten

nachteilige Prozesse wie Diffusion, Oxidation, Korrosion und Kriechen schneller ablaufen können als in der dichten Keramik [140].

In einigen Anwendungsbereichen sind poröse Keramiken aber nicht nur tolerierbar, sondern sogar erwünscht: Besonders dann, wenn die Poren für die Funktion des Bauteils maßgeblich sind und keramische Werkstoffe wegen ihrer hohen Einsatztemperaturen und der guten Beständigkeit gegenüber korrosiven Flüssigkeiten und Gasen gefordert werden [141]. Daher eignen sich offenporige keramische Bauteile und Schäume sehr gut für den Einsatz als Hochtemperaturbeständige Filter, Membranen, Katalysatorträger, Sensoren, Wärmetauscher oder Porenbrenner. Zudem können sie als Vorkörper für die Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen verwendet werden, die z.B. mittels Metallinfiltration hergestellt werden [87]. Keramische Schäume mit geschlossenen Poren eignen sich dagegen sehr gut als Hochtemperaturbeständige, thermische und akustische Isolatoren [26,142].

Die Herstellung poröser keramischer Bauteile kann mittels unterschiedlicher Verfahren erfolgen: z. B. durch das Schäumen mit Hilfe eines Treibmittels [26,143] oder das Zusetzen eines porenbildenden Füllstoffes [142,144,145]. Über Art und Menge der Zusätze lässt sich die Porosität, Porengröße und -geometrie gut steuern. Bei einer anderen Methode werden Polymerschäume [146] oder poröse Wachsmodule [147] als Preform verwendet. Dieses Negativmodell taucht man in einen keramischen Schlicker und trocknet es anschließend. Während der darauf folgenden Temperung wird zunächst die Preform bzw. der porenbildende Füllstoff herausgebrannt und anschließend die verbliebene Keramik gesintert. Bei offener Porosität kann der Poren- oder Formbildner alternativ auch mit einem Lösungsmittel extrahiert werden.

Bei fast allen porösen Keramiken ist jedoch Sintern erforderlich, um die nötige Konsolidierung der keramischen Pulver zu erreichen. Eine Ausnahme stellen nur die porösen Keramiken dar, die mit Hilfe präkeramischer Polymere [145,148] oder Precursor/Pulver-Mischungen [149] hergestellt werden.

## 2.5 Kostengünstige und endkonturnahe Fertigung von $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken

In den letzten Jahren gewinnen kostengünstige und endkonturnahe Fertigungsverfahren für keramische Bauteile immer mehr an Bedeutung.

Ein alternatives Formgebungsverfahren für plattenförmige, keramische Bauteile ist das Foliengießen keramischer Schlicker. Dieses Verfahren wird häufig zur Herstellung von keramischen Substratmaterialien für die Elektronikindustrie eingesetzt. Inzwischen ist

Foliengießen trotz der in Kapitel 2.2 beschriebenen Hydrolysereaktion sogar mit wässrigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schlickern möglich [150]. Mittels Foliengießen lassen sich allerdings nur flache und dünne Bauteile fertigen. Um dreidimensionale oder dicke Formkörper zu erhalten, können jedoch mehrere Schichten laminiert werden. Diese Technik setzt man beispielsweise für die Herstellung von Schichtverbunden ein, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben.

Komplexe, dreidimensionale Bauteile lassen sich besser über das Gel- oder das Freezercasting-Verfahren herstellen [78,79,151,152]. Dabei wird ein keramischer Schlicker in eine nichtsaugende Form gegossen. Organische Monomere, die als Bindemittel zugesetzt wurden, vernetzen durch eine katalytisch oder thermisch aktivierte Gelreaktion und härten den Schlicker aus [151]. Beim Freezercasting erfolgt die Gelierung durch das Einfrieren des Schlickers [152]. Bei beiden Verfahren spaltet sich während der Gelreaktion jedoch Wasser ab, welches durch einen Trocknungsschritt aus dem Bauteil entfernt werden muss. Dabei erfährt der Formkörper eine zusätzliche Schwindung (Gelcasting), oder es bilden sich große Makroporen im Material (Freezercasting). Trotzdem lassen sich Gelcasting und Freezercasting industriell gut zur Herstellung komplex geformter Bauteile, wie beispielsweise Turboladern und kleinen Turbinenschaufeln aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , verwenden [78,79]. Von Nachteil ist lediglich, dass, ähnlich wie beim konventionellen Schlickerguss, eine größere Anzahl an Formen benötigt wird.

Mit nur einer einzigen Form kommt dagegen der Druckschlickerguss aus. Bei dieser dem Spritzguss ähnlichen Formgebungsvariante wird eine poröse Form innerhalb von kurzer Zeit mit einem Schlicker unter hohem Druck (30 - 40 bar [153]) infiltriert. Die Dispergierlösung wird, wie beim konventionellen Schlickerguss, durch die Poren der Gussform abgeführt. Dieses Verfahren kann ebenfalls zur Fertigung komplexgeformter Bauteile verwendet werden und hat sich bereits in der Sanitär- und Geschirrkemik etabliert [154]. Thermoplastische Formgebungsverfahren sind schon seit längerer Zeit in der Kunststoffindustrie weit verbreitet, um komplexe Bauteile preisgünstig und in großen Stückzahlen zu fertigen. Mittlerweile wird diese Verfahrenstechnik auch zur Herstellung keramischer Bauteile genutzt. So können beispielsweise durch die thermoplastische Extrusion keramischer Formmassen stangenförmige Halbzeuge gefertigt werden [105,155]. Dieses Verfahren kommt vor allem zur Herstellung dünner Rohre oder Profile in Betracht, die als Wärmetauscher, Reaktoren, Rußpartikelfilter oder Feststoffelektrolyten für Brennstoffzellen Verwendung finden. Bauteile mit komplexer, dreidimensionaler Struktur lassen sich hingegen durch das Spritzgießen herstellen [156-160]. Selbst Bauteile mit Hinterschneidungen können mit diesem Verfahren realisiert werden, indem man einen später herauschmelzbaren Kern in die Form einbringt, der mit der keramischen Masse umspritzt wird [156].

Bei allen in der Keramikindustrie eingesetzten thermoplastischen Formgebungsverfahren müssen für die Plastifizierung der keramischen Formmassen große Bindermengen, in der

Regel 40 bis 50 Volumenprozent, zugesetzt werden [157,159]. Im Fall von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  muss dieser Binder nach der Formgebung wieder vollständig aus dem Bauteil entfernt werden. Oft bilden sich während der thermischen Entbinderung eine große Menge an Zersetzungsgasen, die Risse und Blasen im Formteil entstehen lassen [158,159,161]. Moderate Aufheizraten und Haltezeiten sind nötig, um ein langsames Entweichen der Gase zu ermöglichen [162], so dass die Prozesszeiten und -kosten deutlich ansteigen. Eine Reihe alternativer Verfahren soll daher helfen, den Entbinderungsschritt schneller, einfacher und kostengünstiger zu gestalten. Mittels Unterdruckatmosphäre im Ofen [163], katalytischer Zersetzung des Binders [164], Herauslösen durch das Tauchen in Lösungsmittel [165,166] oder Adsorption der Zersetzungsgase durch Aktivkohle [161] kann der Entbinderungsvorgang beschleunigt werden.

Ein weiterer Nachteil des Spritzgussverfahrens sind die komplexen und in der Anschaffung teuren Spritzgussformen. Ohne derartige Formen kommen dagegen generische Herstellungsverfahren aus. So lassen sich bei der Lithographie mit Hilfe von UV- oder Röntgenstrahlung [10,11,167] keramische Schlicker mit photoaktivem Binderzusatz partiell aushärten und so keramische Mikrostrukturen erzeugen. Durch die Absorption der Strahlung im Material sinkt die Vernetzungsrate jedoch mit zunehmender Eindringtiefe ab, daher sind lediglich Wandstärken bis ca. 500  $\mu\text{m}$  realisierbar. Möchte man dickere Bauteile herstellen, können die so genannten Rapid Prototyping-Verfahren eingesetzt werden. Diese nutzen sowohl die Lithographie als auch andere Techniken wie 3D-Drucken und Dispensplotten [147], um schichtweise dreidimensionale, komplexgeformte Bauteile aufzubauen. Allerdings sind diese Verfahren nur zur Fertigung einzelner Bauteile oder von Kleinserien geeignet.

Bei allen hier beschriebenen Prozessen verbleibt jedoch das Problem der hohen Sinterschwindung der keramischen Bauteile. Gerade spritzgegossene oder extrudierte Bauteile können zwar mittels der kunststofftechnischen Verfahren in großen Stückzahlen gefertigt werden. Wegen der hohen Porosität, die nach dem Entbindern zurückbleibt, liegt die Sinterschwindung der Bauteile aber sogar höher als bei den konventionellen pulverkeramischen Fertigungsprozessen. Ähnliches gilt für Bauteile, die über das Gel- oder Freezcasting hergestellt wurden. Die daraus resultierende geringe Maßhaltigkeit und Oberflächenqualität erfordern gegebenenfalls die aufwändige Hartbearbeitung jedes einzelnen Bauteils.

## 2.6 Herstellung von Verbundwerkstoffen durch die Kombination präkeramischer Polymere und verschiedener Pulver

Ein alternativer Ansatz, der eine endkonturnahe Fertigung keramischer Bauteile ermöglichen könnte, ist die Verwendung von Mischungen aus präkeramischen Polymeren und verschiedenen Pulvern. Während das präkeramische Polymer den Einsatz unterschiedlicher Formgebungsverfahren der Kunststofftechnik gestattet, lassen sich durch die geschickte Wahl der Füllstoffe und Verfahrensparameter schwindungsarme oder gar schwindungsfreie Keramiken herstellen.

### 2.6.1 Precursoren und passive Füllstoffe

Je nach gewünschter Zusammensetzung können präkeramischen Polymeren (Siloxane, Silazane, Carbosilane, Carbosilazane oder borhaltige Precursoren) unterschiedlichste keramische Pulver ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) als Füllstoffe (Passive Filler) zugesetzt werden. Aufgabe des Pulvers ist es dabei, die Menge des bei der Keramisierung stark schwindenden Precursors (s. Kap. 1) soweit zu reduzieren, dass die hergestellten Bauteile oder Schichten die Pyrolyse intakt, riss- und defektfrei überstehen. So setzt Schulz [11]  $\text{SiCN}$ -Precursoren keramisches  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver zu, um rissfreie Mikrostrukturen bis zu einer Größe von 500  $\mu\text{m}$  mittels Lithographie (s.o.) zu erzeugen.

Eine weitere Variante ist die Verwendung präkeramischer Polymere als alternativer Binder für keramische Pulver. Wie bereits in Kapitel 1 detailliert beschrieben, besitzt der Precursor eine hohe keramische Ausbeute, so dass sich die Ausgasungen gegenüber dem Entbindern deutlich reduzieren. Bei der Pyrolyse erfolgt die Umwandlung des Precursors in eine keramische Phase, welche die Poren auffüllt [168] und die Sinterschwindung bei den Bauteilen reduziert. Schwartz beschreibt außerdem, dass  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver/Polycarbosilazan-basierte Formkörper nach der Pyrolyse bei 800 °C zwar noch eine hohe Porosität aufweisen (52 -28 Vol.%), aber bereits über eine gute mechanische Stabilität verfügen [169,170].

Trotz der Vorteile, welche die beiden genannten Ansätze bieten, ist es offensichtlich kaum zu deren Verbreitung gekommen. Es gibt nur wenige Patente [171,172] und Publikationen [10,11,169,170], die zwar Forschungsarbeiten beschreiben, jedoch keinen Rückschluss darauf zulassen, ob es bereits zu einer industriellen Umsetzung gekommen ist. Häufiger

berichten Publikationen dagegen vom Einsatz des Verfahrens, um Verbundwerkstoffe mit Nanoausscheidungen herzustellen. Analog zu der Herstellungsrouten über amorphe SiCN-Pulver (siehe Kap. 2.3.4) liegt dabei das Hauptaugenmerk auf der Verfeinerung der Mikrostruktur gegenüber den Materialien, die über das Mischen von Nanopulvern hergestellt worden sind. Versuche wurden bisher hauptsächlich mit Polycarbosilanen [19,131,132,173,174], Polysiloxanen [134,173] und Polycarbosilazanen [173,175] als präkeramische Polymere und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [174,175] SiC [173,176] bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19,132,131] als keramische Füller durchgeführt.

Analog lässt sich die Precursor/Pulver-Technik auch für die Herstellung von Langfaserverbundwerkstoffen (s. Kapitel 2.3.2) oder keramischen Schäumen (s. Kapitel 2.4) einsetzen. Bei den Langfaserverbunden kann die Schwindung und damit die Anzahl der nötigen Infiltrations- und Pyrolysezyklen durch die Zugabe von passiven [177,178] oder aktiven Füllstoffen [179] (siehe das folgende Kapitel 2.6) deutlich verringert werden. Keramische Schäume lassen sich dagegen durch Infiltration eines Polyurethanschaumes mit einem Precursor- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver-Schlicker [146] oder durch Aufschäumen von Precursor/Pulver-Suspensionen [26,143] oder -Mischungen [180] herstellen.

## 2.6.2 Precursoren und aktive Füllstoffe

Eine weitere Methode, bei der pulverförmige Füllstoffe zusammen mit präkeramischen Polymeren eingesetzt werden, beschreiben Seibold und Greil [181]. Beim AFCOP-Verfahren verwenden sie metallische Füllstoffe, die dem Precursor zugesetzt werden und während der Pyrolyse mit der Precursorkeramik oder den gasförmigen Zersetzungsprodukten reagieren. Dabei entstehen harte, verschleißfeste und hochtemperaturstabile Karbid-, Nitrid- oder Boridphasen innerhalb der precursorbasierten Keramik. Neben der vergleichsweise niedrigen Prozesstemperatur, die zur Herstellung dieser Hartstoffphasen ausreicht, können so die entweichenden gasförmigen Zersetzungsprodukte reduziert und die Massenverluste des Precursors verringert werden.

Zudem helfen Reaktionen mit dem Metall dabei, den Kohlenstoffgehalt im Werkstoff zu reduzieren. Die freie Kohlenstoffphase, welche oft die Oxidationsbeständigkeit der Precursorkeramiken herabsetzt [182], kann mit den metallischen Füllstoffen stabile Karbide bilden. Unerwünschte Reaktionen wie die carbothermische Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiO}_2$  (s. Gl. 1 bzw. 22) durch freien Kohlenstoff, welche üblicherweise innerhalb der Precursorkeramik stattfinden, werden somit ebenfalls verhindert [183,184].

Sollen dagegen die elektrische Leitfähigkeit oder die tribologischen Eigenschaften (niedriger Reibungskoeffizient bei Trockenlauf) des keramischen Werkstoffes verbessert

werden, so lassen sich Graphitpulver der Ausgangsmischung zusetzen [185]. Wird die Menge des Zusatzes hoch genug gewählt, verbleibt trotz der Karbidbildung Kohlenstoff im Material und verbessert die genannten Eigenschaften.

Noch mehr Flexibilität im Prozess bietet der Einsatz einer reaktiven Ofenatmosphäre. Vorausgesetzt, dass eine offene Porosität die Diffusion von Gas in das Bauteil erlaubt, kann man reaktive Gase wie  $N_2$ ,  $NH_3$  oder  $BH_3$  zur Bildung der Hartstoffe nutzen. Statt einem Massenverlust kann so die Precursorkeramik sogar eine Massenaufnahme erfahren. Durch geschickte Steuerung des Gasdruckes werden Reaktionsgleichgewichte und Bildungsenthalpien so verändert, dass sich selbst thermodynamisch ungünstige Hartstoffphasen bilden können [186,187].

Die Verringerung der Massenverluste oder gar die Massenzunahme durch die reaktive Gasatmosphäre reduziert die Schwindung der Precursorkeramik während der Pyrolyse. Zudem ist die Umwandlung der metallischen Füllstoffe zu Karbiden, Nitriden oder Boriden oftmals mit einer Zunahme des spezifischen Volumens verbunden. Der Schwindung des Precursors durch den Dichteanstieg während der Keramisierung wird so entgegengewirkt. Bei geschickter Wahl von Füllstoffen, Mischungsverhältnis und Gasatmosphäre können sogar schwindungsfreie Werkstoffe realisiert werden [188]. In den bisherigen Untersuchungen hat man sich daher vor allem auf die Kombination von Precursoren mit Metallpulvern wie Si [189], Ti [182,186,187,190], Cr [182,187], Nb [183], Mo [184], W [191] oder Siliziden wie etwa  $CrSi_2$  [192] und  $MoSi_2$  [160,193] konzentriert. Als Precursoren fanden fast ausschließlich Siloxane Verwendung [160,182-184,186,187,190,192-194], nur wenige Quellen berichten von Versuchen mit Silazanen [191] oder Carbosilanen [189,191].

Trotz der vielen genannten Vorteile hat das AFCOP-Verfahren bisher offenbar keine große Verbreitung gefunden. Das liegt an einigen Problemen, welche die industrielle Umsetzung bisher erschweren. In niedrigviskosen Precursor/Pulver-Suspensionen kommt es oft zur Sedimentation der schweren metallischen Partikel. Zur Stabilisierung der Precursor/Pulver-Suspensionen müssen deshalb häufig inerte Füllstoffe zugesetzt werden [192,195]. Außerdem schwindet während der Pyrolyse der Precursor, gegensätzlich dazu dehnen sich die Metallpartikel durch die hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus. Mit der Bildung der Hartstoffe findet außerdem die (gewünschte) Volumenzunahme statt, welche die Schwindung des Werkstoffes kompensieren soll. Durch diese gegensätzlichen Effekte entstehen jedoch Spannungen im Material, die zur Rissbildung führen können. Zusätzlich verursachen inhomogene Schwindungs- und Ausdehnungsprozesse bei großen Bauteilen starken Verzug [195], so dass eine Fertigung nicht mit ausreichender Maßhaltigkeit möglich ist.

## 2.7 Resümee

Die Recherche zum aktuellen Stand der Technik zeigt, dass sich  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken als Bauteile für eine Vielzahl von Anwendungen eignen, bei denen besondere Ansprüche an die mechanischen, chemischen, tribologischen und elektrischen Eigenschaften sowohl bei Raum- als auch hohen Einsatztemperaturen gestellt werden.

Präkeramische Polymere bieten ein hohes Potential für den Einsatz als alternative Binder für keramische Pulver bei der Herstellung von Keramikbauteilen. Gerade die hohe Flexibilität der polymertechnischen Verarbeitung eröffnet dabei die Möglichkeit, keramische Bauteile endkonturnah zu fertigen. Eventuell können so auch schwindungsarme Bauteile mit ausreichender mechanischer Stabilität bei deutlich niedrigeren Temperaturen kostengünstig hergestellt werden.

Als alternative Binder scheinen sich SiCN-Precursoren besonders gut zu eignen. Gegenüber den SiOC-Keramiken enthält das SiCN keinen Sauerstoff, der sich negativ auf die Hochtemperatureigenschaften von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auswirkt oder durch Abdampfungen von SiO bzw. CO den Massenverlust während des Sinterns stark erhöhen könnte. Im Gegensatz zu precursorbasiertem SiN erweist sich die SiCN-Keramik des Weiteren als sehr kristallisationsstabil, so dass sich ein feinkörniges Gefüge in der resultierenden Keramik erzeugen lässt. Der hohe Kohlenstoffgehalt der SiCN-Keramik eröffnet zudem die Möglichkeit, feine SiC-Ausscheidungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu generieren. Die Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC-Verbundwerkstoffen wäre so gleichzeitig möglich.

Trotz der beschriebenen Vorteile ist außer einigen Forschungsarbeiten bisher nicht bekannt, dass SiCN-Precursoren als alternative Binder für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken Anwendung gefunden hätten. In der folgenden Arbeit sollen daher sowohl poröse, schwindungsarme  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiCN-Werkstoffe mit einer mechanischen Stabilität bereits nach der Pyrolyse als auch dichtgesinterte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken mit reduzierter Sinterschwindung und ggf. SiC-Ausscheidungen entwickelt werden. Zudem soll die Grundlage für eine industrielle Umsetzung dieser Werkstoff- und Verfahrenstechnik geschaffen werden.



## 3 Experimentelle Durchführung

### 3.1 Charakterisierung

#### 3.1.1 Partikelgröße

Die mittlere Partikelgröße ( $d_{50}$ ) sowie die Partikelgrößenverteilung des agglomerierten SN-Pulvers und der Precursor/Pulver-Granulate wurden mit einem Lasergranulometer Cilas 1064 (Fa. Compagnie Industrielle des Lasers) durch Messung an den trockenen Granulaten ermittelt.

Die Ermittlung der Primärpartikelgrößenverteilung des Siliziumnitridpulvers erfolgte mit einem Ultraschall-Granulometer des Typs DT 1200 der Fa. Dispersion Technology Inc. ermittelt. Für die Analyse wurden 20 g  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver in 100 ml destilliertem Wasser dispergiert. Zur Zerstörung der Pulveragglomerate wurde die Suspension vor der Messung mit einer Sonotrode (Bandelin UW2200, Frequenz 20 kHz, Leistung 200 W) fünf mal, jeweils für eine Minute, behandelt.

#### 3.1.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers wurden mit Hilfe des BET-Messprinzips (**Brunauer-Emmett-Teller**) [196,197] in einem Gerät des Typs Gemini 2370 der Firma Micromeritics bestimmt. Dieses Gerät arbeitet mit Stickstoff als Messgas und kann spezifische Oberflächen bis  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  detektieren.

#### 3.1.3 Mikrostruktur

Die optische Begutachtung der Precursor/Pulver-Granulate erfolgte mit einem Stereo-Lichtmikroskop Stemi SV 11 der Fa. Zeiss und einer Digitalkamera Soft-View I der Fa. Olympus.

Die Mikrostruktur der pyrolysierten und gesinterten Proben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss (Typ 1540EsB Cross Beam) analysiert. Dieses Gerät

ist mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet, die im Gegensatz zur üblichen Glühkathode eine bessere Bildqualität und eine höhere Auflösung ermöglicht.

Zu einer genaueren Analyse der Mikrostruktur der gesinterten Proben und der im Material entstandenen Nanoausscheidungen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop des Typs Libra 200 FE (Fa. Zeiss) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV eingesetzt. Die Herstellung der dafür nötigen TEM-Probenlamelle erfolgte mit Hilfe der Focused Ion Beam-Technik (FIB). Bei dieser Präparationstechnik wird im zuvor beschriebenen Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussierten Ionenstrahl aus Gallium-Ionen eine  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  große Lamelle aus einer REM-Probe herausgeschnitten und auf Elektronentransparenz gedünnt (Abb. 9). Durch den definierten Abtrag des Materials mit dem Ionenstrahl ist es möglich, defektarme Proben mit präziser Geometrie zu präparieren.

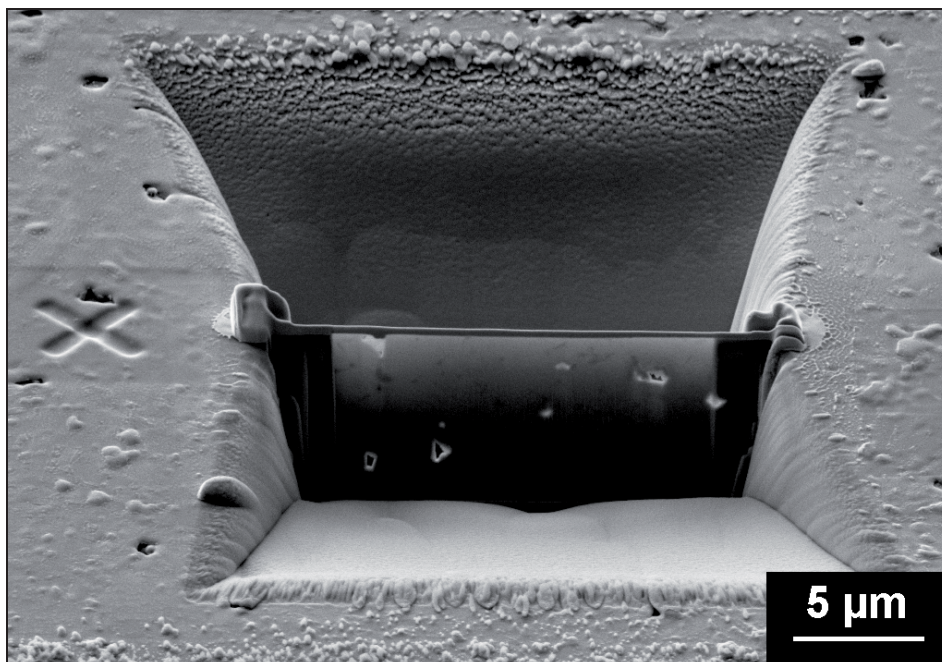


Abb. 9: Präparation einer TEM-Lamelle aus gasdruckgesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE mittels Focused-Ion-Beam (FIB)

Zur Analyse der TEM-Lamelle wurde die STEM-Funktion des Libra-Transmissionselektronenmikroskops genutzt, mit der, ähnlich wie beim Rasterelektronenmikroskop, ein größerer Bildausschnitt vom Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert wird. Die durch die Lamelle transmittierten und gestreuten Primärelektronen werden dann von einem HAADF-Detektor erfasst und in ein Bild umgewandelt. Ein wesentlicher Vorteil dieses Detektors ist, dass er oftmals eine Unterscheidung von chemischen Elementen (bzw. Phasen) ermöglicht, falls sie sich hinsichtlich ihrer (mittleren) Ordnungszahlen unterscheiden. Die

Signalintensität (= Helligkeit der Gefügebestandteile im Bild) erhöht sich dabei annähernd proportional zum Quadrat der Ordnungszahl.

Eine Analyse der bei der Durchstrahlung der Lamelle emittierten, elementcharakteristischen Röntgenstrahlung (TEM-EDX) gestattet zudem Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Allerdings befindet sich vor dem EDX-Röntgendetektor ein Vakuum-Schutzfenster, welches die charakteristische Röntgenstrahlung der leichten Elemente (C, N, O) zum großen Teil absorbiert und damit deren Intensität und Nachweisempfindlichkeit stark verringert.

Außerdem ermöglicht es das TEM, den Energieverlust der transmittierten Elektronen zu messen (EELS). Die Verlustenergie ist dabei abhängig von der elementaren Zusammensetzung der Probe an der durchstrahlten Stelle. Wie von Störmer [13] beschrieben, bietet die EEL-Spektroskopie gegenüber der EDX-Analyse eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit für die leichten Elemente wie C, N und O. Sie eignet sich daher zum Nachweis lokaler chemischer Inhomogenitäten.

### 3.1.4 Massenverluste

Die Massenverluste des ABSE-Precursors und der Precursor/Pulver-Granulate während der Vernetzung und der Pyrolyse wurden mittels Thermogravimetrie untersucht. Dafür fand eine Thermowaage L 81 der Fa. Linseis Verwendung. Die Genauigkeit des Messsystems ist mit  $\pm 1\%$  der Einwaage angegeben. Von allen Granulaten wurden jeweils 25 mg in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre (Durchfluss  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ) mit  $5\text{ K/min}$  Heizrate auf bis zu  $1200\text{ °C}$  erhitzt.

Die Massenverluste, die an den Formkörpern während der Vernetzung, der Pyrolyse und dem Gasdrucksintern auftreten, wurden durch das Wiegen der Proben nach dem Pressen der Formkörper ( $m_{\text{Press}}$ ) bzw. nach der jeweiligen Temperaturbehandlung ( $m_{\text{nachher}}$ ) ermittelt. Aus dem Verhältnis der beiden Massen berechnet sich der relative Verlust  $\Delta m_{\text{nachher}} / m_{\text{Press}}$  (Gl. 7).

$$\frac{\Delta m_{\text{nachher}}}{m_{\text{Press}}} = \left( 1 - \frac{m_{\text{nachher}}}{m_{\text{Press}}} \right) \quad (\text{Gl. 7})$$

### 3.1.5 Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Precursoren, Precursor/Pulver-Mischungen und der pyrolysierten bzw. gesinterten Formkörper erfolgte durch die quantitative Bestimmung der Elemente Si, C, N, O, H und der Sinteradditive durch das Mikroanalytische Labor Pascher in Remagen/Bandorf.

Dazu werden verschiedene Nachweismethoden eingesetzt. So erfolgt die Messung des Gesamtkohlenstoffgehaltes durch die Oxidation einer Materialprobe unter Sauerstoffatmosphäre bei bis zu 1100 °C. Aus der Menge des dabei entstehenden CO-Gases kann der Kohlenstoffgehalt in der Probe berechnet werden. Damit bei dieser Analyse auch der in Form von refraktionären Verbindungen (Karbide) gebundene Kohlenstoff erfasst wird, werden üblicherweise reaktive Zuschlagstoffe der Probe zugesetzt. Das gleiche Messverfahren kann jedoch auch ohne diese Zusatzstoffe durchgeführt werden. Entsprechend wird so nur der Kohlenstoffanteil gemessen, der als freie Kohlenstoffphase im Material vorhanden ist. Führt man zwei Messungen, einmal mit und einmal ohne reaktive Zuschlagstoffe durch, so kann auf diese Weise das Bindungsverhalten des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs (freier Kohlenstoff oder karbidische Verbindungen) ermittelt werden.

Zur Bestimmung der kristallinen Phasen in den pyrolysierten und gesinterten Formkörpern wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen nach der Bragg-Bretano-Anordnung vorgenommen. Für die Untersuchung des verwendeten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers (Kap. 4.1) und des gasdruckgesinterten SiCN (Kap. 4.2) wurde ein Röntgendiffraktometer des Typs Seifert XRD 3000 P mit einer  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Anode (Wellenlänge 1,54054 Å) und einem Quarz-Einkristall-Monochromator eingesetzt. Die Analyse der pyrolysierten und gesinterten Proben (Kap. 4.3 und 4.4) erfolgte mit einem Diffraktometer vom Typ Xpert der Fa. Philips (Cobalt-Anode,  $\lambda = 1,78897$  Å, mit Monochromator).

Weitere Informationen über die Phasenzusammensetzung der Proben lieferte zudem die Ramanspektroskopie. Die Messungen erfolgten an einem Spektrometer der Fa. Olympus (Typ BX 41) in Rückstreu-Anordnung mit einem Helium-Neon-Laser (Wellenlänge 632,8 nm) und einem Strahldurchmesser von 150 µm.

### 3.1.6 Dichte und Porosität

Bei allen hergestellten Proben wurden im gepressten, vernetzten, pyrolysierten und gesinterten Zustand jeweils die Masse, der Durchmesser und die Dicke bestimmt. Diese Werte ermöglichen es, die geometrische Dichte  $\rho_{\text{Geo}}$  der Formkörper zu berechnen.

Weitere Dichtemessungen erfolgten mittels Helium-Pyknometrie. Dazu wurde ein Messgerät vom Typ AccuPyc II 1340 der Fa. Micromeritics eingesetzt. Für die Precursor/Pulver-Granulate lässt sich so die Reindichte  $\rho_{\text{Rein}}$  ermitteln. Bei der Ermittlung der Dichtewerte für die Formkörper muss beachtet werden, dass das Helium-Messgas nur in die offenen Poren (bis 0,2 nm) eindringen kann und so die geschlossene Porosität mitgemessen wird. Deshalb erhält man bei der Pyknometriemessung an den Formkörpern die Skelettdichte  $\rho_{\text{Sk}}$ , welche die Summe aus Reindichte und geschlossener Porosität des Materials darstellt. Für die Bestimmung der Reindichte  $\rho_{\text{Rein}}$  müssen die Formkörper dagegen vor der Messung pulverisiert werden.

Aus den Messwerten für die geometrische Dichte und die Reindichte lässt sich anschließend die Gesamtporosität  $P_{\text{Ges}}$  mittels Gleichung 8 berechnen.

$$P_{\text{Ges}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Geo}}}{\rho_{\text{Rein}}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Aus dem Verhältnis von geometrischer Dichte zu Skelettdichte ergibt sich gemäß Gleichung 9 die offene Porosität  $P_{\text{O}}$  der pyrolysierten Formkörper.

$$P_{\text{O}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Geo}}}{\rho_{\text{Sk}}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Die geschlossene Porosität  $P_{\text{G}}$  kann wiederum aus der Differenz von Gesamtporosität zu offener Porosität (Gl. 10) berechnet werden:

$$P_{\text{G}} = P_{\text{Ges}} - P_{\text{O}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Porengrößenverteilungen der pyrolysierten Proben können mit der Quecksilberdruckporosimetrie (Autopore III, Fa. Micromeritics) untersucht werden. Durch die schrittweise Erhöhung des Intrusionsdruckes von 3,5 KPa bis 420 MPa können mit dieser Messmethode Poren von 400  $\mu\text{m}$  bis minimal 3 nm detektiert werden [198]. Unter der Annahme ideal zylindrischer Poren lässt sich mittels der druckabhängigen Intrusion zudem die Porengrößenverteilung in den pyrolysierten Formkörpern ermitteln [197].

Da es jedoch insbesondere bei der Detektion besonders großer bzw. besonders kleiner Poren zu Messfehlern kommen kann, wurde in dieser Arbeit nur der Porengrößenbereich von 100  $\mu\text{m}$  bis 10 nm aus den Quecksilberdruckporosimetriemessungen verwendet. Der prozentuale Anteil der feinen, offenen Porosität  $P_{<10}$  (Poren < 10 nm) kann jedoch durch den Vergleich der Quecksilberdruckporositätsmessung ( $P_{\text{Hg}}$ ) mit der offenen Porosität  $P_{\text{O}}$  (s.o) gemäß Gleichung 11 ermittelt werden.

Kombiniert man die beschriebenen Messverfahren miteinander, so ist die Charakterisierung des gesamten Porengrößenspektrums, von Makroporen (> 50 nm, nach IUPAC), Mesoporen (50 - 2 nm) bis hin zu Mikroporen (2 - 0,2 nm), möglich.

$$P_{<10} = P_{\text{O}} - P_{\text{Hg}} \quad (\text{Gl. 11})$$

### 3.1.7 Schwindung

Die Volumenschwindung während der Pyrolyse bzw. des Gasdrucksinterns wurde durch die Messung des Durchmessers und der Dicke der Proben nach dem Pressen bzw. nach der jeweiligen Temperaturbehandlung ermittelt. Aus den Messwerten lässt sich dann das Volumen vor ( $V_{\text{Press}}$ ) bzw. nach der jeweiligen Temperaturbehandlung ( $V_{\text{nachher}}$ ) und die relative Volumenschwindung  $S_V$  des Formkörpers nach Gleichung 12 berechnen.

$$S_V = \frac{\Delta V}{V_{\text{Press}}} = \frac{V_{\text{Press}} - V_{\text{nachher}}}{V_{\text{Press}}} = 1 - \frac{V_{\text{nachher}}}{V_{\text{Press}}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Für keramische Werkstoffe ist es üblich, die lineare Schwindung in lin.-% anzugeben. Sofern man ein isotropes Schwindungsverhalten des Werkstoffes voraussetzt, entspricht die relative Volumenausbeute ( $S_A = 1 - S_V$ ) der dritten Potenz der relativen Kantenlänge des Bauteils nach der Temperaturbehandlung ( $S_l$ ) (Gl. 13) [199]. Somit lässt sich gemäß Gleichung 14 die äquivalente Linearschwindung  $\Delta l / l_{\text{Press}}$  aus der gemessenen, relativen Volumenschwindung  $S_V$  berechnen ( $l_{\text{Press}}$  = Kantenlänge nach dem Pressen).

$$1 - S_V = S_A = S_l^3 \quad (\text{Gl. 13})$$

$$\frac{\Delta l}{l_{\text{Press}}} = (1 - S_l) = \left(1 - \sqrt[3]{1 - S_V}\right) \quad (\text{Gl. 14})$$

### 3.1.8 Biegefestigkeit

Um erste Informationen zur mechanischen Stabilität der pyrolysierten Vorstufen zu erhalten, wurden Proben mit dem 4-Kugel-Versuch am Institut für Struktur- und Funktionskeramik (ISFK) der Montanuniversität Leoben untersucht. Diese biaxiale Biegeprüfungsmethode ermöglicht die Ermittlung der Festigkeit an spröden Werkstoffen. Die Probe wird dabei auf drei Kugeln gelagert und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer vierten Kugel mittig bis zum Bruch belastet (Abb. 10) [200].

Von großem Vorteil ist dabei die Tatsache, dass scheibenförmige Probekörper ohne Nachbearbeitung („as-sintered“-Zustand) getestet werden können [201]. Auf die sonst übliche, sehr aufwändige Herstellung von Biegestäbchen und das Polieren der Oberflächen kann somit verzichtet werden. Gegenüber der etablierten 3- bzw. 4-Punkt-Biegeprüfung besteht zudem keine Gefahr, dass während der Probenpräparation Defekte in den Prüfkörper eingebracht werden, welche häufig die Festigkeitswerte herabsetzen [202].

Pro ausgewählter Precursor/Pulver-Mischung und Pressdruck wurden jeweils fünf Formkörper mit einer Dicke von 6 bis 7 mm hergestellt, an denen dann die Festigkeitsmessungen erfolgten.

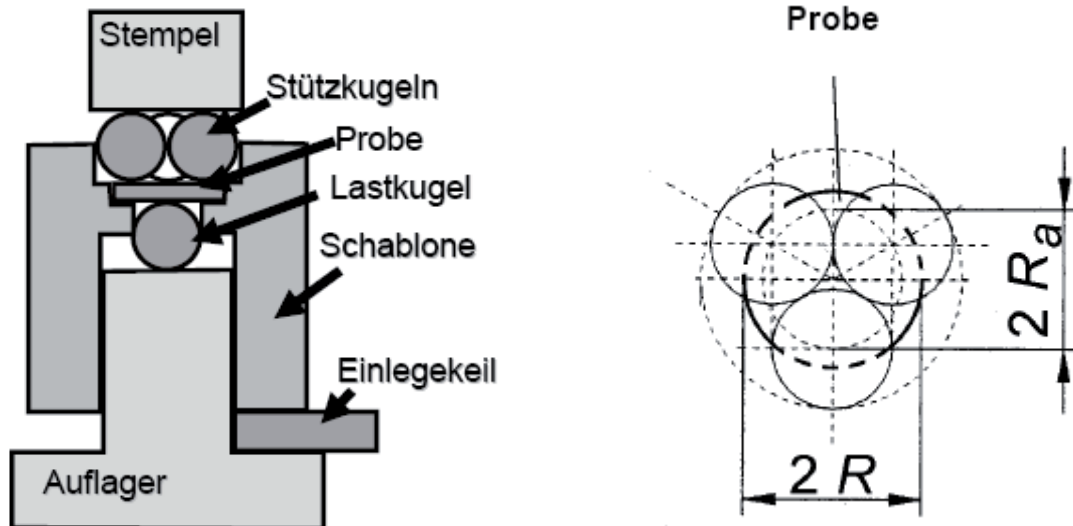


Abb. 10: Prüfaufbau für den 4-Kugel-Versuch [200] (links) und isometrische Ansicht der Proben- und Prüfkugelanordnung [202] (rechts)(ISFK Leoben)

## 3.2 Ausgangsmaterialien

### 3.2.1 Precursoren

Als alternatives Bindemittel für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurde der SiCN-Precursor ABSE verwendet, der am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe durch die Hydrosilylierung und anschließende Ammonolyse von  $\text{MeHSiCl}_2$  und  $\text{MeViSiCl}_2$  mit ca. 75-prozentiger Ausbeute synthetisiert wird, wie von Motz [27] und Hacker [7] beschrieben. Es entsteht so ein farbloser Feststoff, der in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Pentan, Toluol, THF) löslich ist. Je nach Molekulargewicht, welches von 4.500 bis auf über 100.000 g/mol eingestellt werden kann, variiert der Schmelzbereich von ca. 90 bis über 150 °C [4,45]. Das präkeramische Polymer besitzt die Summenformel  $\text{SiNC}_2\text{H}_6$  [7,14] und besteht aus 5-gliedrigen Ringen, die über verbrückende Silazaneinheiten verbunden sind, so dass ein überwiegend linear aufgebautes Polymer entsteht (s. Abb. 11).

Als besonders vorteilhaft für die thermoplastische Verarbeitbarkeit erweist sich beim ABSE-Precursor das Fehlen von reaktiven Si-H- und Si-Vinyl-Gruppen, so dass sich der Precursor als sehr stabil gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erweist und ggf. auch bei Raumtemperatur unter Luft verarbeitet werden kann [3,31,44].

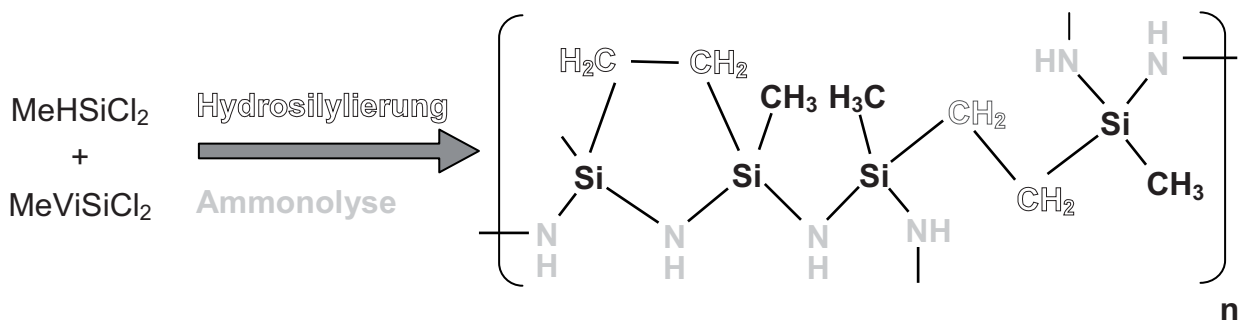


Abb. 11: Herstellung und Struktur des Precursors ABSE [3,27,44]

Die vollständige Vernetzung des ABSE ist durch die thermische Auslagerung bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu erreichen. Dabei findet die Vernetzung im Wesentlichen durch die Transaminierungsreaktion (s. Abb. 2) unter Abspaltung von gasförmigem Ammoniak statt, da dem Polymer außer den vorhandenen NH-Funktionalitäten andere reaktive Gruppen (Si-H oder Si-Vinyl) fehlen.



### Precursorpulver HPS

Um das Verhalten der SiCN-Keramiken unter Gasdrucksinterbedingungen untersuchen zu können (s. Kap. 4.2.1), wurden analog zu dem von Weibelzahl genutzten Verfahren [12] monolithische SiCN-Precursorkeramiken hergestellt. Dafür wurde neben dem ABSE als precursorbasiertem Binder ein thermisch vorvernetztes HPS-Precursorpulver (Vernetzungstemperatur 300 °C, Partikelgröße < 32 µm) verwendet. Dieser Precursor besteht im Polymerzustand aus sechs- und achtgliedrigen Ringen, die aus den in Abbildung 12 dargestellten Struktureinheiten gebildet werden und häufig über verbrückende Silazaneinheiten miteinander verbunden sind. Er weist zudem eine identische Summenformel (SiNC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) wie der ABSE-Precursor auf [14].

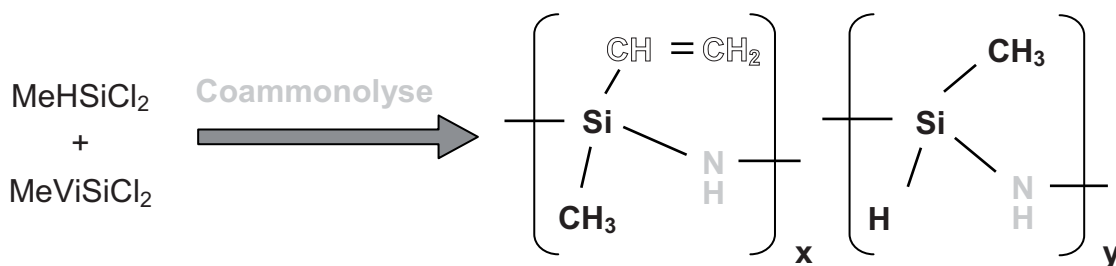


Abb. 12: Herstellung und Struktureinheiten des HPS-Precursors [12,14]

### 3.2.2 Siliziumnitridpulver

Als kostengünstige Pulverkomponente wurde das Pulver-Rezyklat SN verwendet, das bei der Grünbearbeitung von Siliziumnitrid-Presslingen bei der Fa. FCT Ingenieurkeramik anfällt. Dieses aufbereitete Pulver zeichnet sich durch ein sehr gutes Verhältnis von Anschaffungskosten zu Eigenschaften aus. Es besitzt eine Reindichte von 3,23 g/cm<sup>3</sup>, einen  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Anteil von > 84 % und enthält bereits die zum Sintern nötigen Additive (10 Gew.-%). Vor der Verarbeitung wurde das Pulver aufgemahlen und bei 600 °C an Luft kalziniert, um an der Oberfläche anhaftende OH-Gruppen zu entfernen. Der intrinsische Sauerstoffgehalt des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers nach dem Kalzinieren beträgt ca. 1,2 Gew.-% (Sauerstoffgehalt der Sinteradditive nicht eingerechnet). Die Partikelgröße, -morphologie und die spezifische Oberfläche des Pulvers werden explizit in Abschnitt 4.1.2 untersucht.

### 3.3 Prozess zur Herstellung der Precursor/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Formkörper

#### 3.3.1 Herstellung des Granulats aus Precursor und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver

Die Herstellung der Precursor/Pulver-Granulate erfolgte mit einem Granulationsverfahren im Labormaßstab, das in der Vergangenheit bereits von mehreren Autoren genutzt wurde [19,12,119,131,168-170,176,184,187].

Zunächst wurde aus dem präkeramischen Polymer und einem unpolaren Lösungsmittel (Pentan) eine Precursorlösung hergestellt, zu der anschließend das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver hinzugegeben wurde. Nach homogener Durchmischung konnte dann das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer (Typ Heidolph VV2011) abgezogen und die resultierende, feste Precursor/Pulver-Mischung bei reduziertem Druck nachgetrocknet werden. Die Verarbeitung zu einem pressbaren Granulat erfolgte danach in einer Handschuhbox vom Typ MB 200MOD der Fa. MBraun. Die feste Mischung wurde zerkleinert, aufgemahlen und abschließend gesiebt (Siebmaschenweite 250 µm). In Tabelle 4 sind die auf diese Weise hergestellten Precursor/Pulver-Granulate mit den jeweiligen Mischungsverhältnissen nach Masse bzw. Volumen aufgelistet. Außerdem wurde anhand des gemessenen Wertes für die spezifische Oberfläche des SN-Pulvers (s. Kap. 4.1.2) die äquivalente Schichtdicke berechnet, welche sich bei einem gleichmäßigen Überzug der Pulverpartikeln mit dem Precursor ergeben würde.

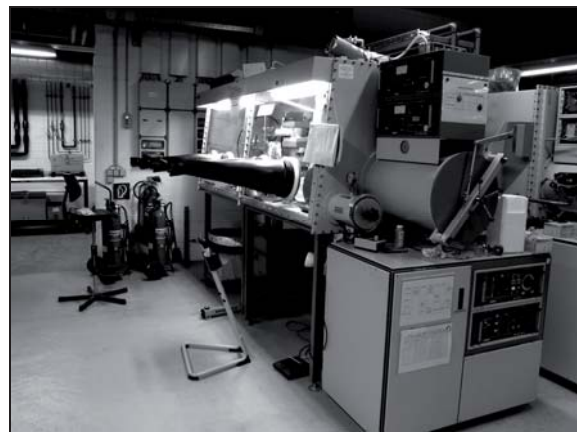
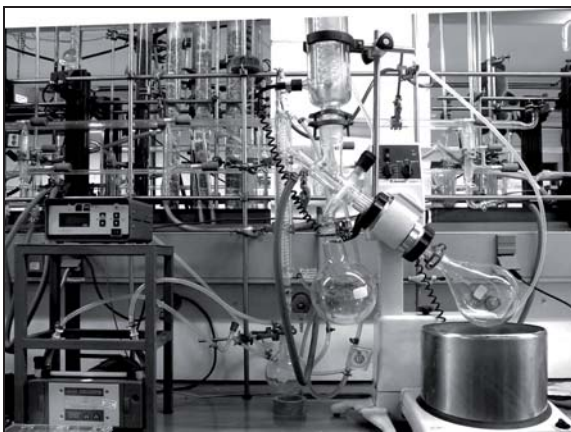


Abb. 13: Rotationsverdampfer VV 2011 (links) und Handschuhbox MB 200MOD (rechts)

Die für die verschiedenen Mischungen verwendete Bezeichnung SN + 5/10/15/20 /30 Gew.-% Precursorgehalt wird in der folgenden Arbeit stets beibehalten, auch wenn

sich infolge von Vernetzung, Pyrolyse bzw. Gasdrucksintern die Zusammensetzung und damit das Mischungsverhältnis im Werkstoff ändert.

Tab. 4: Mischungsverhältnisse und äquivalente Schichtdicken der hergestellten Precursor/Pulver-Granulate

Mischungsverhältnis		Precursor-Schichtdicken-Äquivalent (nm)
Precursor (Gew.%)	Precursor (Vol.%)	
5	13,3	5
10	24,5	11
15	34,0	18
20	42,2	25
30	55,6	43

### 3.3.2 Formgebung

Die hergestellten Precursor/Pulver-Granulate wurden durch axiales Pressen zu zylindrischen Probekörpern weiterverarbeitet. Als Formwerkzeug diente dazu eine gehärtete Metallform mit schwebender Matrize und einem Innendurchmesser von 30 mm. Zur Vermeidung von Dichtegradienten wurde auf eine gleichmäßige Schüttdichte beim Befüllen der Form geachtet. Die Verdichtung des Granulats (Einwaage jeweils 15 g) erfolgte mit fünf unterschiedlichen Pressdrücken (20, 40, 78, 141 und 156 MPa) fertigungsnah unter Luftatmosphäre. Für die Versuche zur Grünbearbeitbarkeit (Kap. 4.2.2) und zur Festigkeit der pyrolysierten SiCN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Formkörper (Kap. 4.2.7) wurden zudem dünne Probekörper (Einwaage jeweils 7 g) hergestellt. Bei Bedarf wurden die Presslinge bis zur Vernetzung bzw. Pyrolyse in einem Exsikkator unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre gelagert.

### 3.3.3 Thermische Vernetzung

Die thermische Vernetzung der Presslinge erfolgte in einem Rohröfen RO 10/100 der Fa. Heraeus. Unter kontinuierlichem Stickstoffstrom von 150 cm<sup>3</sup>/min wurden die Proben mit einer Heizrate von 3 K/min auf 300 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 3 h wieder frei abgekühlt.

### 3.3.4 Grünbearbeitung

Für den Einsatz der Precursor/Pulver-Technologie als potenziell kostengünstige Werkstoff- und Verfahrenstechnik ist auch die spanende Bearbeitbarkeit zur endkonturnahen Fertigung von Bauteilen von entscheidender Bedeutung. Deshalb wurden am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe orientierende Vorversuche durch das Bohren vernetzter Proben durchgeführt. Weitergehende Versuche fanden dann bei der Fa. FCT Ingenieurkeramik statt.

### 3.3.5 Pyrolyse

Um die vernetzten und ggf. bearbeiteten Formkörper zu keramisieren, wurden diese erneut in den Rohrofen des Typs RO 10/100 gegeben. Unter kontinuierlichem Stickstoffstrom (Normaldruckatmosphäre) von  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  wurden die Proben mit  $3 \text{ K/min}$  erhitzt. Zwischen  $300$  und  $700 \text{ °C}$  wurde die Heizrate auf  $1 \text{ K/min}$  reduziert, da sich in diesem Temperaturbereich durch die weitere Vernetzung und die Pyrolyse des Precursors die meisten gasförmigen Reaktionsprodukte abspalten. Nach einer isothermen Haltezeit von 30 Minuten bei der Endtemperatur von  $1000 \text{ °C}$  erfolgte das freie Abkühlen der Proben im Ofen.

### 3.3.6 Gasdrucksintern

Das Gasdrucksintern ausgewählter Proben erfolgte bei der Firma FCT Ingenieurkeramik GmbH in Rauenstein, mit einem Gasdrucksinterofen des Typs FPW 7038 der Fa. KCE. Gemäß dem zweistufigen Standardsinterprogramm der Fa. FCT wurden die pyrolysierten Bauteile bei  $\text{N}_2$ -Normaldruckatmosphäre zunächst auf  $1400 \text{ °C}$  geheizt. Während der weiteren Temperaturerhöhung wurde ein Stickstoffdruck von  $0,2 \text{ MPa}$  (= 2 bar) beaufschlagt (Stufe 1), der ab  $1750 \text{ °C}$  auf  $1 \text{ MPa}$  (Stufe 2) erhöht wurde. Die Maximaltemperatur von  $1800 \text{ °C}$  wurde für drei Stunden gehalten.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel "Ergebnisse und Diskussion" untergliedert sich in vier Themenbereiche. Zunächst wird in Kapitel 4.1 auf die Eigenschaften der verwendeten Precursoren und Pulver eingegangen. Danach erfolgen in Abschnitt 4.2 einige grundlegende Untersuchungen zum Verhalten der präkeramischen Polymere unter Gasdrucksinterbedingungen. Zudem wird in diesem Kapitel auch das Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursor/Pulver-Granulate diskutiert.

In Kapitel 4.3 wird erläutert, wie sich die Precursor/Pulver-Granulate zu Formkörpern verarbeiten lassen. Die bei der Pyrolyse entstehenden porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Bauteile werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur charakterisiert.

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper lassen sich anschließend zu dichten Keramikbauteilen gasdrucksintern. In Abschnitt 4.4 wird daher das Sinterverhalten und die daraus resultierenden, dichten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Keramiken untersucht. Dabei wird die chemische Zusammensetzung, die kristallinen Phasen und ihre Anordnung im Gefüge betrachtet und diskutiert.

Die Kapitel 4.5 und 4.6 beschreiben abschließend, wie sich die entwickelte Precursor/Pulver-Technologie vom Labor- auf den Produktionsmaßstab übertragen lässt.

### 4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Um die bei der Formkörperherstellung auftretenden Effekte und die Eigenschaften erklären zu können, war zunächst eine umfangreiche Charakterisierung der Ausgangsstoffe erforderlich.

#### 4.1.1 Precursoren

##### Precursor ABSE

Für den Einsatz der präkeramischen Polymere als alternative Binder für keramische Pulver sind genaue Kenntnisse des Vernetzungs- und Pyrolyseverhaltens notwendig. Daher wurde der verwendete ABSE-Precursor mittels Thermogravimetrie untersucht. Die während der Vernetzung und der Pyrolyse auftretenden Massenverluste zeigt Abbildung 14. Beim ABSE-Precursor sind diese ausschließlich auf die Abspaltung von

Oligomeren und  $\text{NH}_3$  während der Vernetzung und der Entstehung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  bei der Pyrolyse zurückzuführen. Insgesamt treten bis  $1000\text{ °C}$  ( $\text{N}_2$ -Atm.) Massenverluste von ca. 28 Gew.-% auf, was gut mit den Werten von Kokott-Wenderoth [9] und Traßl [14] korreliert. Durch die chargenweise Herstellung und Aufbereitung kann es allerdings zu Unterschieden beim Anteil der niedermolekularen Verbindungen im Precursor kommen, so dass die während der Vernetzung und der Pyrolyse auftretenden Massenverluste leicht variieren können [9].

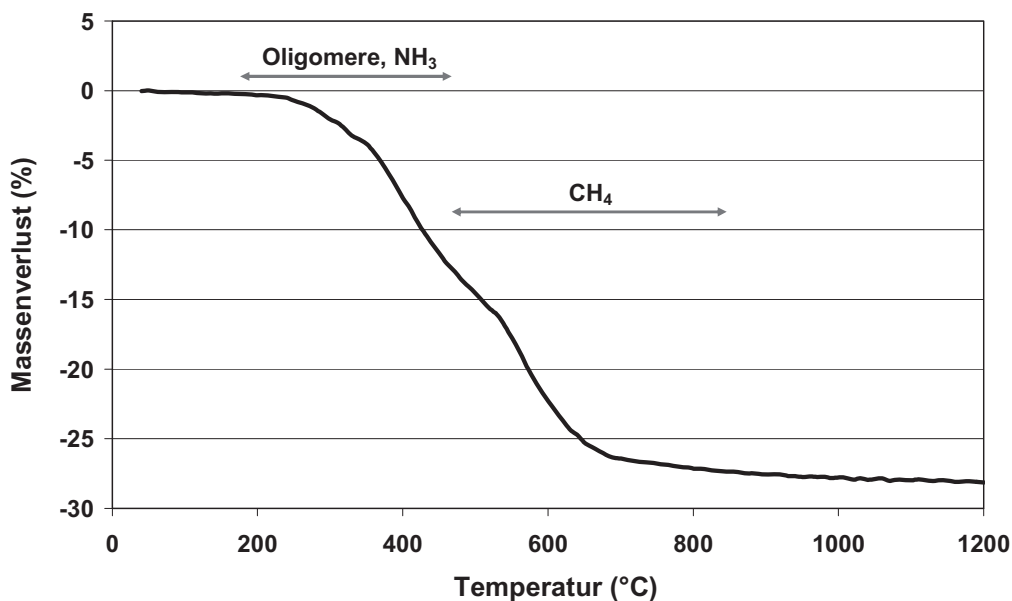


Abb. 14: Thermogravimetrische Untersuchung (mit FTIR-Kopplung) des Precursors ABSE: Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten

Die chemische Zusammensetzung der bei der Pyrolyse des ABSE entstehenden SiCN-Keramik ist in Tabelle 5 ersichtlich [27]. Aus der chemischen Zusammensetzung lassen sich im Folgenden auch die Summenformel und der freie Kohlenstoffanteil für das Pyrolysat herleiten (Tab. 6). Es zeigt sich, dass der ABSE-Precursor einen vergleichsweise hohen Kohlenstoffanteil besitzt. Das ist vor allem auf die stabilen Ethylengruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ ) im ABSE zurückzuführen, die während der Pyrolyse nicht als gasförmiges  $\text{CH}_4$  abgespalten, sondern bevorzugt in das amorphe Precursornetzwerk eingebaut werden [14].

## HPS-Precursorpulver

Bei dem für die Herstellung monolithischer SiCN-Formkörper (s. Kap. 4.2.1) verwendeten, vorvernetzten HPS-Precursorpulver kommt es während der Pyrolyse vor allem durch die Abspaltung von Ammoniak und Methan bis 1000 °C ( $N_2$ -Atm.) zu einem Massenverlust von etwa 23 Gew.-% [12,14]. Die Zusammensetzung der resultierenden SiCN-Keramik ist ebenfalls in Tabelle 5 ersichtlich, die daraus berechenbare Summenformel in Tabelle 6. Der freie Kohlenstoffgehalt fällt mit 25,4 mol-% etwas geringer als beim ABSE-Precursor aus, da der HPS weniger stabile Ethylenbrücken besitzt und so bei der Pyrolyse ein geringerer Kohlenstoffanteil in der SiCN-Keramik verbleibt [14,41].

*Tabelle 5: Elementare Zusammensetzung der Precursoren ABSE [27] und HPS [12] nach der Pyrolyse (1000 °C,  $N_2$ -Atm.)*

Precursor	Zusammensetzung nach den Elementen (Gew.-%)				
	Si	N	C	O	H
ABSE	49,9	20,9	27,2	1,9	< 0,2
HPS	52,0	22,3	25,4	0,3	n.a.

*Tabelle 6: Chemische Summenformeln und freier Kohlenstoffgehalt der Precursoren ABSE (berechnet nach [27]) und HPS [12,41] nach der Pyrolyse (1000 °C,  $N_2$ -Atm.)*

Precursor	Chemische Summenformel	freier Kohlenstoffgehalt (mol-%)
ABSE	$SiN_{0,84}C_{1,28}O_{0,07}H_{0,1}$	29
HPS	$SiN_{0,86}C_{1,14}O_{0,01}$	26

### 4.1.2 $Si_3N_4$ -Pulver

Das verwendete SN-Rezyklatpulver wurde hinsichtlich seiner Partikelgröße, Partikelmorphologie, spezifischen Oberfläche und Phasenzusammensetzung charakterisiert. Die Partikelgrößenverteilung des agglomerierten Pulvers ist in Abb. 15 dargestellt. Sie zeigt, dass das agglomerierte Pulver einen geringen Feinanteil von ca. 1 - 20  $\mu m$  großen Agglomeraten (ca. 10 Vol.-%) aufweist, ansonsten aber hauptsächlich aus Partikel-

agglomeraten mit einem Durchmesser von ca. 40 - 100  $\mu\text{m}$  besteht. Die durchschnittliche Größe der Agglomerate ( $d_{50}$ ) beträgt etwa 80  $\mu\text{m}$ . Dieses Ergebnis deckt sich mit der Lichtmikroskopaufnahme in Abbildung 16 (links), in der eine sehr homogene Größenverteilung der Granalien deutlich wird.

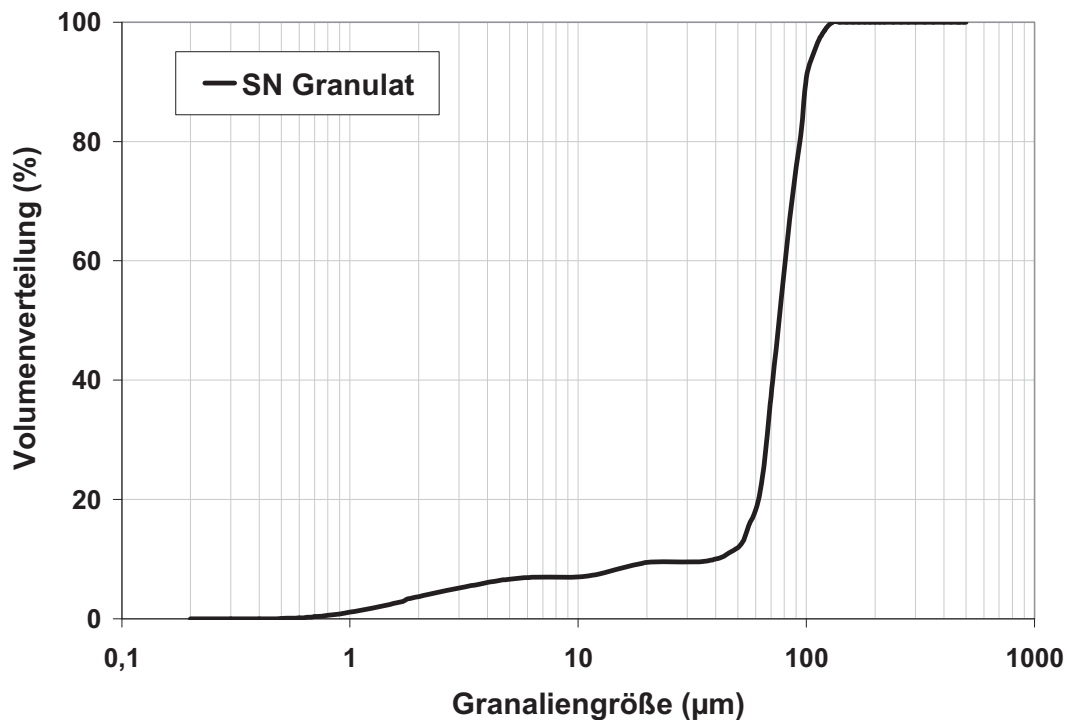


Abb. 15: Granulatpartikelgröße des Siliziumnitrid-Rezyklatpulvers SN (Lasergranulometrie)

Jedes Agglomerat setzt sich aus einer Vielzahl einzelner Primärpartikel zusammen. Diese weisen Durchmesser von ca. 100 nm bis 2  $\mu\text{m}$  und eine kantige, schroffe Oberflächenstruktur auf (s. Abb. 16 rechts). Eine Analyse des Pulvers mittels Ultraschallgranulometrie zeigt, dass die Primärpartikel eine durchschnittliche Partikelgröße ( $d_{50}$ ) von etwa 700 nm besitzen (Abb. 17).

Bedingt durch die Oberflächenstruktur der Primärpartikel hat das SN-Rezyklat eine hohe spezifische Oberfläche von etwa  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  (gemessen nach dem BET-Prinzip). Sphärische Partikel derselben Größenordnung (Durchmesser 700 nm) würden mit  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$  eine deutlich geringere Oberfläche aufweisen.

Abbildung 18 zeigt die röntgenographische Analyse des SN-Pulvers. Neben den Signalen für  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sind auch Signale für die Sinteradditive im Spektrum vorhanden. Das Verhältnis  $\alpha$  zu  $\beta$  beträgt gemäß der Angabe des Herstellers etwa 85 zu 15, weshalb



sich das Pulver zur Herstellung hochwertiger  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken eignet [57]. Für die Reindichte des Pulvers wurde ein Wert von  $3,24 \text{ g/cm}^3$  gemessen.

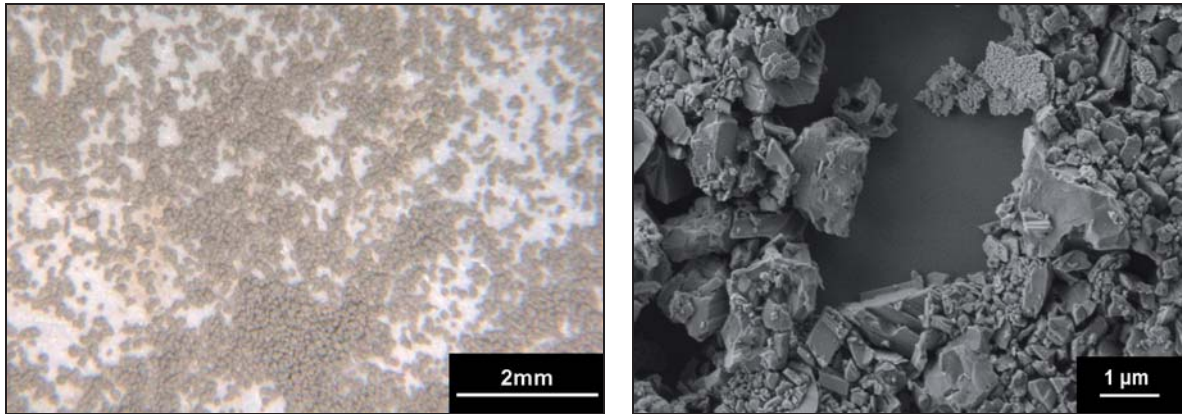


Abb. 16: Stereo-Lichtmikroskopaufnahme des agglomerierten SN-Rezyklats und Rasterelektronenmikroskopaufnahme der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Primärpartikel (rechts)

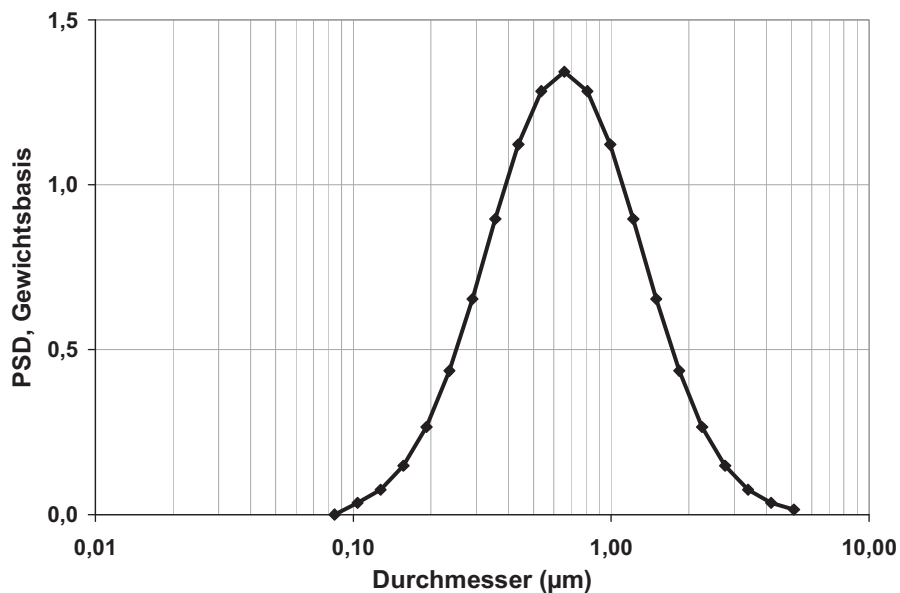


Abb. 17: Primärpartikelgröße des Siliziumnitrid-Rezyklatpulvers SN (Ultraschallgranulometrie)

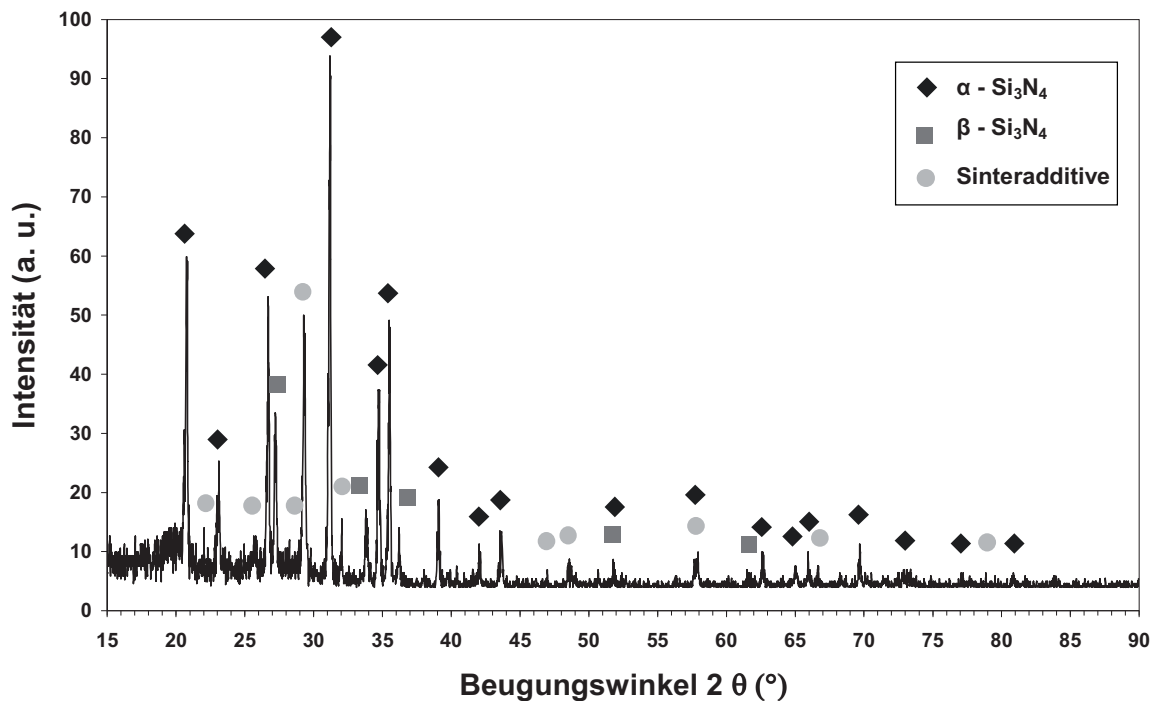


Abb. 18: Röntgenbeugungsanalyse des Rezyklatpulvers SN (gemessen mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

## 4.2 Voruntersuchungen

### 4.2.1 Gasdrucksinterversuche an monolithischen SiCN-Keramiken

In vorangegangenen Arbeiten [12] wurde das Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten von SiCN-Precursorkeramiken bis 1800 °C untersucht. Alle diese Untersuchungen fanden jedoch unter Argon oder Stickstoff mit Normaldruckatmosphäre (0,1 MPa = 1 bar) statt. Da der Atmosphärendruck einen starken Einfluss insbesondere auf die carbothermische Reaktion (Gl. 1) hat [12], musste zu Beginn der Arbeit geprüft werden, wie sich die reine Precursorkeramik unter den besonderen Temperatur- und Druckbedingungen des Gasdrucksinterns (1800 °C, bis zu 1 MPa) verhält. Dazu wurden analog zu Weibelzahl [12] monolithische SiCN-Keramikformkörper hergestellt. Anstelle des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers wurde gemäß dem beschriebenen Granulationsverfahren (Kap. 3.3.1) ein bei 300 °C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre vernetztes HPS-Precursorpulver verwendet und mit 30 Gew.-% unvernetztem ABSE-Precursor als Binder beschichtet. Das resultierende Precursorgranulat wurde dann mit einem Druck von 10 MPa zu Formkörpern gepresst und anschließend unter den in

Kapitel 3.3 beschriebenen Bedingungen vernetzt, pyrolysiert und gasdruckgesintert. Es entstanden so insgesamt vier Proben, deren Massenverluste nach jedem Prozessschritt gemäß Kapitel 3.1.4 ermittelt wurden. An einer dieser Proben wurde nach dem Gasdruck-sintern zudem eine Elementaranalyse durchgeführt (Kap. 3.1.1).

### **Modellrechnung**

Um die Messergebnisse bewerten zu können, ist zunächst eine kurze Abschätzung der in den einzelnen Prozessstadien zu erwartenden Massenverluste und chemischen Zusammensetzungen notwendig.

Im polymeren Zustand ist die Zusammensetzung der beiden Precursoren ABSE und HPS laut Traßl [14] zunächst gleich. Für beide gilt die Summenformel  $\text{SiNC}_2\text{H}_6$ , welche somit auch der Zusammensetzung der monolithischen Formkörper nach dem Pressen entspricht. Unter der Annahme, dass sich der ABSE und der HPS-Precursor in ihrem Pyrolyseverhalten gegenseitig nicht beeinflussen, lässt sich gemäß der linearen Mischungsregel die Zusammensetzung der pyrolysierten Monolithe aus den Summenformeln für das bei 1000 °C ( $\text{N}_2$ -Atm.) pyrolysierte ABSE und HPS (s. Tab. 6) berechnen. Unter Vernachlässigung der jeweiligen Sauerstoffverunreinigungen bzw. Restwasserstoffgehalte ergibt sich die Zusammensetzung des Pyrolysats zu  $\text{SiN}_{0,85}\text{C}_{1,18}$  und der freie Kohlenstoffgehalt zu 27 mol-%. Der Massenverlust müsste nach 1000 °C etwa 24 Gew.-% betragen.

Werden die monolithischen Formkörper anschließend gasdruckgesintert, ist durch den erhöhten Stickstoffdruck auch mit einer Verschiebung der Starttemperatur für die carbothermische Reaktion (Gl. 1) von ca. 1440 °C (0,1 MPa,  $\text{N}_2$ -Atm. [12]) zu höheren Temperaturen zu rechnen. Vergleicht man das zweistufige Temperatur-Druck-Sinterprofil (Kap. 3.3.6) mit thermodynamischen Daten aus der Literatur [120,37,203], so müsste sich durch den Stickstoffdruck von 0,2 MPa (ab 1400 °C) die Starttemperatur der Reaktion auf etwa 1500 °C erhöhen. Da die weitere Erhöhung des Stickstoffdruckes auf 1 MPa jedoch erst bei 1750 °C stattfindet, ist davon auszugehen, dass im Temperaturbereich von 1500 - 1750 °C die carbothermische Reaktion ungehindert ablaufen kann. Bedingt durch den hohen Kohlenstoffgehalt in der pyrolysierten Precursorkeramik ist dabei mit der vollständigen Umsetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu SiC und einem geringen Anteil an Restkohlenstoff zu rechnen. Durch Abspaltung von gasförmigem  $\text{N}_2$  müsste dabei die keramische Ausbeute auf etwa 56,5 Gew.-% absinken.

### Messergebnisse

Vergleicht man diese Modellrechnungen mit den an den Proben gemessenen Werten, so entspricht der Massenverlust nach der Pyrolyse mit 24 Gew.-% dem zuvor berechneten Wert. Werden die monolithischen Formkörper nach der Pyrolyse zudem gasdruckgesintert, besitzen sie danach folgende Zusammensetzung (Tab. 7):

Tabelle 7: Elementare Zusammensetzung von gasdruckgesintertem ABSE

	Zusammensetzung nach den Elementen (Gew.-%)			
	Si	N	C	O
gemessen	68,9	2,7	28,0	0,4

Auf das Silizium bezogen ergibt sich die chemische Summenformel  $\text{SiN}_{0,08}\text{C}_{0,95}\text{O}_{0,01}$ . Röntgendiffraktographiemessungen zeigen zudem, dass sich während des Gasdruck-sinterns kristallines  $\beta$ -SiC (Abb. 19) gebildet hat, so wie es auch Traßl bei seinen Untersuchungen berichtet [14]. Weitere kristalline Phasen sind nicht detektierbar.

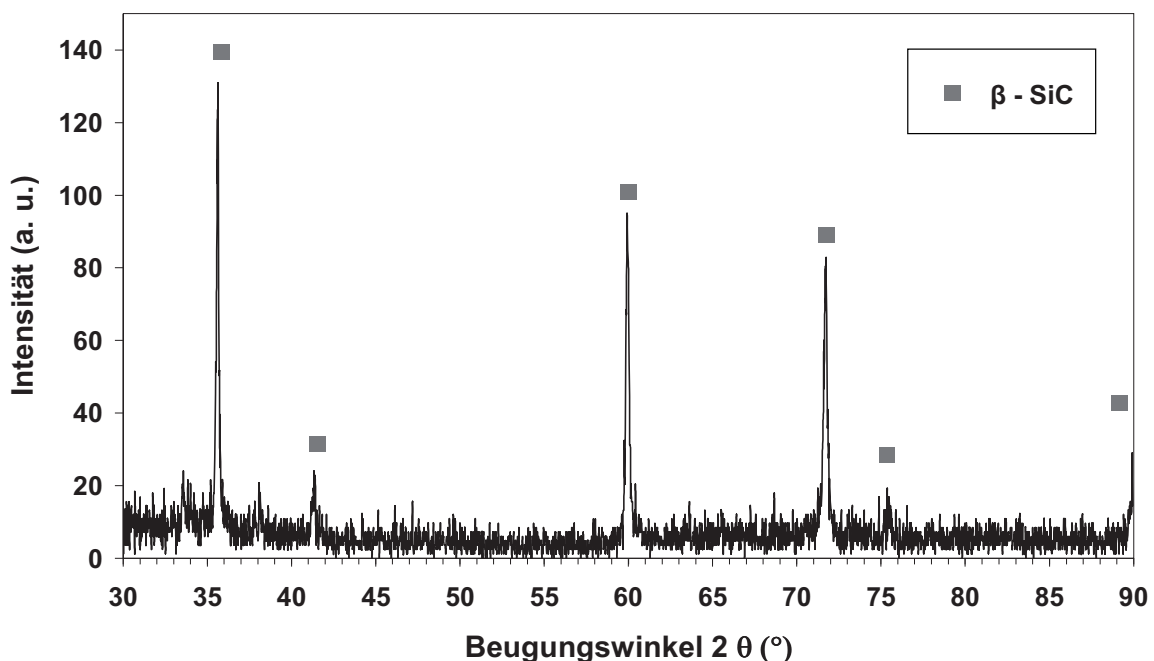


Abb. 19: Kristalline Phasen von monolithischem SiCN nach der Auslagerung unter Gasdrucksinterbedingungen (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.) (gemessen mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung)

Diese Ergebnisse legen nahe, dass unter den Temperatur- und Atmosphärenbedingungen des Gasdrucksinterprozesses die carbothermische Reaktion - wie zu erwarten - fast vollständig abläuft, bis der freie Kohlenstoff zu SiC umgesetzt ist. Allerdings ist in der Probe ursprünglich mehr Kohlenstoff vorhanden, als Silizium für die komplette Umsetzung zu SiC zur Verfügung steht. Trotzdem zeigt die chemische Summenformel  $\text{SiN}_{0,08}\text{C}_{0,95}\text{O}_{0,01}$ , dass weniger Kohlenstoff in der Precursorkeramik verbleibt als ursprünglich berechnet. Dafür ist noch ein kleiner Anteil Stickstoff in der Probe zu finden (ca. 3 Gew.-%). Da sich auch der Sauerstoffgehalt während der Auslagerung reduziert hat (vgl. Tab. 7 mit Tab. 5), ist mit einer Reaktion beider Elemente zu flüchtigem CO zu rechnen, so wie es auch von Lenčěš [117] berichtet wird.

Durch das Entweichen von  $\text{N}_2$  im Zuge der carbothermischen Reaktion wird der Stickstoffgehalt in der Precursorkeramik fast vollständig eliminiert und so der Massenverlust deutlich erhöht. Übereinstimmend mit den theoretischen Abschätzungen ergibt sich bei den Proben eine keramische Ausbeute von  $56,1 \pm 0,6$  Gew.-%. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den Massenverlusten von 24 Gew.-% während der Pyrolyse beim Gasdrucksintern (1000 - 1800 °C) ein weiterer Massenverlust von etwa 22 Gew.-% auftritt. Von einem ähnlich hohen Massenverlust (19 Gew.-%) berichtet auch Zemanova [20], die eine precursorbasierte SiCN-Keramik bei 1800 °C heißpresste.

## **Resümee**

Die Untersuchungen zum Pyrolyse- und Sinterverhalten der monolithischen SiCN-Precursorkeramik zeigen, dass unter den speziellen Temperatur- und Druckverhältnissen des Gasdrucksinterns kristallines Siliziumkarbid entsteht. Werden die Precursoren wie beabsichtigt als Sinteradditiv für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingesetzt, ist es jedoch schwierig, klare Aussagen über die Bildung von kristallinem SiC und die entstehende Zusammensetzung zu machen. Stattdessen muss damit gerechnet werden, dass der Kohlenstoff im SiCN ggf. auch mit Sauerstoffverunreinigungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver und mit den sauerstoffhaltigen Sinteradditiven reagieren kann. Für die Precursor/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver-Mischungen muss deshalb untersucht werden, welche chemische Zusammensetzung, kristalline Phasen und Gefügestrukturen beim Gasdrucksintern entstehen.

## 4.2.2 Charakterisierung der Precursor/Pulver-Mischungen

Für den Einsatz der Precursoren als alternative Binder für keramische Pulver müssen die gemäß Kapitel 3.3.1 hergestellten Precursor/Pulver-Mischungen hinsichtlich ihrer Dichte, der chemischen Zusammensetzung und der bei der Keramisierung auftretenden Massenverluste charakterisiert werden.

### Reindichte der Precursor/Pulver-Granulate

Die zu erwartende Reindichte ( $\rho_{RG}$ ) der Precursor/Pulver-Granulate lässt sich gemäß der linearen Mischungsregel (Gl. 15) aus den Dichten des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers ( $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ , s. Kap. 3.2.2) bzw. des präkeramischen Polymers ( $\rho_{\text{ABSE}}$ , s. Abb. 3) und dem Volumenanteil des Precursorpolymers in der Mischung ( $V_{\text{ABSE}}$ , s. Tab. 4) berechnen. Eine Auflistung der theoretischen Reindichte liefert Tabelle 8.

$$\rho_{RG} = \rho_{\text{ABSE}} \cdot V_{\text{ABSE}} + \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot (1 - V_{\text{ABSE}}) \quad (\text{Gl. 15})$$

Der Vergleich mit den gemessenen Werten (Reindichte gem.) aus der He-Pyknometrie zeigt, dass die Messwerte sehr gut mit dem theoretischen Rechenmodell korrelieren. Mit dem verwendeten Granulationsverfahren gelingt es demnach, sehr homogene Precursor/Pulver-Mischungen herzustellen. Lediglich der geringe Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert bei der Mischung SN + 30 Gew.-% ABSE deutet auf eine geringe Schwankung des Mischungsverhältnisses von Precursor zu Pulver oder eine leichte Sauerstoffverunreinigung des Granulates hin.

Tab. 8: Reindichten der unterschiedlichen Precursor/Pulver-Granulate: Vergleich der theoretischen Berechnungen (Gl. 15) mit den Messwerten aus der He-Pyknometrie

Precursoranteil (Gew.-%)	Reindichte berechnet ( $\text{g/cm}^3$ )	Reindichte gemessen ( $\text{g/cm}^3$ )
10	2,69	2,70
20	2,32	2,33
30	2,04	2,13

### **Chemische Zusammensetzung der Precursor/Pulver-Granulate**

Für eines der Precursor/Pulver-Granulate (Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE) wurde mittels Elementaranalyse die chemische Zusammensetzung bestimmt und zum Vergleich die theoretische Zusammensetzung berechnet.

Bei der Berechnung der Zusammensetzung wird für den ABSE-Precursor von einer chemischen Summenformel  $\text{SiNC}_2\text{H}_6$  (s. Kap. 4.1.1) ausgegangen. Für das SN-Pulver wird ein Sauerstoffgehalt von 1,2 Gew.-% und ein Sinteradditivanteil von 10 Gew.-% vorausgesetzt (s. Kap. 4.1.2). Geht man davon aus, dass der Precursor lediglich die Oberfläche der Pulverpartikel überzieht, aber keine Reaktionen zwischen beiden Komponenten stattfinden, berechnet sich die chemische Zusammensetzung für die einzelnen Elemente gemäß der linearen Mischungsregel (analog zu Gl. 15).

Vergleicht man die so berechneten Elementkonzentrationen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (Tab. 9), kann man eine gute Übereinstimmung der Werte feststellen. Einen Unterschied zwischen den berechneten und den gemessenen Werten zeigt sich lediglich für den Anteil der Elemente Sauerstoff und Stickstoff. Die Ursache dafür ist, dass zum einen bei der Berechnung der chemischen Zusammensetzung die intrinsische Sauerstoffverunreinigung des Precursors nicht berücksichtigt wurde. Entsprechend wurde bei der Berechnung die Sauerstoffkonzentration zu niedrig und die Stickstoffkonzentration zu hoch angesetzt. Zum anderen kann bei der Granulatherstellung ein kurzzeitiger Kontakt der Precursor/Pulver-Mischung mit der Luftatmosphäre nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Durch die Reaktion des Precursors mit der Luftfeuchtigkeit (s. Abb. 4) kann es leicht zu einem geringfügigen Eintrag von Sauerstoff zu Lasten des  $\text{N}_2$ -Gehaltes kommen.

*Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung des Precursor/Pulver-Granulates SN + 20 Gew.-% ABSE im Ausgangszustand: Berechnete und gemessene Werte*

Granulat	Zusammensetzung nach den Elementen (Gew.-%)					
	Si	N	C	O	H	Sinteradditiv
berechnet	51,1	31,5	6,7	1,0	1,7	8,0
gemessen	51,1	30,2	6,9	2,1	1,6	8,1

### **Massenverluste der Precursor/Pulver-Granulate während der Pyrolyse**

Weiterhin war es erforderlich zu untersuchen, ob durch das Einbringen von Pulverpartikeln in den Precursor das Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der präkeramischen Polymere beeinträchtigt wird. Dazu wurden Thermogravimetriemessungen an Granulaten mit unterschiedlichem Precursorgehalt durchgeführt und jeweils der Massenverlust bestimmt. In Tabelle 10 sind die zu erwartenden Massenverluste für unterschiedliche Precursor-/Pulver-Mischungen aufgelistet. Da für das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver kein Massenverlust zu erwarten ist, berechnen sich die Werte anhand des Precursorbinderanteils (in Gew.-%) in der Precursor/Pulver-Mischung und des Massenverlustes des reinen Precursors. Gemäß dem Ergebnis aus Kapitel 4.1.1 wurde bei der Berechnung ein Massenverlust von 28 Gew.-% für den reinen ABSE-Precursor zugrundegelegt.

*Tab. 10: Berechneter Massenverlust für die Precursor/Pulver-Granulate nach der Pyrolyse (1000 °C,  $\text{N}_2$ -Atm.) in Abhängigkeit vom Precursorgehalt*

<b>Precursoranteil im Granulat (Gew.-%)</b>	<b>Massenverlust berechnet (Gew.-%)</b>
<b>0</b>	<b>0</b>
<b>10</b>	<b>2,8</b>
<b>15</b>	<b>4,2</b>
<b>20</b>	<b>5,6</b>
<b>30</b>	<b>8,4</b>
<b>100</b>	<b>28</b>

Die tatsächlichen Massenverluste aus den Thermogravimetrie-Messungen (Abb. 20) korrelieren sehr gut mit den berechneten Werten nach Tabelle 10. Es kann festgestellt werden, dass sich die Verluste entsprechend der Mischungsregel proportional zum Gewichtsanteil des eingebrachten Precursors verhalten.

Die Abweichung der Messwerte von den theoretischen Berechnungen beträgt weniger als  $\pm 1,5$  Prozentpunkte. Möglichen Fehlerquellen stellen zum einen die Messgenauigkeit der Linseis-Thermowaage ( $\pm 1\%$ ) und zum anderen leichte Inhomogenitäten in den analysierten Precursor/Pulver-Granulaten dar, deren Einfluss auf das Messergebnis durch die geringe Einwaage von lediglich 25 mg Probenmaterial sehr stark sein kann. Auffallend ist außerdem der Anstieg der Massenkurve für das reine SN-Rezyklatpulver ab einer



Temperatur von ca. 1000 °C. Als Ursache kommen Sauerstoffverunreinigungen in der Ofenatmosphäre in Betracht, die eine leichte Oxidation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers bewirken können.

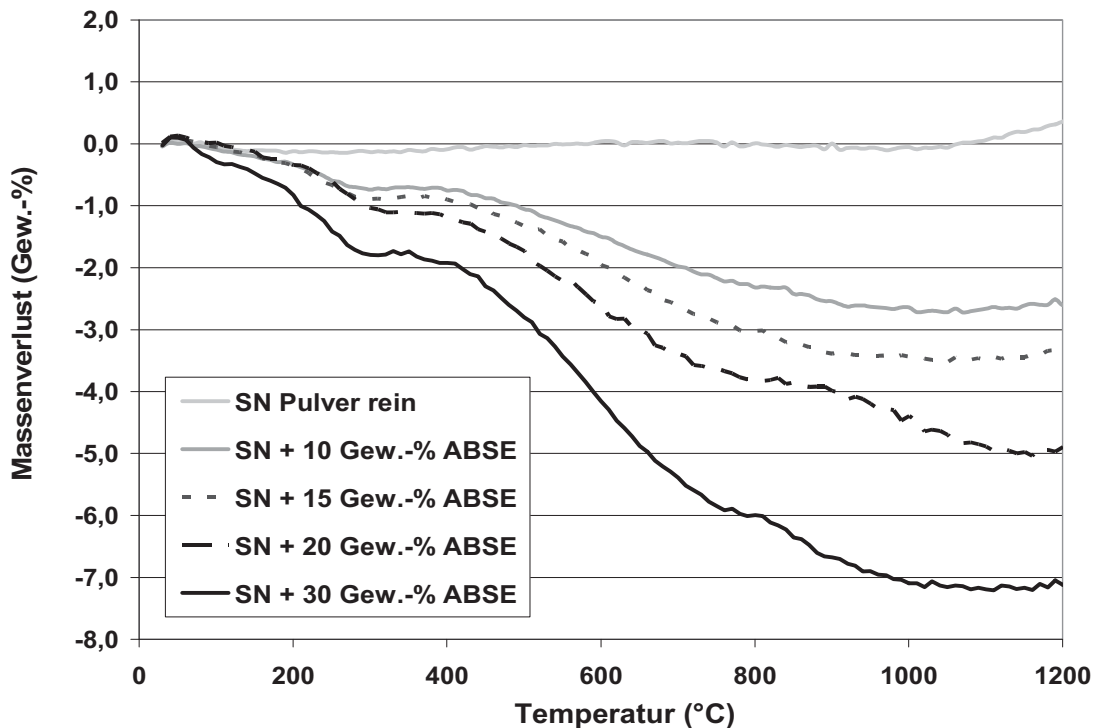


Abb. 20: Thermogravimetrische Untersuchung unterschiedlicher Precursor/Pulver-Mischungen SN + ABSE und des reinen SN-Pulvers (Referenz)

## Resümee

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zeigen, dass sich die präkeramischen Polymere gut mit dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver zu Precursor/Pulver-Mischungen umsetzen lassen. Eine Beeinträchtigung des Vernetzungs- und Pyrolyseverhaltens der Precursoren durch die Zugabe des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers kann nicht festgestellt werden.

## 4.3 Pyrolysierte Precursor/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Werkstoffe

### 4.3.1 Herstellung und Eigenschaften gepresster Formkörper

Die Herstellung precursorbasierter Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe erfolgt über die Kompaktierung der Precursor/Pulver-Granulate mit 5, 10, 20 bzw. 30 Gew.-% ABSE. Dazu wurden gemäß der Beschreibung aus Kapitel 3.3.2 scheibenförmige Probekörper gepresst. Die Precursor/Pulver-Granulate ließen sich gut verdichten und die resultierenden Formkörper erwiesen sich als formstabil.

Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der geometrischen Dichte der Presslinge vom uniaxialen Pressdruck bei der Formgebung und dem ABSE-Precursorgehalt des verwendeten Granulates.

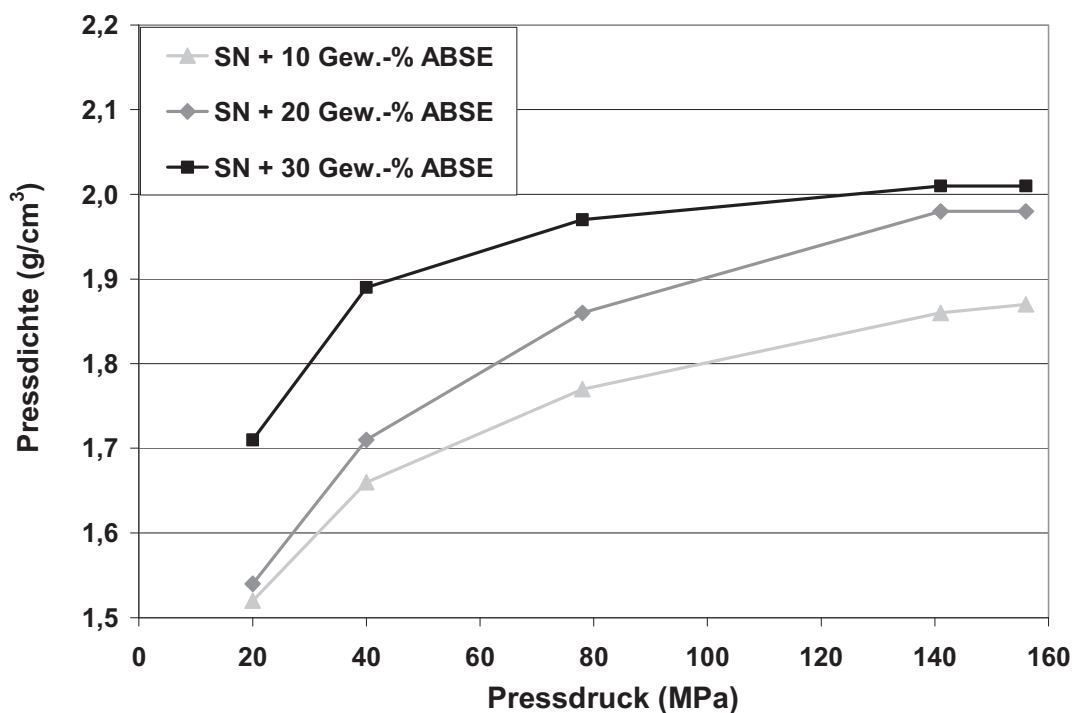


Abb. 21: Geometrische Dichte der Formkörper nach dem Pressen: Abhängigkeit von Pressdruck und Precursorgehalt.

Mit Zunahme des Pressdruckes werden die Precursor/Pulver-Granulate besser kompaktiert und die geometrische Dichte der Presslinge steigt an. Ebenso erhöht sich die

Dichte mit dem Precursorgehalt des Granulats, da der precursorbasierte Binder teilweise in die Zwischenräume der Partikel gepresst wird und diese auffüllt. Aus diesem Grund steigt die Kantenstabilität der Formkörper sowohl mit dem Precursorgehalt der Mischung, als auch dem Pressdruck bei der Formgebung an. Dieses Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen von Onoda [204], nach denen die Festigkeit von Grünkörpern mit dem Bindergehalt und der Dichte der Formkörper ansteigt. Der asymptotische Verlauf der Dichtekurven für die Mischungen mit 20 bzw. 30 Gew.-% ABSE in Abbildung 21 deutet allerdings darauf hin, dass die Dichte der Formkörper durch die weitere Erhöhung des Pressdruckes über 156 MPa kaum noch gesteigert werden kann.

Gemäß Kapitel 3.1.6 lässt sich anhand der gemessenen Dichtewerte der Formkörper und der Reindichte der Precursor/Pulver-Granulate aus Kapitel 4.2.2 (Tab. 8) die Porosität der Presslinge berechnen. Abbildung 22 zeigt, dass die Porosität erwartungsgemäß mit steigendem Pressdruck und höherem Precursorgehalt abfällt. Das gleiche Verhalten beschreibt Onoda [204] ebenfalls.

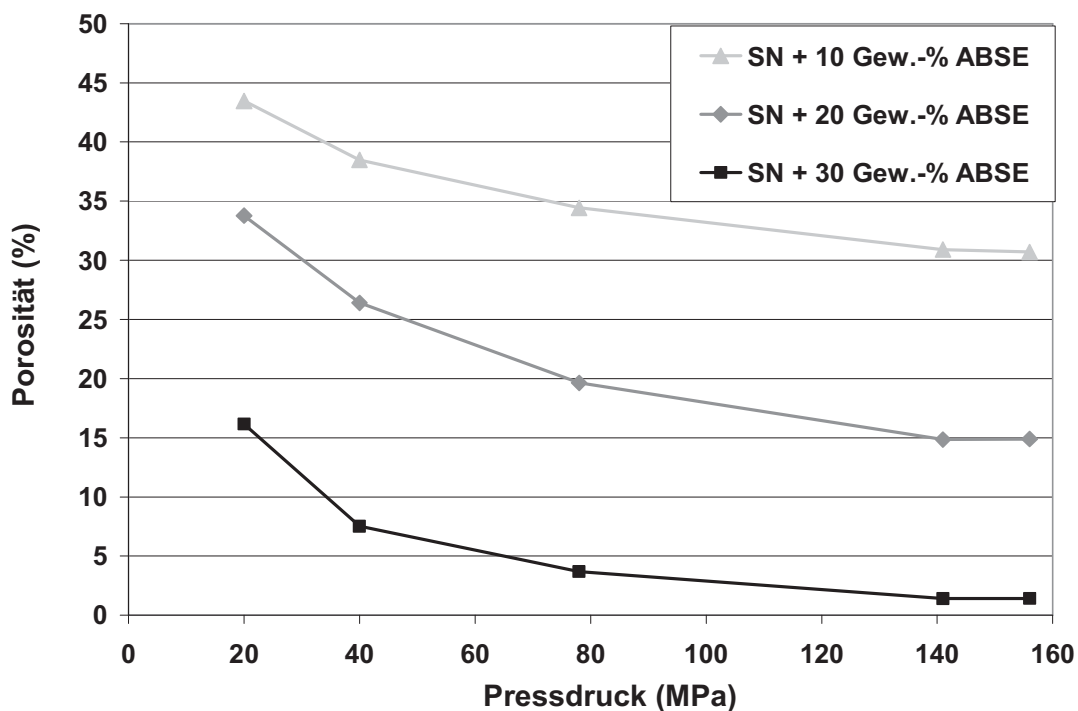


Abb. 22: Porosität der Formkörper nach dem Pressen in Abhängigkeit von Pressdruck und Precursorgehalt

### 4.3.2 Vernetzung und Pyrolyse der gepressten Formkörper

Nach der Formgebung werden die Presslinge unter den in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Bedingungen thermisch vernetzt. Die Umwandlung des schmelzbaren und löslichen Precursors in ein unschmelzbares Duomer sorgt dabei für eine Verfestigung der Formkörper. Wird danach die Auslagerungstemperatur weiter erhöht, findet die Pyrolyse des Precursorbinders statt. Je höher der Precursorgehalt in der Probe, desto dunkler färben sich dabei die Formkörper (s. Abb. 23), bedingt durch die Separation von freiem Kohlenstoff bei der Pyrolyse des Precursors [145].

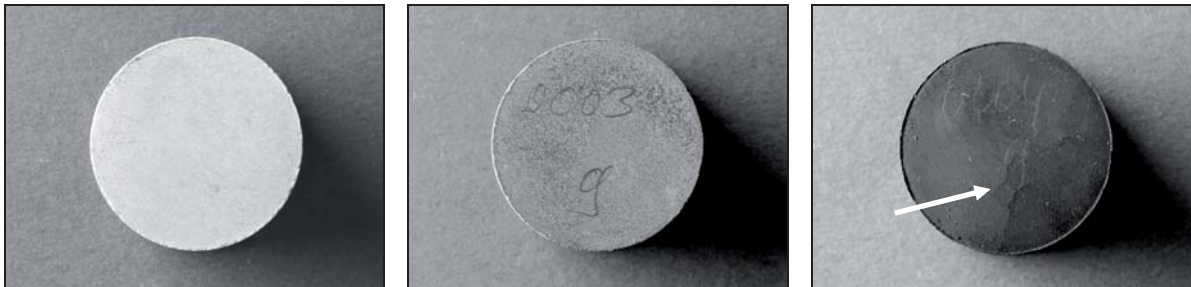


Abb. 23: Proben mit unterschiedlichen Precursorgehalten, gepresst mit 141 MPa, nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.): SN + 10 (links) und 20 Gew.-% ABSE (Mitte). Bei 30 Gew.-% ABSE (rechts) Entstehung von Rissen und Blasen bereits nach der Vernetzung (weißer Pfeil)

Während die meisten Proben die thermische Vernetzung fehlerfrei überstehen und formstabil bleiben, weisen einige der Formkörper danach Risse und Blasen auf. Einwandfrei bleiben die Proben, die aus den Precursor/Pulver-Granulaten mit 5 bis 20 Gew.-% ABSE und einem maximalen Pressdruck von bis zu 141 MPa hergestellt wurden (Abb. 23 links und Mitte). Erhöht man den Pressdruck jedoch auf 156 MPa, kommt es bei Proben aus den Mischungen mit niedrigem Precursorgehalt (5 - 10 Gew.-%) zur Entstehung von Presskegeln (radiale Risse), so wie es auch Weibelzahl von monolithischen Precursorformkörper berichtet [12]. Die Ursache für die Entstehung der Risse ist auf ein Verkleben des Precursorbinders mit der Preßmatrize während des Pressens zurückzuführen. Bei der Druckentlastung und der Entformung der tablettenförmigen Proben aus der Pressform tritt dann eine inhomogene Druckverteilung auf. Dies führt zu inneren Spannungen in den Formkörpern, die bei der anschließenden thermischen Vernetzung die radialen Risse verursachen.

Sind hingegen 30 Gew.-% Precursorpolymer im Ausgangsgranulat vorhanden, treten an den daraus hergestellten Formkörpern nach der Vernetzung häufig Risse und Blasen auf

(Abb. 23 rechts). Davon ausgenommen sind lediglich die Proben, die mit dem niedrigsten Pressdruck (20 MPa) hergestellt wurden. Die wesentliche Ursache für das Auftreten von Rissen und Blasen ist, dass der hohe Precursorgehalt in Verbindung mit einem hohen Pressdruck eine zu starke Verdichtung der Presslinge bewirkt. Werden Formkörper mit weniger als 10 % Porosität nach dem Pressen thermisch vernetzt, können die entstehenden Zersetzungsgase nicht mehr aus der Probe entweichen und bilden hohe Partialdrücke im Probeninneren, die die Formkörper beschädigen (s. Abb. 24) oder gar zerstören können.

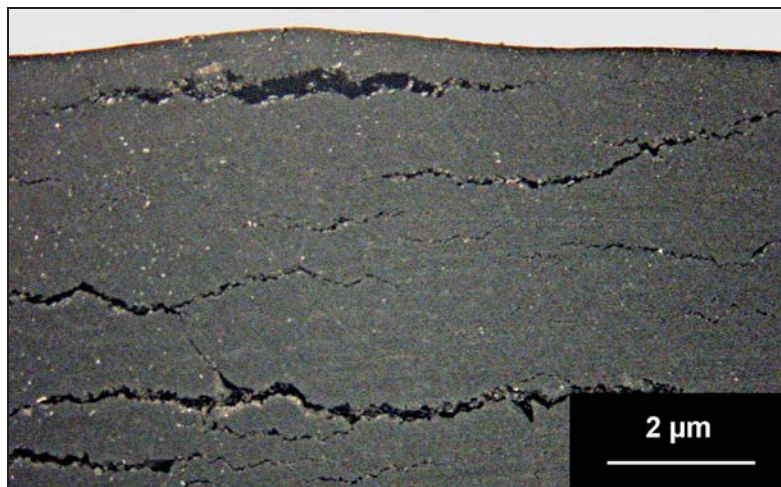


Abb. 24: Formkörper aus SN + 30 Gew.-% ABSE: Entstehung von Rissen ab einem Pressdruck von 40 MPa (Stereo-Lichtmikroskopaufnahme, Probe pyrolysiert bei 1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.)

Die Rissbildung während der Vernetzung infolge einer zu geringen Porosität berichtet auch Weibelzahl für monolithische SiCN-Formkörper, die aus artgleichen Precursoren und vorvernetzten Precursorpulvern hergestellt wurden [12]. Er beschreibt außerdem, dass durch die starke Volumenschwindung des Precursors bei der Pyrolyse starke innere Spannungen in der monolithischen SiCN-Keramik auftreten, die zur Zerstörung der Formkörper führen können [12].

Die in dieser Arbeit entwickelten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe mit 10 bis 20 Gew.-% Precursorgehalt bleiben jedoch bei der Pyrolyse intakt. Der wesentliche Grund dafür ist, dass durch die Verwendung des inerten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulvers anstelle des noch nicht keramisierten Precursorpulvers die Schwindung während der Vernetzung und der Pyrolyse wesentlich geringer ausfällt (s. Kap. 4.3.6). Außerdem können innere Spannungen, die beim Pressen in die Formkörper eingebracht werden, durch das vorteilhafte Vernetzungsverhalten des ABSE-Precursors ausgeglichen werden. Der Precursor erweicht bereits ab ca. 100 °C, so

dass innere Spannungen durch Relaxationseffekte abgebaut werden können, bevor die Formkörper durch die Vernetzungsreaktion ab ca. 200 °C aushärten.

### Grünbearbeitbarkeit

Die thermische Vernetzung bewirkt nicht nur eine Verbesserung der Handhabbarkeit und der Festigkeit der Formkörper, sondern ermöglicht auch die Bearbeitung der Bauteile mittels spanabhebender Verfahren. Abbildung 25 zeigt die Herstellung eines Musterbauteiles in den einzelnen Prozessabschnitten. Es verdeutlicht, dass sich die mittels Precursor/Pulver-Verfahren hergestellten Grünkörper spanend bearbeiten lassen. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Weibelzahl überein, der über eine gute Grünbearbeitbarkeit für precursorbasiertes monolithisches SiCN berichtet [12].

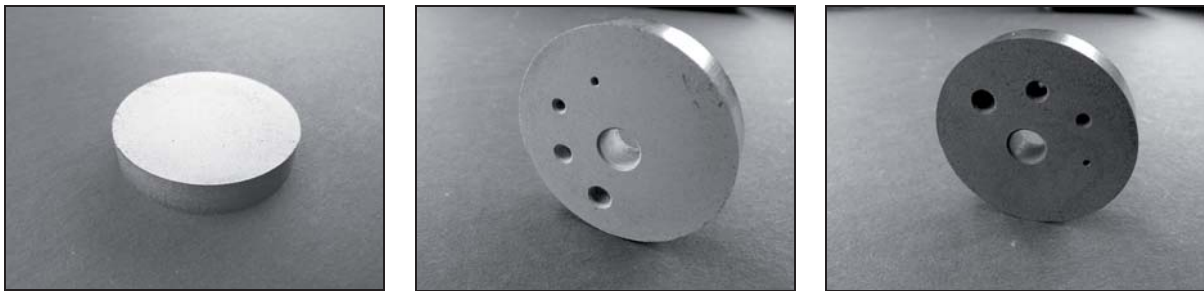


Abb. 25: Vorversuche zur Grünbearbeitung an Probekörpern aus SN + 20 Gew.-% ABSE; Abbildung links zeigt den Formkörper nach dem Pressen, Abbildung in der Mitte thermisch vernetzt (300 °C, 3h unter N<sub>2</sub>-Atm.) und grünbearbeitet; Abbildung rechts nach der Pyrolyse (1000 °C, 1h, N<sub>2</sub>-Atm.)

#### 4.3.3 Massenverluste während der Pyrolyse

Werden die gepressten Formkörper vernetzt und pyrolysiert, treten durch die Abspaltung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (s. Kap. 4.1.1) Massenverluste auf. Da sich diese unter anderem auf die Dichte, die Porosität und die Schwindung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe auswirken (s. Kap. 4.3.6) ist es notwendig, die an den Formkörpern auftretenden Massenverluste zu ermitteln und mit den theoretisch zu erwartenden Werten zu vergleichen. Eine Abschätzung der im Zuge der Vernetzung und Pyrolyse zu erwartenden Massenverluste wurde bereits in Kapitel 4.2.2 durch die Untersuchung der Precursor/Pulver-Granulate durchgeführt (s. Tab. 10).

Die an den Formkörpern gemessenen Massenverluste erweisen sich als unabhängig vom Pressdruck der Formgebung, steigen aber erwartungsgemäß mit zunehmendem Precursorgehalt in der Probe an (s. Tab. 11). Ein Vergleich der Messwerte mit den Berechnungen zeigt eine gute Korrelation der Werte.

Tab. 11: Gemessene Massenverluste der Formkörper nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.):  
Vergleich mit den berechneten Werten (s. Tab. 10)

Precursoranteil (Gew.-%)	Massenverlust berechnet (Gew.-%)	Massenverlust gemessen (Gew.-%)
10	2,8	2,5
20	5,6	5,6
30	8,4	7,6

#### 4.3.4 Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung und der entstehenden kristallinen Phasen liefert weitere Erkenntnisse über das Pyrolyseverhalten und die Eigenschaften der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper.

##### Chemische Zusammensetzung

Während der Pyrolyse der Formkörper kommt es durch die Keramisierung des Precursors zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe ermöglicht eine Elementaranalyse, die exemplarisch an einer Probe aus pyrolysiertem SN + 20 Gew.-% ABSE durchgeführt wurde. Damit die Ergebnisse dieser Analyse besser beurteilt werden können, wird die chemische Zusammensetzung zudem anhand des folgenden Berechnungsmodells abgeschätzt:

Entsprechend dem Keramisierungsverhalten des reinen ABSE-Precursors (s. Kap. 4.1.1) wird bei der Berechnung davon ausgegangen, dass der Precursorbinder nach der Pyrolyse bei 1000 °C etwa 28 Gew.-% an Masse verloren hat und eine chemische Zusammensetzung gemäß Tabelle 5 (Kap. 4.1.1) aufweist. Für das SN-Pulver inklusive der Sinteradditive wird dagegen angenommen, dass es bis 1000 °C hinsichtlich seiner Menge und Zusammensetzung unverändert bleibt.

Bei der Berechnung der chemischen Zusammensetzung muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich durch den Massenverlust des Precursors bei der Pyrolyse sowohl die Gesamtmasse der Precursor/Pulver-Mischung als auch die Massenanteile der beiden Komponenten SiCN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> verändern. Eine Berechnung der Menge des bei der Pyrolyse gebildeten SiCN ( $m_{\text{SiCN}}$ ) ist anhand des Massenverlustes ( $\Delta m_{\text{Pyr}} / m_{\text{Press}} = 28\%$ ) und der ursprünglichen Precursormasse in der Mischung ( $m_{\text{ABSE}}$ ) möglich (Gl. 16). Da der Massenverlust des Precursors jedoch auch die Gesamtmasse nach der Pyrolyse ( $m_{\text{Pyr}}$ ) gegenüber dem gepressten Zustand ( $m_{\text{Press}}$ ) reduziert (s. vorhergehendes Kapitel), muss eine Korrekturrechnung (Gl. 17) vorgenommen werden, um die dadurch entstehende Abweichung auszugleichen.

$$m_{\text{SiCN}} = m_{\text{ABSE}} \times \left( 1 - \frac{\Delta m_{\text{Pyr}}}{m_{\text{Press}}} \right) \quad (\text{Gl. 16})$$

$$M_{\text{SiCN}} = \frac{m_{\text{SiCN}}}{m_{\text{Pyr}}} = \frac{m_{\text{SiCN}}}{m_{\text{Press}} - (m_{\text{ABSE}} - m_{\text{SiCN}})} \quad (\text{Gl. 17})$$

Mit dem Massenanteil der SiCN-Keramik ( $M_{\text{SiCN}}$ ) lässt sich die chemische Zusammensetzung mit Hilfe der linearen Mischungsregel (analog zu Gl. 15) berechnen. Die anhand dieses Berechnungsmodells ermittelte Zusammensetzung für die Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE ist zusammen mit den Messergebnissen aus der Elementaranalyse in Tabelle 12 aufgeführt. Ein Vergleich zeigt, dass die Messwerte für Silizium und die Sinteradditive gut mit der berechneten Zusammensetzung korrelieren. Gegenüber der Berechnung zeigt sich bei der Messung allerdings ein erhöhter Sauerstoffanteil in der Probe, während die Konzentration der Elemente Stickstoff und Kohlenstoff niedrigere Werte annimmt. Analog zur Untersuchung der Precursor/Pulver-Granulate in Kapitel 4.2.2 ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass der Sauerstoff die beiden Elemente Stickstoff und Kohlenstoff zum Teil substituiert.

*Tabelle 12: Elementare Zusammensetzung von SN + 20 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre): berechnete und gemessene Werte*

SN + 20 Gew.-% ABSE (pyrolysiert)	Zusammensetzung nach den Elementen (Gew.-%)				
	Si	N	C	O	Sinteradditiv
<b>berechnet</b>	<b>53,4</b>	<b>32,7</b>	<b>4,1</b>	<b>1,3</b>	<b>8,5</b>
<b>gemessen</b>	<b>52,7</b>	<b>29,9</b>	<b>3,5</b>	<b>5,5</b>	<b>8,4</b>



Die Ursache für die Diskrepanz der Werte von Berechnung und Messung liegt zum Teil daran, dass die intrinsische Sauerstoffverunreinigung des Precursorpolymers bei der Berechnung vernachlässigt wurde. Da jedoch die gemessene Sauerstoffkonzentration bei dieser Messung deutlich höhere Werte annimmt als bei der Analyse des nichtpyrolysierten Granulates (vgl. Kap. 4.2.1), muss von einer zusätzlichen Sauerstoffaufnahme bei der Verarbeitung der Granulate und der Pyrolyse der Formkörper ausgegangen werden. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, erfolgte die Formgebung der Granulate fertigungsnah an Luft. Durch diesen kurzzeitigen Kontakt kann es zur Hydrolysereaktion zwischen dem Precursor und der Luftfeuchtigkeit kommen, wobei Sauerstoff vom Precursor aufgenommen und ein Teil des Stickstoffs in Form von gasförmigem Ammoniak abgespalten wird (vgl. Abb. 4). Zudem können Sauerstoffverunreinigungen in der  $N_2$ -Ofenatmosphäre ( $O_2 < 50$  vpm) bei der Pyrolyse der Formkörper weitere Reaktionen gemäß den Gleichungen 2 bis 4 (s. Kap. 2.2) verursachen. Diese verringern den Kohlenstoff- und den Stickstoffgehalt und bewirken den Einbau von Sauerstoff in die Precursorkeramik.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit Beobachtungen von Mucalo [205], Colombo [206] und Günthner [5] überein, die ebenfalls beschreiben, dass die Verarbeitung an Luft sowie  $O_2$ -Verunreinigungen in der Ofenatmosphäre zu einer Sauerstoffaufnahme bei der Precursorkeramik führen.

### **Kristalline Phasen**

Abbildung 26 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum eines pyrolysierten Formkörpers aus der Precursor/Pulver-Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE.

Die Formkörper enthalten nach der Pyrolyse bei 1000 °C die kristallinen Phasen  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ,  $\beta$ - $Si_3N_4$  und die kristallinen Sinteradditive. Ein Vergleich dieser Phasenzusammensetzung mit dem Röntgenspektrum des reinen SN-Pulvers (Kap. 3.1.2) zeigt eine Übereinstimmung der detektierten Phasen. Das SN-Pulver bleibt während der Pyrolyse bei 1000 °C unverändert, da die ersten Reaktionen des Flüssigphasensinterns erst ab ca. 1300 bis 1400 °C einsetzen. Weitere kristalline Phasen treten im Röntgenspektrum nicht auf, da das präkeramische Polymer bei der Pyrolyse zunächst eine röntgenamorphe SiCN-Phase [12,14] bildet und erst ab ca. 1400 °C zu kristallisieren beginnt (s. Kapitel 2.1). Folglich entspricht die kristalline Phasenzusammensetzung nach der Pyrolyse der Mischung der kristallinen Ausgangszusammensetzung des SN-Pulvers.

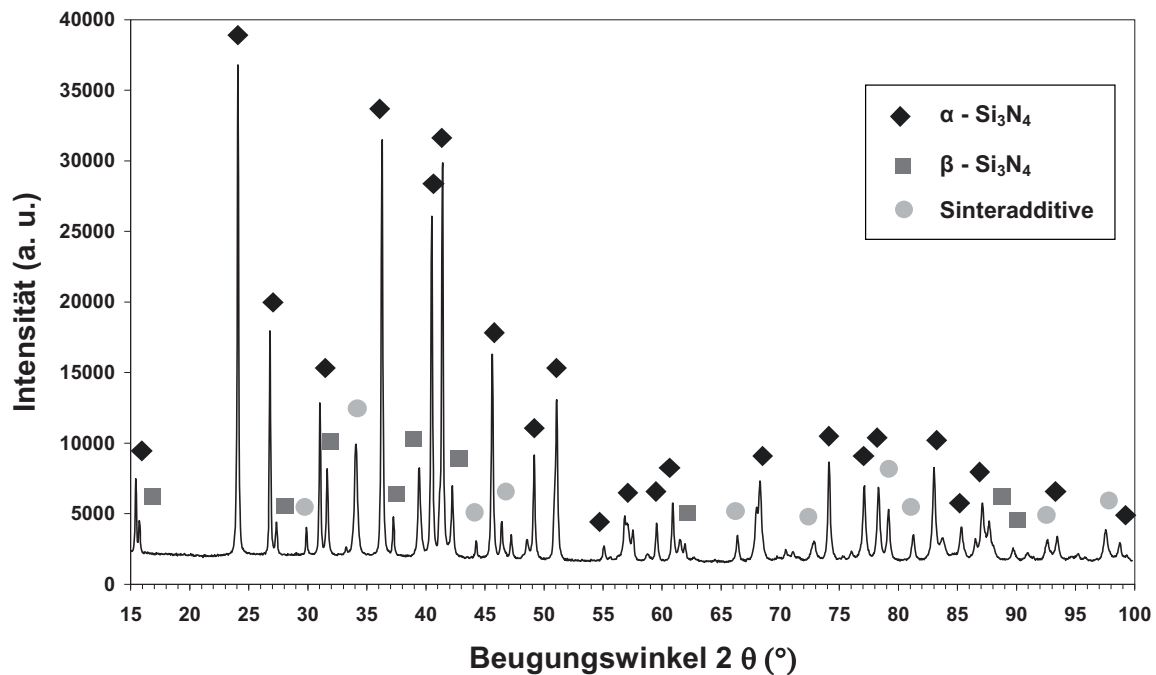


Abb. 26: Kristalline Phasen in SN + 20 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.) (gemessen mit Cobalt-Anode)

#### 4.3.5 Charakterisierung der Mikrostruktur

Die Betrachtung ausgewählter Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop liefert Informationen zur Mikrostruktur der pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe.

Die exemplarischen REM-Aufnahmen in Abbildung 27 zeigen, dass bei den pyrolysierten Formkörpern, die mit geringem Pressdruck (20 MPa) hergestellt wurden, immer noch die Struktur der ursprünglichen Granulatpartikel im Material vorhanden ist. Allerdings kann man beim Vergleich der beiden Aufnahmen erkennen, dass das Precursor-/Pulver-Granulat mit niedrigem Precursorgehalt (10 Gew.-%, s. Abb. links) beim Pressen besser kompaktiert werden konnte als das mit hohem Precursorgehalt (30 Gew.-%, s. Abb. rechts).

Ursache hierfür ist, dass die Dichte und die Festigkeit der Granulatpartikel mit dem Precursor-Bindergehalt ansteigt, so wie es auch Onoda in einer Studie zum Einfluss des Bindergehalts auf die Grün- bzw. Granalienfestigkeit beschreibt [204]. Entsprechend wird mit zunehmendem Precursorgehalt auch ein höherer Pressdruck notwendig, um gut verdichtete Formkörper mit geringer Porosität zu erhalten [207]. Ist der Pressdruck zu

gering (Abb. 27 rechts), bleibt die Struktur der Granalien auch nach dem Pressen teilweise erhalten.

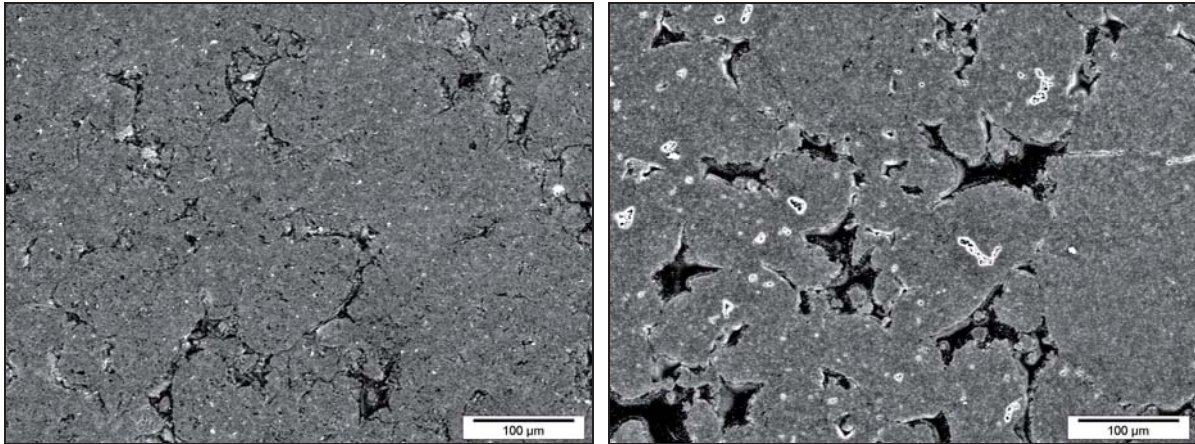


Abb. 27: REM-Aufnahmen von SN + 10 Gew.-% ABSE (links) und SN + 30 Gew.-% ABSE, gepresst mit 20 MPa, nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.)

Diesem Effekt kann ggf. durch eine Erhöhung des Pressdruckes entgegengewirkt werden, wie Abbildung 28 am Beispiel von Formkörpern aus SN + 20 Gew.-% ABSE zeigt. Während bei niedrigem Pressdruck (Abb. links) die Granulatpartikel teilweise intakt bleiben und deshalb viele große Zwickelporen (dunkelgrau) im Material verbleiben, wird bei hohem Pressdruck die Granalienstruktur größtenteils zerstört und die Formkörper besser verdichtet (Abb. rechts). Das sich ausbildende Gefüge bekommt dadurch eine geringere Porosität und kleinere Poren (helle Punkte: Aufladungseffekte an den Rändern der Poren). Wie sich über den Precursorgehalt der Mischung und den bei der Formgebung verwendeten Pressdruck die Porosität und die Porengrößen in den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper variieren lassen, wird in Kapitel 4.3.6 ausführlich beschrieben.

Betrachtet man die entstandene Gefügestruktur der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Werkstoffe bei höherer Auflösung (Abb. 29), so zeigt sich, dass die precursorbasierte, artähnliche SiCN-Keramik die einzelnen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Partikel miteinander verbindet und so den Zusammenhalt im Material gewährleistet (siehe z. B. weißer Kreis). Die Bindung zwischen den Pulverpartikeln und der Precursorkeramik ist schon bei niedrigem Precursorgehalt von 10 Gew.-% so hoch, dass beim Zerschneiden der Formkörper viele Partikel durchtrennt werden, anstatt herauszubrechen.

Den Effekt der Halsbildung zwischen Pulverpartikeln durch eine precursorbasierte Keramik beschreiben auch Schwartz und McGinn [169,170,208] für poröse Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Polysilazanbasierte Formkörper aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN, die ähnlich wie in dieser Arbeit über das Trockenpressen und die thermische Auslagerung bei 800 °C (N<sub>2</sub>-Atm.) hergestellt wurden. Sie

berichten, dass die precursorbasierte SiCN-Keramik die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel gut benetzt und sogar kleinste Zwischenräume (ca. 10 nm) auffüllen kann [169,170,208].

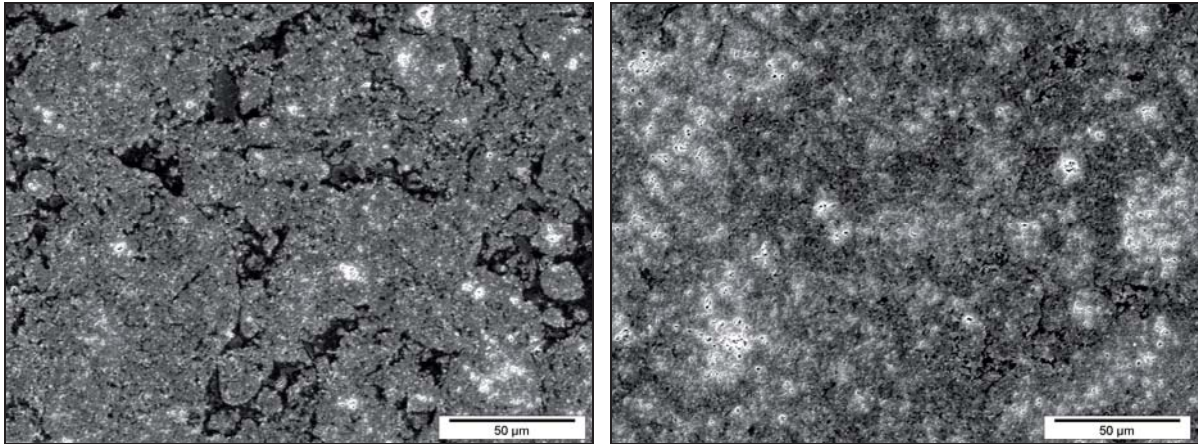


Abb. 28: REM-Aufnahmen von SN + 20 Gew.-% ABSE, gepresst mit 20 MPa (links) und 156 MPa (rechts), nach der Pyrolyse (1000 °C,  $\text{N}_2$ -Atm.)

In Abbildung 29 fällt zudem auf, dass die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel eine abgerundete Oberflächenstruktur besitzen, im Gegensatz zu dem reinen SN-Pulver, dessen kantige, schroffe Oberflächenstruktur Abbildung 16 (Kap. 4.1.2) zeigt. Die Ursache ist die precursorbasierte Keramik, die nicht nur die Pulverpartikel an den Kontaktstellen miteinander verbindet, sondern die Oberfläche der Partikel mit einer Schicht aus SiCN überzieht.

Vergleicht man die pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe mit anderen porösen Keramiken, so sind häufig ähnliche Gefügestrukturen erkennbar. So ähnelt die Struktur der durch die Precursorkeramik miteinander verbundenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel der Mikrostruktur von porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffen, die Jiang über das Sintern hochporöser Grünkörper herstellte [144]. Der wesentliche Unterschied ist, dass die ineinander greifenden  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristalle des bei 1800 °C gasdruckgesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  an den Berührungspunkten nicht durch eine precursorbasierte Keramik, sondern durch die Glasphase miteinander verbunden sind. Bei Jiang ist dafür jedoch das Sintern des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 1800 °C notwendig, während für die hier beschriebenen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramiken eine Pyrolyse bei 1000 °C ausreicht, um mechanisch stabile Formkörper zu erhalten.

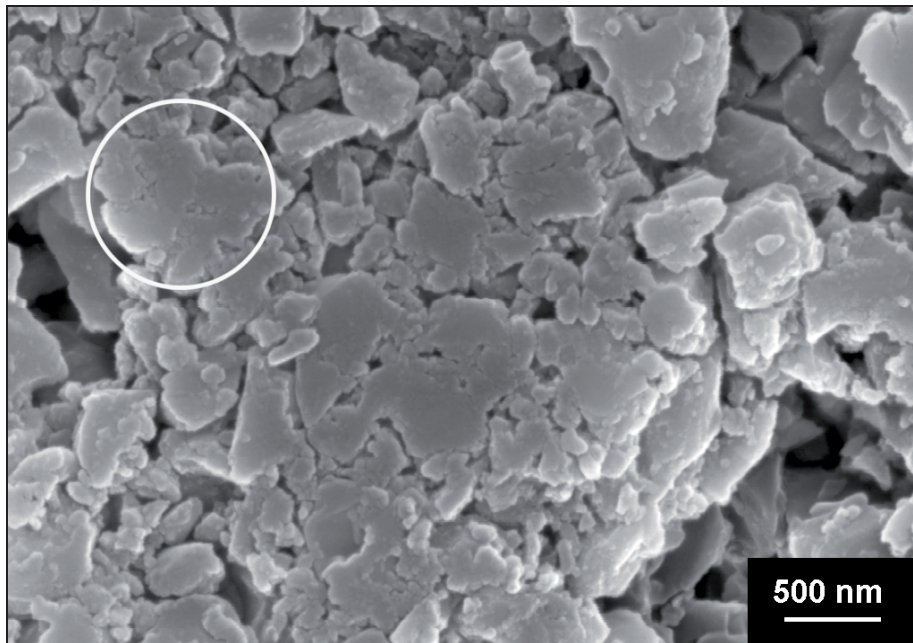


Abb. 29: REM-Aufnahme einer Schnittfläche von SN + 10 Gew.-% ABSE, gepresst mit 40 MPa, nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.)

### 4.3.6 Dichte, Porosität und Schwindung

In diesem Abschnitt wird die Dichte, die Porosität und das Schwindungsverhalten der pyrolysierten Precursor/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken untersucht. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln wird dabei insbesondere der Einfluss der beiden Parameter Precursorgehalt bzw. Pressdruck auf die Eigenschaften der Formkörper aufgezeigt.

#### Geometrische Dichte der Formkörper nach der Pyrolyse

In Abbildung 30 ist die geometrische Dichte der pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper in Abhängigkeit vom Pressdruck und vom Precursorgehalt dargestellt. Vergleicht man die Abbildung mit dem Diagramm zur Dichte der Formkörper nach dem Pressen (Kap. 4.3.1, Abb. 21), so zeigt sich für die Mischungen mit 10 bzw. 20 Gew.-% ABSE die gleiche Abhängigkeit der Dichtewerte vom Pressdruck und Precursorgehalt.

Die geometrische Dichte steigt mit dem Pressdruck bei der Formgebung und dem Precursorgehalt des Ausgangsgranulats. Die Dichtewerte nach der Pyrolyse liegen lediglich leicht über den Werten für das gepresste Material ( $\Delta\rho \approx 0,02 \text{ g/cm}^3$  für 10 Gew.-%,  $\Delta\rho \approx 0,04 \text{ g/cm}^3$  für 20 Gew.-% ABSE).

Bei Formkörpern aus der Precursor/Pulver-Mischung SN + 30 Gew.-% ABSE kommt es jedoch oberhalb eines Pressdruckes von 40 MPa zu keinem weiteren Anstieg der geometrischen Dichte, so wie es noch im gepressten Zustand (Abb. 21) zu beobachten war. Stattdessen fallen die Werte mit steigendem Pressdruck leicht ab. Die Ursache dafür liegt in der bereits zuvor berichteten (s. Kap. 4.3.2) Riss- und Blasenbildung in den Formkörpern während der Vernetzung, welche der Schwindung der Formkörper (s.u.) entgegenwirkt.

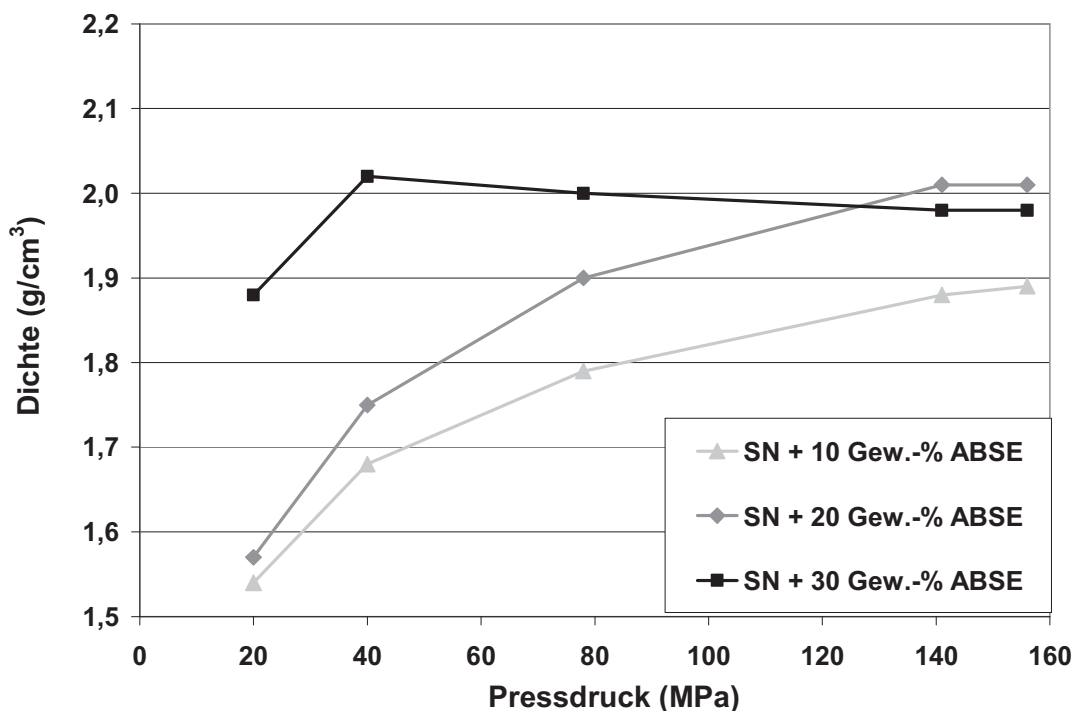


Abb. 30: Geometrische Dichte der Formkörper (Mischungen aus SN + ABSE) nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.): Abhängigkeit von Pressdruck und Precursorgehalt

### Reindichte des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN nach der Pyrolyse

Ein Rückschluss von der geometrischen Dichte nach der Pyrolyse auf die Porosität der Formkörper ist gemäß Kapitel 3.1.6 nur möglich, wenn die Reindichte des pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Materials bekannt ist. Daher wurde diese sowohl mittels Helium-Pyknometrie gemessen, als auch anhand der folgenden, theoretischen Annahmen berechnet.

Die zu erwartende Reindichte der pyrolysierten Formkörper lässt sich mit der linearen Mischungsregel analog zu Gleichung 15 (Kap. 4.1.2) berechnen. Dabei muss

berücksichtigt werden, dass sich bei der Pyrolyse nicht nur die Dichte des Precursors deutlich erhöht, sondern auch dessen Volumenanteil im Formkörper absinkt. Während für die Dichte der Precursorkeramik nach der Pyrolyse bei 1000 °C ( $\rho_{\text{SiCN}}$ ) ein Wert von 2,5 g/cm<sup>3</sup> angenommen werden kann (s. Abb. 3, [12]), ermöglichen es die folgenden Gleichungen (18 und 19), den neuen Volumenanteil des Precursors nach der Pyrolyse zu berechnen.

Zunächst muss mit Gleichung 18 berücksichtigt werden, dass sowohl der Massenverlust ( $\Delta m_{\text{Pyr}} / m_{\text{Press}} = 28 \%$ ) als auch der Anstieg der Dichte ( $\rho_{\text{ABSE}}/\rho_{\text{SiCN}}$ ) während der Pyrolyse eine starke Schwindung des Precursors bewirken. Die Auswertung von Gleichung 18 zeigt, dass sich das Volumen des Precursors nach der Pyrolyse ( $v_{\text{SiCN}}$ ), im Vergleich zum polymeren Zustand ( $v_{\text{Prec}}$ ), auf etwa ein Drittel verringert.

$$v_{\text{SiCN}} = v_{\text{ABSE}} \times \left( 1 - \frac{\Delta m_{\text{Pyr}}}{m_{\text{Press}}} \right) \times \frac{\rho_{\text{ABSE}}}{\rho_{\text{SiCN}}} \quad (\text{Gl. 18})$$

Da der Precursor im polymeren Zustand bis zu 55,6 Vol.-% in der Precursor/Pulver-Mischung (bei SN + 30 Gew.-% ABSE) ausmacht, hat sein Schwindungsverhalten auch einen erheblichen Einfluss auf das Gesamtvolumen ( $v_{\text{Pyr}}$ ) der daraus hergestellten, pyrolysierten Formkörper. Deshalb muss auch die Verringerung des Gesamtvolumens während der Pyrolyse gegenüber dem gepressten Zustand ( $v_{\text{Press}}$ ) bei der Berechnung des Volumenanteils der SiCN-Keramik ( $V_{\text{SiCN}}$ ) berücksichtigt werden (Gl. 19).

$$V_{\text{SiCN}} = \frac{v_{\text{SiCN}}}{v_{\text{Pyr}}} = \frac{v_{\text{SiCN}}}{v_{\text{Press}} - (v_{\text{ABSE}} - v_{\text{SiCN}})} \quad (\text{Gl. 19})$$

Mit dem berechneten Volumenanteil  $V_{\text{SiCN}}$  kann analog zu Gleichung 15 die Reindichte der Formkörper je nach Precursorgehalt des Ausgangsgranulats ermittelt werden (Tabelle 13). Die experimentelle Ermittlung der Reindichte erfolgte mittels Helium-Pyknometrie an den pulverisierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Proben (s. Kap. 3.1.6). Einen Vergleich mit den Berechnungen zeigt, dass die gemessene Reindichte niedrigere Werte annimmt, als die Berechnungen prognostizieren.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass trotz gründlicher Pulverisierung ein gewisser Rest an geschlossener Porosität in den analysierten Pulverproben verbleibt, der die Messergebnisse beeinflusst. Darauf deutet insbesondere hin, dass die Abweichung der Messwerte mit dem Precursorgehalt in der Probe ansteigt, so wie es im Folgenden auch für die geschlossene Porosität im pyrolysierten Formkörper gezeigt wird (vgl. Abb. 32 und 33). Weiterhin kann der bei den Berechnungen zugrundegelegte Dichtewert für die

pyrolysierte Precursorkeramik (1000 °C: 2,5 g/cm<sup>3</sup>, s. Abb. 3) geringfügig von der tatsächlichen Dichte des SiCN abweichen.

Tab. 13: Reindichte der Formkörper nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.): Vergleich der theoretischen Berechnung (analog zu Gl. 15) mit den Messwerten aus der He-Pyknometrie

Precursoranteil in der Ausgangsmischung (Gew.-%)	Reindichte berechnet (g/cm <sup>3</sup> )	Reindichte gemessen (g/cm <sup>3</sup> )
10	3,15	3,03
20	3,10	2,88
30	2,99	2,71

### Porosität der Formkörper nach der Pyrolyse

Aus den Werten für die geometrische Dichte und die Reindichte der pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper lässt sich gemäß Kapitel 3.1.6 die Gesamtporosität der Formkörper berechnen. Abbildung 31 zeigt den Einfluss von Pressdruck und Precursorgehalt auf die Gesamtporosität der pyrolysierten Formkörper.

Vergleicht man die Gesamtporosität für 10 bzw. 20 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse mit den Ergebnissen der Formkörper nach dem Pressen (Kap. 4.3.1 Abb. 22), so zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der Werte vom Pressdruck und Precursorgehalt. Ein Unterschied ist jedoch, dass die Porosität nach der Pyrolyse höhere Werte annimmt, als nach dem Pressen. Der Grund für die Zunahme der Werte liegt in der Tatsache, dass die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Partikel durch sterische Effekte die Schwindung der Formkörper behindern und so der Werkstoff während der Pyrolyse nur wenig schwindet (s.u.). Der hohe Volumenverlust des ABSE-Precursors durch die Massenverluste und den Dichteanstieg bei der Pyrolyse sorgt daher vor allem für einen Anstieg der Porosität in den Formkörpern. Die Zunahme der Porosität während der Pyrolyse ist damit auch abhängig vom Precursorgehalt der zugrundeliegenden Precursor/Pulver-Mischung. Für SN + 20 Gew.-% ABSE beträgt die Zunahme 14 - 19 % und liegt damit deutlich höher als für SN + 10 Gew.-% ABSE-Gehalt (ca. +8 %).

Für pyrolysiertes SN + 30 Gew.-% ABSE sinkt dagegen die Gesamtporosität nicht wie erwartet mit steigendem Pressdruck ab. Stattdessen erhöht sie sich ab einem Pressdruck von 78 MPa leicht. Die Ursache dafür stellt erneut die Riss- und Blasenbildung bei der Vernetzung und Pyrolyse der Formkörper dar (s. Kap. 4.3.2).



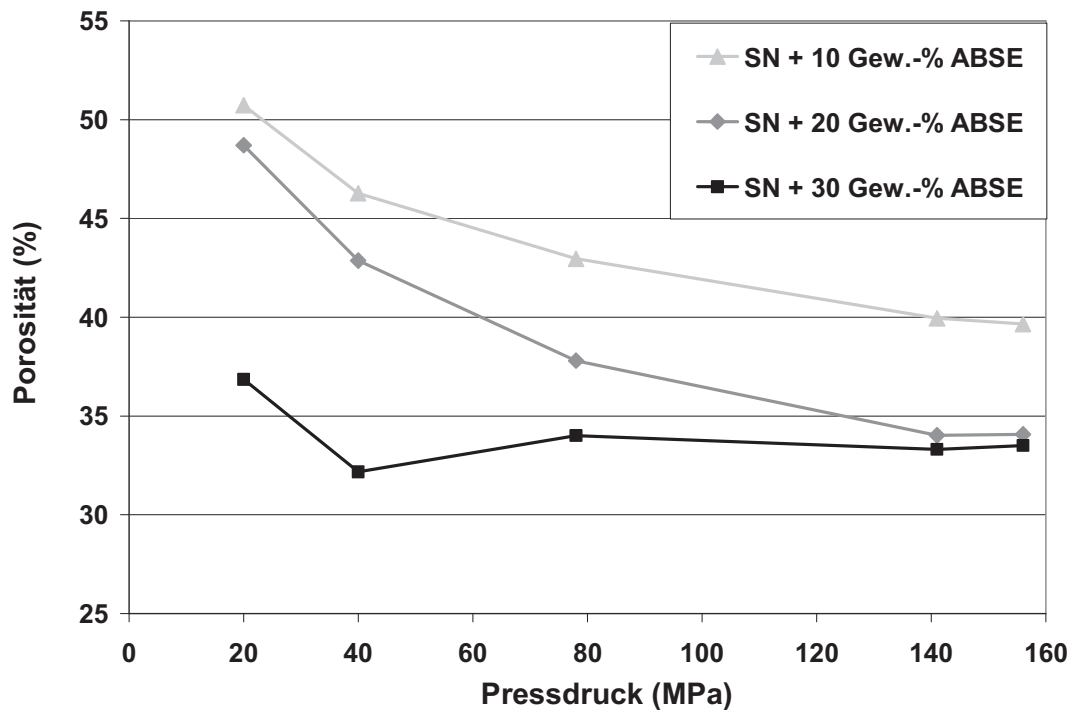


Abb. 31: Gesamtporosität der Formkörper (Mischungen aus SN + ABSE) nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.): Abhängigkeit von Pressdruck und Precursorgehalt

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Porosität der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper durch Variation von Pressdruck und Precursorgehalt in einem weiten Bereich (52 - 34 %) variieren lässt. Ähnliche Porositätswerte für poröse Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken erhalten auch Jiang [144] und Schwartz [170]. Für das poröse, gesinterte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1800 °C), das Jiang [144] durch Zusatz eines porenbildenden Füllstoffes (10 Gew.-%) bei der Herstellung der Grünkörper und unter Verzicht auf die Sinteradditive herstellt, beträgt die Gesamtporosität je nach verwendeten Prozessparametern 55 bis 30 %. Bei den porösen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Proben, die Schwartz durch die Pyrolyse (800 °C, N<sub>2</sub>) von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Polysilazan-basierten Formkörpern erhält, variiert die Gesamtporosität von 52 - 27,5 %. Der im Vergleich zu den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörpern aus dieser Arbeit niedrigere Minimalwert für die Gesamtporosität (27,5 % statt 34 %) lässt sich darauf zurückführen, dass Schwartz sowohl einen höheren Precursorgehalt von 25 Gew.-% als auch einen größeren Pressdruck (310 MPa) bei der Formgebung seiner Precursor/Pulver-Granulate verwendet [170].

Die Analyse der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper mit den unterschiedlichen Methoden der Porositätsbestimmung (geometrische Dichtemessung, Quecksilberdruckporosimetrie, Heliumpyknometrie) erlaubt es gemäß Kapitel 3.1.6, zwischen geschlossener und offener

Porosität zu unterscheiden. Abbildung 32 illustriert die Anteile der geschlossenen und offenen Porosität für pyrolysierte Formkörper aus der Mischung SN + 10 Gew.-% ABSE. Während die Gesamtporosität der Formkörper mit steigendem Pressdruck kontinuierlich abnimmt, erhöht sich durch die stärkere Kompaktierung des Materials beim Pressen der Anteil der Poren mit einem adäquaten Durchmesser kleiner 10 nm. Auffallend ist außerdem, dass schon bei niedrigem Pressdruck von 20 MPa, trotz der hohen Gesamtporosität von über 50 %, nicht alle Poren im Werkstoff offen zugänglich sind. Es tritt eine geschlossene Porosität von ca. 2 % im Material auf, die jedoch keine erkennbare Abhängigkeit vom Pressdruck aufweist. Von einem ähnlichen Anteil (2 - 5 %) berichtet auch Colombo [148] für einen Werkstoff aus einer co-geschäumten und pyrolysierten Polyurethan/SiOC-Precursor-Mischung, obwohl dieser mit 83 % eine noch höhere Porosität nach der Pyrolyse besitzt.

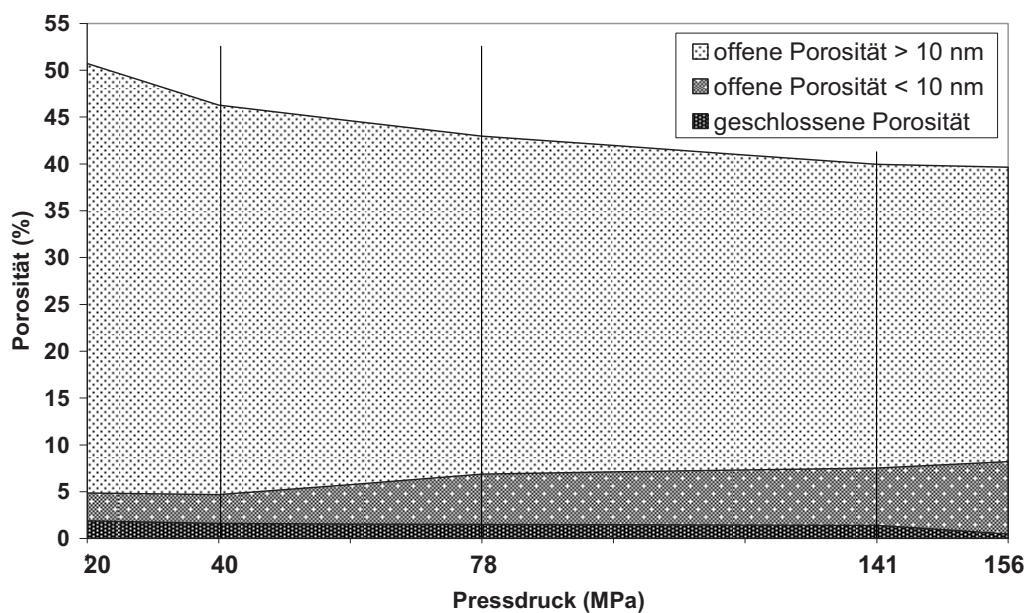


Abb. 32: Offene und geschlossene Porosität von SN + 10 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.) in Abhängigkeit vom Pressdruck

In Abbildung 33 sind die Anteile der offenen und geschlossenen Porosität für pyrolysiertes SN + 20 Gew.-% ABSE dargestellt. Grundsätzlich zeigen sich die gleichen Tendenzen wie in Abbildung 32. Da der Precursor die Zwischenräume der Partikel teilweise auffüllt, weisen die Formkörper bei 20 Gew.-% Precursorgehalt einen größeren Anteil an feiner Porosität (< 10 nm) auf, als bei 10 Gew.-% ABSE-Gehalt (Abb. 32). Die geschlossene Porosität erhöht sich zudem auf ca. 5 - 6 %.

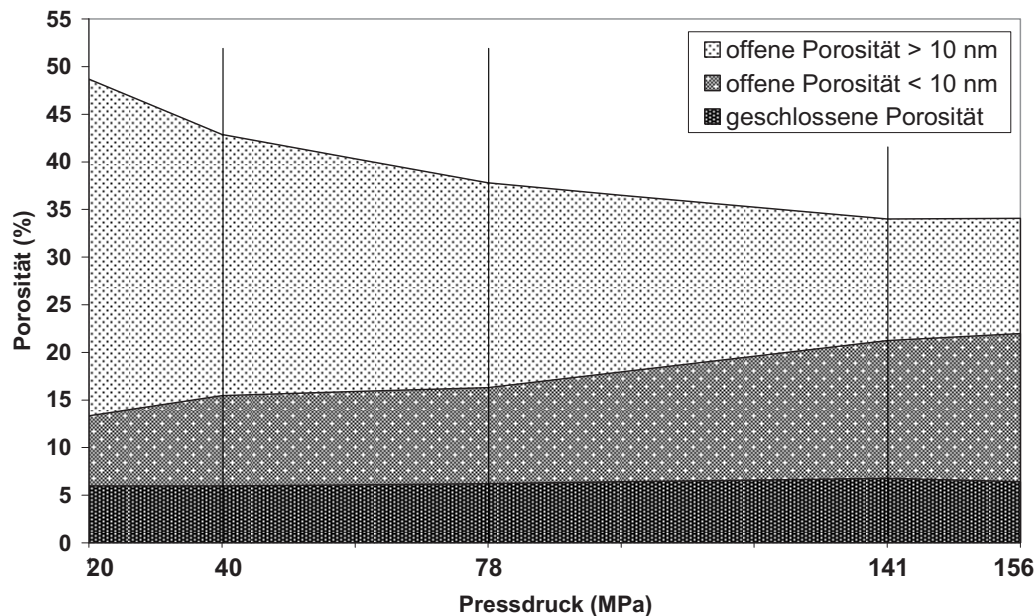


Abb. 33: Offene und geschlossene Porosität von SN + 20 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.) in Abhängigkeit vom Pressdruck

Die Untersuchung der pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermöglicht es außerdem, für die offene Porosität mit Poren größer 10 nm die Porengrößenverteilung zu ermitteln. Die in Abbildung 34 ersichtliche Porengrößenverteilung für pyrolysiertes SN + 10 Gew.-% ABSE zeigt einen hohen Anteil an Makroporen mit einem äquivalenten Porendurchmesser von etwa 50 bis 500 nm (Maxima der Verteilungskurven: 150 - 200 nm). Diese Größe entspricht ungefähr den Zwischenräumen der Primärpartikel des SN-Pulvers, die nicht vom Precursor aufgefüllt werden konnten, wie ein Vergleich mit Abbildung 16 bestätigt. Bei niedrigem Pressdruck (20 MPa) finden sich in den Formkörpern zusätzlich Poren mit einem äquivalenten Durchmesser von ca. 1 µm, da die Struktur der ursprünglichen Precursor/Pulver-Granalien noch nicht vollständig zerstört wurde (vgl. Kap. 4.3.5). Bei 20 MPa entsteht so eine bimodale Porengrößenverteilung. Mit steigendem Pressdruck bei der Formgebung werden die Granulate besser verdichtet, so dass die größeren Poren (ca. 1 µm) eliminiert werden, die durchschnittliche Porengröße sinkt und eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei ca. 150 nm entsteht. Ab 141 MPa lässt sich die Porengröße mit einer weiteren Erhöhung des Pressdruckes jedoch nicht weiter verringern. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 4.3.1, wonach ab diesem Pressdruck die Grenze der Verdichtbarkeit des Granulates erreicht ist.

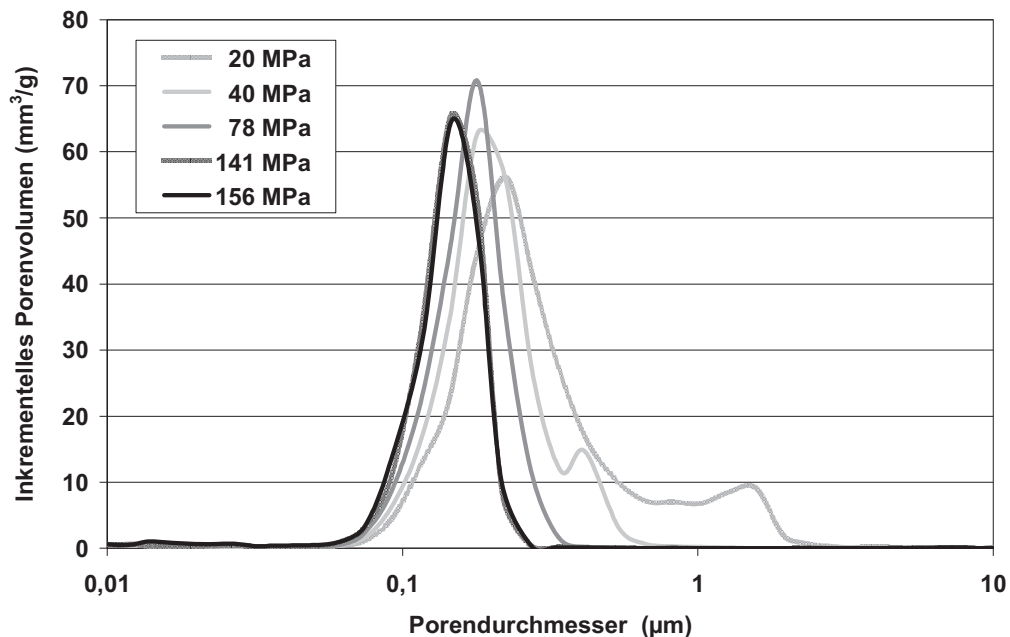


Abb. 34: Porengrößenverteilung von SN + 10 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.) in Abhängigkeit vom Pressdruck: Messwerte der Quecksilberdruckporosimetrie (nur Poren > 10 nm)

Die gleichen Effekte, den Wechsel von bimodaler zu monomodaler Verteilung und das Absinken der durchschnittlichen Porengrößen mit dem Pressdruck, beschreibt auch Kamiya [207] in seiner Untersuchung zum Verdichtungsverhalten keramischer Granulate. Außerdem bestätigt er, dass die Porengrößen mit dem Bindergehalt im Granulat ansteigen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.5 führt er als Grund an, dass die großen Poren in der Mikrostruktur erhalten bleiben, wenn bei der Verdichtung der Pressdruck nicht ausreicht, um die Struktur der Granalien zu zerstören.

Entsprechend zeigt sich auch in Abbildung 35 bei einem höheren Precursorgehalt (20 Gew.-% ABSE) und niedrigem Pressdruck (20 MPa) ein Maximum in der Verteilung bei ca. 3 µm Porendurchmesser. Erhöht man den Pressdruck, so wird die Granulatstruktur besser zerstört und die Porengrößen sinken deutlich ab. Jedoch verbleiben auch bei 20 Gew.-% Precursorgehalt Poren von ca. 200 - 300 nm Größe im Werkstoff, da viele Stellen zwischen den Primärpartikeln nicht oder nur zum Teil durch die Precursorkeramik aufgefüllt werden. Der Anstieg der Porenvolumina an der unteren Grenze des Messbereichs (ab ca. 50 nm) deutet zudem darauf hin, dass bei hohem Pressdruck Mesoporen (2 - 50 nm, nach IUPAC) im Material entstehen. Die im pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN enthaltenen Mikroporen (vgl. Abb. 32 und 33) sind dagegen im

Porenverteilungsdiagramm nicht berücksichtigt, da mittels Quecksilberdruckporosimetrie lediglich die Poren größer 10 nm erfasst werden (vgl. Kap. 3.1.6).

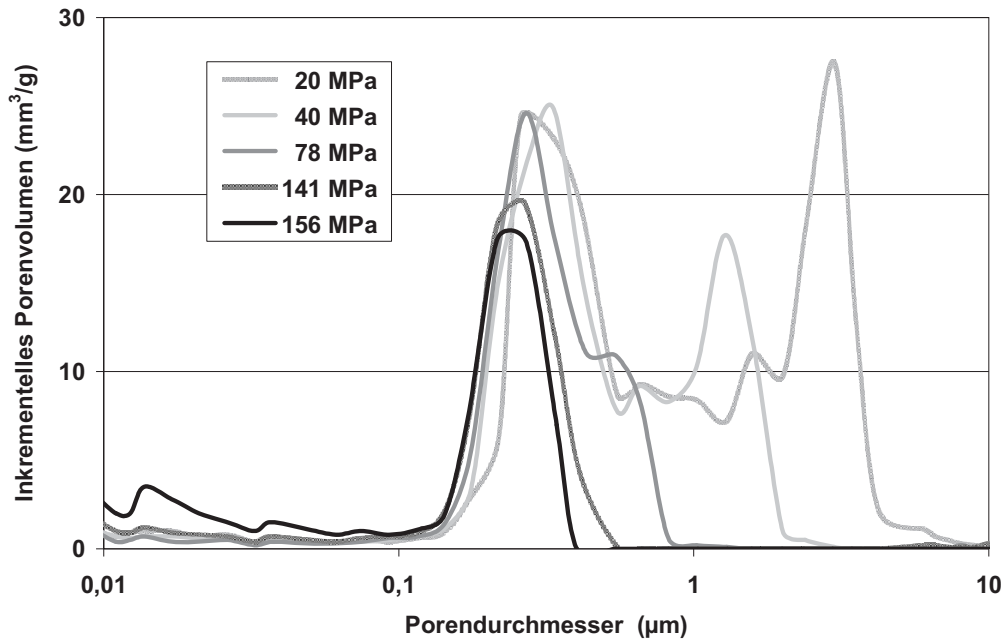


Abb. 35: Porengrößenverteilung von SN + 20 Gew.-% ABSE nach der Pyrolyse (1000 °C,  $N_2$ -Atm.) in Abhängigkeit vom Pressdruck: Messwerte der Quecksilberdruckporosimetrie (nur Poren > 10 nm)

Eine ähnliche Porengrößenverteilung erhält Schwartz für  $Si_3N_4$ /Polysilazan-basierte Formkörper, die bei 800 °C pyrolysiert wurden [170]. Bedingt durch einen höheren Precursorbindergehalt von 25 Gew.-% und einen Pressdruck von 310 MPa bei der Formgebung weisen die Keramikkörper neben einer geringeren Gesamtporosität (s.o.) jedoch einen größeren Anteil feiner Poren (< 100nm) auf.

Vergleicht man die dargestellte Porengrößenverteilung mit den REM-Aufnahmen aus Kapitel 4.3.5 (Abb. 28), so sind im Porengrößenverteilungsdiagramm bei niedrigem Pressdruck keine großen Zwickelporen (bis zu 20 µm) erkennbar. Diese Beobachtung lässt sich darauf zurückführen, dass die in den REM-Aufnahmen erkennbaren Zwickel (dunkelgraue Bereiche) durch Porenkanäle miteinander verbunden sind, die einen äquivalenten Durchmesser von etwa 3 µm besitzen. Folglich wird das Volumen der Zwickelstellen erst dann vom Quecksilber infiltriert, wenn der Intrusionsdruck ausreicht, um die ca. 3 µm großen Porenkanäle zu füllen. Es wird deshalb fälschlicherweise einer Porengröße von etwa 3 µm zugerechnet, so wie es auch Webb beschreibt [209].

### **Schwindung während der Pyrolyse**

Ein wesentlicher Vorteil der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe ist die geringe Schwindung während der Pyrolyse. Abbildung 36 zeigt, dass für die Formkörper aus pyrolysiertem SN mit 10 bzw. 20 Gew.-% ABSE die Schwindungswerte unabhängig vom Pressdruck sind und ca. 1,2 bzw. 2,5 lin.-% betragen. Die Schwindung der Formkörper mit 30 Gew.-% ABSE wird dagegen von der Riss- und Blasenbildung bei der Vernetzung der Formkörper beeinflusst. Die unkontrollierte Volumenausdehnung bei einem Pressdruck über 20 MPa wirkt der Schwindung, die an den Formkörpern während der Pyrolyse auftritt (5,1 lin.-% bei 20 MPa), entgegen. Die Schwindung sinkt daher mit steigendem Pressdruck bis auf 2,1 lin.-% (156 MPa) ab.

Die Schwindungswerte der porösen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe stimmen gut mit den Ergebnissen anderer wissenschaftlicher Arbeiten überein. So untersuchte Schmidt [149] das Schwindungsverhalten von porösen SiOC-Keramiken, die er aus Mischungen von Siloxan-Precursoren und pyrolysiertem SiOC-Pulver hergestellt hat. Er berichtete, dass die als Füllstoff zugesetzten SiOC-Partikel die Schwindung der Formkörper behindern und so das Verschließen von Porenkanälen und die Abnahme der spezifischen Oberfläche unterbinden.

Ein ähnliches Verhalten weisen auch die in dieser Arbeit entwickelten, pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramiken auf. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel behindern durch sterische Effekte die Schwindung der Formkörper. Die geringe Schwindung der Formkörper ist darauf zurückzuführen, dass nur der Precursor an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln schwindet und sich daher die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel leicht annähern können.

Den gleichen Effekt beobachtet Schwartz [169,170] ebenfalls für pyrolysierte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Polysilazan-basierte-Formkörper (800 °C). Die Schwindung von etwas mehr als 1 lin.-% (radiale Schwindung) für Formkörper mit 10 Gew.-% Precursorbindergehalt entspricht dabei exakt dem linearen Schwindungswert (1,2 lin.-%) für die entsprechenden Proben dieser Arbeit. Bei höheren Precursorbindergehalten bewirkt der im Vergleich zu dieser Arbeit deutlich höhere Pressdruck bei der Formgebung von 310 MPa jedoch eine stärkere Verdichtung der Precursor/Pulver-Granulate. Der Precursor wird deshalb besser in die Zwischenräume der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln gepresst, so dass weniger Polymerbinder an den Kontaktflächen zwischen den Pulverpartikeln verbleibt. Für Formkörper mit einem Precursorbindergehalt von 20 Gew.-% beträgt die radiale Schwindung bei Schwartz deshalb ebenfalls nur ca. 1 lin.-%, während die Proben aus dieser Arbeit eine Linearschwindung von ca. 2,5 lin.-% aufweisen. Bei einer weiteren Erhöhung des Precursorbindergehaltes auf 25 Gew.-% (entspricht 49,5 Vol.-%) steigt die Schwindung

der Formkörper allerdings deutlich an (3,5 lin.-%), da beim Pressen ein höherer Anteil Precursorpolymer zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln verbleibt.

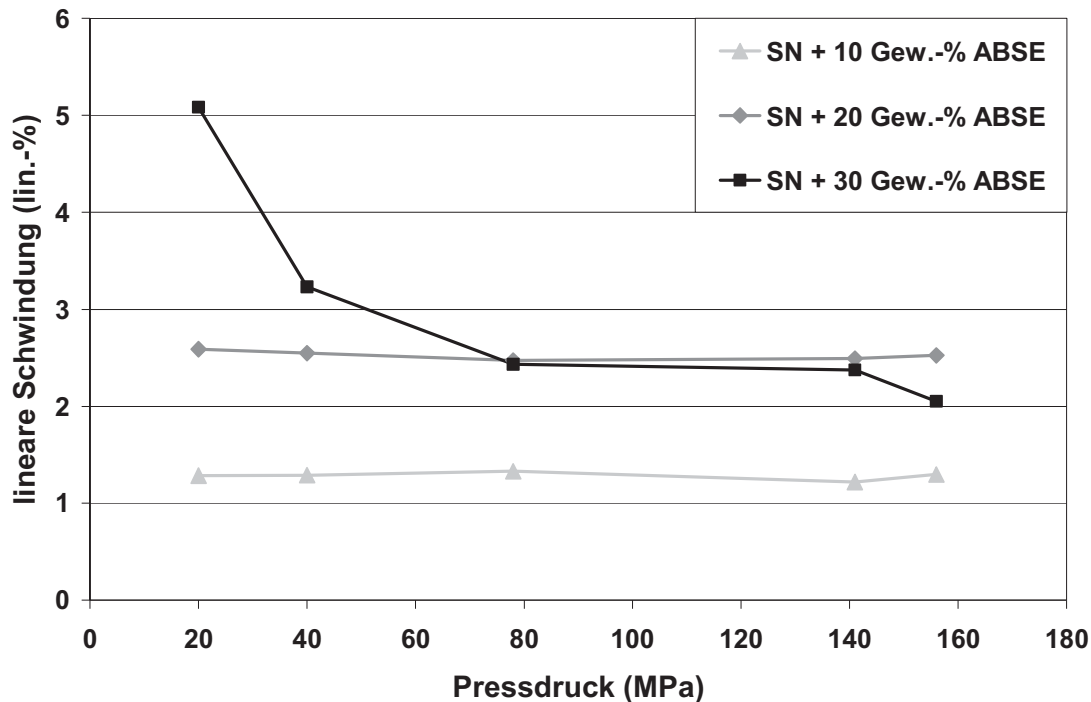


Abb. 36: Lineare Schwindung der pyrolysierten Formkörper (1000 °C,  $\text{N}_2$ -Atm.) in Abhängigkeit von Precursorgehalt und Pressdruck

#### 4.3.7 Mechanische Eigenschaften

Einen Anhaltspunkt, wie hoch die erreichbare mechanischen Stabilität der pyrolysierten Formkörper anzusetzen ist, liefern erste Voruntersuchungen zur Biegefestigkeit mittels 4-Kugel-Versuch (s. Kap. 3.1.8). Die Ergebnisse dieser Messungen an pyrolysierten Formkörpern, die mit unterschiedlichem ABSE-Precursorgehalt und Pressdruck gefertigt wurden, sind in Abb. 37 dargestellt.

Im Wesentlichen können zwei Effekte beobachtet werden. Zum einen steigt die Biegefestigkeit der Formkörper mit zunehmendem Precursorgehalt im Formkörper kontinuierlich an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit dem Precursorgehalt in der Ausgangsmischung die Anzahl der SiCN-Precursorkeramikbindungen ansteigt, welche die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel miteinander verbinden. Dies stimmt insbesondere mit den Ergebnissen von Onoda [204] überein, der bei keramischen Grünkörpern einen Anstieg der Festigkeit mit der

Anzahl und individuellen Stärke der Binderbrücken nachwies. Entsprechend ist es auch von Vorteil, dass der Precursor und das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver während der thermischen Vernetzung gemäß Abbildung 5 direkte chemische Bindungen knüpfen können.

Zum anderen bewirkt eine Erhöhung des Pressdruckes bei der Formgebung auch eine gesteigerte Festigkeit bei den Formkörpern. Durch einen höheren Pressdruck kann die Struktur der Granulatpartikel zerstört und die Precursor/Pulver-Granulate stärker verdichtet werden (vgl. Kap. 4.3.5). Dies wiederum führt zu einer homogeneren Mikrostruktur mit geringerer Porosität und zu einer Zunahme der Kontaktflächen zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln.

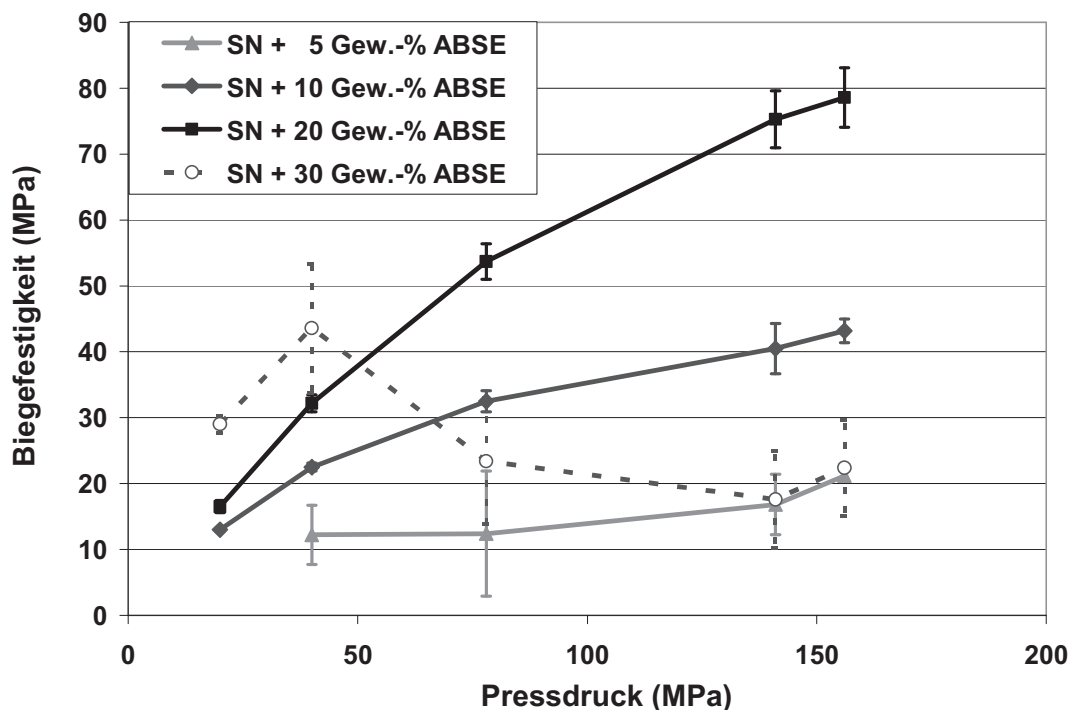


Abb. 37: Voruntersuchungen zur Biegefestigkeit mittels 4-Kugel-Versuch (ISFK Leoben) an pyrolysierten Formkörpern SN + ABSE (1000 °C,  $\text{N}_2$ -Atm.): Einfluss von Precursorgehalt und Pressdruck auf die Biegefestigkeit

Ab einem Precursorgehalt von 30 Gew.-% ABSE kommt es oberhalb eines Pressdruckes von 40 MPa jedoch zu einem Absinken der Festigkeitswerte. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen aus den Kapiteln zur Herstellung (Kap. 4.2.1) und Gefügeuntersuchung (Kap. 4.2.4), wonach ab diesem hohen Precursorgehalt und Pressdruck während der Vernetzung Risse und Blasen in den Proben entstehen. Diese Fehlstellen setzen erwartungsgemäß auch die Festigkeit der Formkörper herab.



Ungünstig auf die Festigkeit kann sich aber auch ein sehr niedriger Bindergehalt auswirken. So ist bei einem Precursoranteil von lediglich 5 Gew.-% erst ab einem Pressdruck von mindestens 141 MPa eine ausreichende Koaleszenz der Pulverpartikel gegeben, wie der progressive Kurvenverlauf der Festigkeitswerte für pyrolysiertes SN + 5 Gew.-% ABSE zeigt.

Die höchsten Festigkeitswerte erreichen Formkörper aus der Precursor/Pulver-Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE. Der maximale Wert beträgt  $79 \pm 5$  MPa bei einem Pressdruck von 156 MPa und einer Gesamtporosität von 34,1 %. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die gemessenen Werte lediglich einen ersten Anhaltspunkt zur ungefähren Festigkeit der pyrolysierten Vorstufen geben können. Eine direkte Vergleichbarkeit mit Messwerten der 3- oder 4-Punkt-Biegeprüfung ist, bedingt durch die geringe Anzahl der jeweils getesteten Proben (je 5 Stück) und fehlende Materialkonstanten (Querkontraktionszahl) zur Umrechnung der Werte, bisher nicht gegeben. Deshalb sind noch weitere Untersuchungen zur Biegefestigkeit der pyrolysierten Formkörper mit einer größeren Anzahl von Proben, die Ermittlung wichtiger Materialkennwerte (Querkontraktionszahl) und das Erstellen einer Weibullstatistik notwendig.

Es zeichnet sich dennoch ab, dass die Festigkeit der in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramikformkörper höher anzusetzen ist, als für die vergleichbaren, aus Precursoren hergestellten monolithischen SiCN-Keramiken. So erzielte Weibelzahl [12] für keramische SiCN-Formkörper, die aus dem ABSE-ähnlichen HVNG-Precursor mit dem gleichen Precursor/Pulver-Verfahren hergestellt wurden, eine Festigkeit von ca. 50 MPa (gemessen im 4-Punkt-Biegeversuch) nach der Pyrolyse bei 1000 °C. Beim Vergleich der Festigkeitswerte muss allerdings berücksichtigt werden, dass das monolithische SiCN eine geringere Porosität (25,4 %) aufweist als die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe. Über eine ähnliche Festigkeit (56 MPa, 3-Punkt-Biegeversuch) für pyrolysiertes SiCN berichtet auch Gonon [210], dessen Formkörper nach der Pyrolyse (1000 °C) jedoch eine deutlich niedrigere Porosität (12 %) aufwies. Erheblich höhere Festigkeitswerte trotz großer Porosität weisen poröse  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben von Jiang [144] auf (160 MPa bei 43 %, 83 MPa bei 54 % Porosität, gemessen im 3-Punkt-Biegeversuch). Allerdings muss erwähnt werden, dass diese Festigkeitswerte erst nach dem Gasdruck-sintern bei 1800 °C erreicht werden (s. auch Kap. 4.3.5).

### 4.3.8 Resümee

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3 zeigen, dass es mit dem beschriebenen Precursor/Pulver-Verfahren möglich ist, poröse  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramiken herzustellen. Die Prozessschritte

Pressen, Vernetzung und Pyrolyse haben dabei einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der pyrolysierten Bauteile. Bedingt durch die Entstehung von Presskegeln bzw. Rissen und Blasen bei 5 bzw. 30 Gew.-% ABSE ist ein Precursorgehalt zwischen 10 und 20 Gew.-% sinnvoll.

Als besonders vorteilhaft erweist sich die Tatsache, dass der Precursor beim Pressen als alternatives Bindemittel wirkt. Die Aushärtung des Precursorbinders bei der thermischen Vernetzung führt zudem zu einer guten mechanischen Stabilität der Grünkörper. Diese lassen sich anschließend mittels spanabhebender Verfahren bearbeiten, so dass es möglich wird, komplex geformte Bauteile herzustellen. Der Hartbearbeitungsaufwand nach der Pyrolyse oder dem Gasdrucksintern kann so effektiv verringert werden.

Im Gegensatz zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit konventionellem Binder, das nach einer Temperaturbehandlung um die 1000 °C (Entbinderung) keine mechanische Stabilität besitzt, bildet der Precursorbinder während der Pyrolyse eine amorphe SiCN-Keramik, welche die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel fest miteinander verbindet. Daraus resultieren keramische Formkörper, die trotz hoher Porosität (> 34,1 %) Biegefestigkeiten von bis zu 80 MPa besitzen.

Die Untersuchungen zur Dichte und zur Porosität der pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiCN-Formkörper zeigen, dass sich durch die Variation von Pressdruck und Precursorgehalt die Porosität und die Porengrößen in einem weiten Bereich einstellen lassen. Daher könnten sich die pyrolysierten Formkörper als Filter oder Katalysatorträger eignen. Denkbar wäre auch der Einsatz als Vorkörper für Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe oder ECC's (**E**lectrically **C**onductive **C**eramics), da sich unter bestimmten Voraussetzungen die Porositäten mit einem präkeramischen Polymer, einer Metallschmelze oder einem Schlicker infiltrieren ließen.

Diese verfahrenstechnischen Vorteile, kombiniert mit der niedrigen Schwindung nach der Pyrolyse (< 3 lin.-%), eröffnen zudem die Möglichkeit, die pyrolysierten Formkörper als kostengünstige Keramikkomponenten einzusetzen. Bauteile aus pyrolysiertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / SiCN könnten für Bauteile Anwendung finden, bei denen eine gewisse mechanische und thermische Stabilität gefordert und die Restporosität tolerierbar ist. Am geeignetsten erscheinen dafür Formkörper, die mit einem Precursorgehalt von 20 Gew.-% ABSE und einem Pressdruck von ca. 156 MPa gefertigt wurden. Eine Reduzierung der Restporosität, feinere Poren, eine niedrigere Schwindung und eine höhere mechanische Festigkeit nach der Pyrolyse könnten durch die Erhöhung des Pressdruckes auf ca. 300 MPa und die Einstellung des Precursorgehaltes auf 25 Gew.-% erreicht werden.

Ein Vergleich des in dieser Arbeit genutzten Vernetzungs- und Pyrolyseprozesses mit dem industriell eingesetzten thermischen Entbinderungsverfahren zeigt, dass sich mit dem Precursor/Pulver-Verfahren die Prozesszeit auf etwa ein Drittel (14 h Pyrolyse + 12 h Abkühlzeit = 26 h) der ursprünglichen Dauer (> 70 h Entbindern + 12 h Abkühlzeit = 80 h) reduzieren lässt. Eine Abschätzung zum Energiebedarf ergibt zudem, dass für die

Pyrolyse nur etwa ein Drittel der bisher zum Entbindern nötigen thermischen Energie ausreicht. Mit dem Precursor/Pulver-Verfahren könnte es folglich gelingen, sowohl die Ofenbelegzeiten als auch die Energiekosten für die thermische Auslagerung deutlich zu senken.

Einen weiteren Vorteil des neuen Precursor/Pulver-Verfahrens stellt auch die erhöhte Festigkeit der Formkörper vor dem Sintern dar. Während beim konventionellen Herstellungsverfahren (herkömmlicher Polymerbinder) die Formkörper nach dem Entbindern so gut wie keine mechanische Stabilität ( $< 0,5$  MPa) besitzen und häufig beim Beladen des Sinterofens zerstört oder beschädigt werden, erleichtert die gute mechanische Stabilität der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper nach der Pyrolyse das Handling der Bauteile [169,170]. Das Verfahren kann also helfen, den Ausschuss bei der Fertigung keramischer Bauteile zu reduzieren.

## 4.4 Gesinterte Precursor/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe

Die hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper lassen sich im Anschluss an die Pyrolyse gasdrucksintern. Um gemäß der Zielsetzung der Arbeit die Schwindung der Formkörper beim Gasdrucksintern verringern zu können, kommen für die folgenden Versuche nur Formkörper in Betracht, die bereits nach dem Pressen über eine möglichst hohe Dichte verfügen. Gemäß den Dichtewerten der Presslinge aus Kapitel 4.3.1 eignen sich vor allem Proben, die mit einem Pressdruck von 141 MPa verdichtet wurden. Für die im Folgenden beschriebenen Sinterversuche wurden daher nur diese Formkörper verwendet. Der Precursorgehalt wurde von 10 bis 30 Gew.% variiert, um den Einfluss des Precursor-Bindergehaltes auf das Sinterverhalten der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik zu untersuchen.

### 4.4.1 Gasdrucksintern der pyrolysierten Formkörper

Abbildung 38 zeigt gesinterte Proben aus SN mit unterschiedlichem ABSE-Gehalt in der Ausgangsmischung. Bei 10 Gew.% ABSE und 20 Gew.-% ABSE entstehen optisch einwandfreie Proben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die pyrolysierten Formkörper sind bei Proben mit 30 Gew.-% ABSE-Gehalt auch nach dem Sintern noch immer große Risse im Material erkennbar. Zu Ausheilungseffekten durch das Sintern über die Flüssigphase kommt es jedoch nicht. Insofern sind für das Gasdrucksintern Vorkörper

notwendig, die die Vernetzung und Pyrolyse ohne erkennbare Risse, Blasen oder sonstige Gefüge- bzw. Werkstoffdefekte überstanden haben.



Abb. 38: Proben nach dem Gasdrucksintern (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.): SN mit 10 (links), 20 (Mitte) bzw. 30 Gew.-% ABSE (rechts); Pressdruck 141 MPa

Abbildung 38 zeigt, dass sich die ausgewählten pyrolysierten, porösen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper problemlos gasdrucksintern lassen. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch Schwarz [169,170], der ebenfalls Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Polysilazan-basierte Formkörper über eine Flüssigphase dichtsintert (1725 °C, 0,7 MPa N<sub>2</sub>, 20 Gew.-% Sinteradditive).

In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften der gesinterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Werkstoffe näher untersucht.

#### 4.4.2 Massenverluste während des Gasdrucksinterns

Neben der Dichte der Presslinge haben auch die beim Gasdrucksintern auftretenden Massenverluste einen Einfluss auf die Schwindung der Formkörper. Deshalb ist es notwendig, die Massenverluste zu ermitteln und mit den theoretisch zu erwartenden Werten zu vergleichen. Die Massenverluste lassen sich wie folgt abschätzen:

Gemäß den Ergebnissen der Vorversuche aus Kapitel 4.2.1 ist für monolithisches SiCN während der Vernetzung, der Pyrolyse und dem Gasdrucksintern ein Gesamtmassenverlust von ca. 44 Gew.-% zu erwarten. Für das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wird zunächst kein Massenverlust angenommen. Zwar entstehen beim Gasdrucksintern Massenverluste durch die Abdampfung von SiO (typischerweise etwa 2 Gew.-%). Da sich deren Menge jedoch schwer abschätzen lässt, werden diese bei der folgenden Berechnung zunächst vernachlässigt. Aus dem gleichen Grund bleiben die Reaktionen, die möglicherweise zwischen der Precursorkeramik, dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver und den Sinteradditiven auftreten können, zunächst ebenfalls unberücksichtigt.

Kombiniert man die beiden Komponenten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (inkl. Sinteradditive) und precursorbasiertes SiCN gemäß dieser Annahmen miteinander, müsste der Gesamtmassenverlust nach dem Gasdrucksintern 4,4 Gew.-% (bei 10 Gew.-% ursprünglichem Precursorgehalt), 8,8 Gew.-% (20 Gew.-% Precursoranteil) bzw. 13,2 Gew.-% (30 Gew.-% Precursoranteil) betragen (Tab. 14). Vergleicht man diese Abschätzung mit den an den Proben gemessenen Werten, so treten bei niedrigem Precursorgehalt in der Ausgangsmischung (10 Gew.-%) höhere Verluste auf als berechnet. Mit steigendem Precursorgehalt sinken die Massenverluste dann aber ab, so dass bei 20 Gew.-% ursprünglichem Precursorgehalt etwa der berechnete Wert erreicht wird und bei 30 Gew.-% sogar ca. 2 Prozentpunkte weniger Verluste entstehen.

Tab. 14: Gesamtmassenverlust der gasdruckgesinterten Proben in Abhängigkeit vom Precursoranteil der Ausgangsmischung: Vergleich der berechneten und gemessenen Werte

Precursoranteil der Ausgangsmischung (Gew.-%)	Massenverlust berechnet (Gew.-%)	Massenverlust gemessen (Gew.-%)
10	4,4	5,9
20	8,8	9,1
30	13,2	11,5

Die Abweichung der Messwerte von den Berechnungen lässt sich daher nicht allein auf eine Vernachlässigung der beim Sintern entstehenden SiO-Abdampfungen von typischerweise 2 Gew.-% zurückführen. Stattdessen müssen andere Effekte auftreten, die bei den beschriebenen Modellannahmen bisher nicht berücksichtigt wurden. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, ist es nötig, die chemische Zusammensetzung nach dem Gasdrucksintern zu untersuchen und die stattfindenden Reaktionen und Zersetzungsprodukte zu ermitteln, die für die Massenverluste verantwortlich sind.

### 4.4.3 Chemische Zusammensetzung und kristalline Phasen

#### Chemische Zusammensetzung

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Modellannahmen zur Berechnung der Massenverluste lassen sich auch dazu nutzen, um die chemische Zusammensetzung der Formkörper nach dem Gasdrucksintern abzuschätzen. Dabei muss nicht nur der Massenverlust des Precursors während des Gasdrucksinterns gemäß dem vorangegangenen Kapitel berücksichtigt werden, sondern auch die Verschiebung der chemischen

Zusammensetzung. Da die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung des Precursors unter den speziellen Bedingungen des Gasdrucksinterns bereits in Kapitel 4.2.1 näher untersucht wurde, kann dabei auf diese Ergebnisse zurückgegriffen werden. Für das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver inklusive der Sinteradditive wird analog zum vorangegangenen Kapitel kein Massenverlust und keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung angenommen.

Die unter diesen Annahmen berechnete, theoretische Zusammensetzung für das gasdruckgesinterte SN + 20 Gew.-% ABSE zeigt Tabelle 15 (obere Zeile). Berücksichtigt man die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1, so ist zu erwarten, dass der Kohlenstoff im Material nahezu vollständig als kristallines  $\beta$ -SiC gebunden ist. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 4,1 Gew.-% nach dem Sintern ergäbe sich so ein theoretischer SiC-Gehalt von 13,7 Gew.-%. Geht man weiterhin davon aus, dass die Elemente Silizium und Stickstoff vornehmlich  $\text{Si}_3\text{N}_4$  im Material bilden (75,6 Gew.-%), würden etwa 10,9 Gew.-% amorphe Korngrenzphase aus dem verbleibenden Rest an Sauerstoff und Silizium (jeweils 1,2 Gew.-%) bzw. den Sinteradditiven (8,5 Gew.-%) entstehen.

Vergleicht man die Modellrechnung mit der mittels Elementaranalyse gemessenen, tatsächlichen Zusammensetzung des gesinterten SN + 20 Gew.-% ABSE (Tab. 15, untere Zeile), so fällt auf, dass die Konzentrationen für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium geringer sind als zuvor berechnet. Der Anteil an Stickstoff weist dagegen höhere Werte auf. Diese Abweichung der Messwerte von den theoretischen Berechnungen lässt sich wie folgt erklären:

*Tabelle 15: Elementare Zusammensetzung von gasdruckgesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE: berechnete und gemessene Werte*

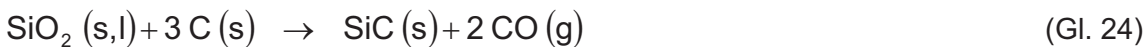
SN + 20 Gew.-% ABSE (gesintert)	Zusammensetzung nach den Elementen (Gew.-%)				
	Si	N	C	O	Sinteradditiv
<b>berechnet</b>	<b>56,2</b>	<b>30,2</b>	<b>4,1</b>	<b>1,2</b>	<b>8,5</b>
<b>gemessen</b>	<b>54,2</b>	<b>34,3</b>	<b>1,8</b>	<b>0,1</b>	<b>9,6</b>

Gemäß Kapitel 3.2.2 weist das SN-Pulver eine Sauerstoffverunreinigung von etwa 1,2 Gew.-% auf. Während des Sinterns löst sich das sauerstoffverunreinigte  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der Schmelzphase und kristallisiert dann als  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  wieder aus (s. Kap. 2.2). Da die  $\beta$ -Phase jedoch keine Löslichkeit für Sauerstoff besitzt, verbleibt der Sauerstoff in der Schmelzphase. Gleiches gilt auch für den intrinsischen Sauerstoff aus dem Precursor, der sich ebenfalls in der Schmelzphase löst. Ein Teil dieses Sauerstoffs wird in Form von  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (Gl. 20, [51]) in die amorphe Korngrenzphase integriert und erhöht deren

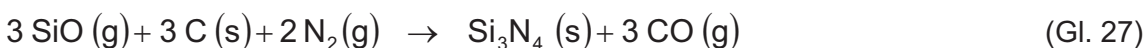
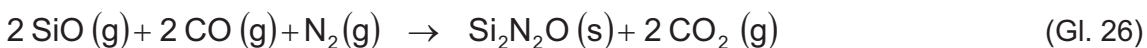
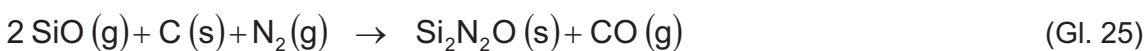
Anteil in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik. Der andere Teil bildet gemäß Gleichung 21 flüchtiges  $\text{SiO}$ , welches aus der Probe entweicht.



Im Gegensatz zum  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , das mit konventionellem Binder hergestellt wird, ist in dieser Arbeit jedoch die kohlenstoffhaltige Precursorkeramik fein im Material verteilt. Wird das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver zusammen mit der Precursorkeramik gasdruckgesintert, kann der freie Kohlenstoff des Precursors mit dem Sauerstoff aus der Schmelzphase reagieren. Es kommt zur Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit dem Kohlenstoff (Gl. 22) [20,66,113,114,119,174]. Das daraus resultierende, flüchtige  $\text{SiO}$  dampft dann entweder ab oder reagiert mit weiterem Kohlenstoff gemäß Gleichung 23 zu  $\text{SiC}$ . Die Gleichungen 22 und 23 lassen sich gegebenenfalls zu Gleichung 24 zusammenfassen.



Bei der Betrachtung der möglichen Reaktionen muss aber auch beachtet werden, dass beim Gasdrucksintern ein erhöhter  $\text{N}_2$ -Druck (bis zu 1 MPa, vgl. Kap. 3.3.6) aufgebracht wird, um die Keramik zu verdichten und gleichzeitig die thermische Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (s. Gl. 6) zu verhindern. Gemäß den Untersuchungen von Lenčěš [117] und Kroke [203] können unter diesen besonderen Gasdruckbedingungen weitere Reaktionen zwischen dem freien Kohlenstoff, den flüchtigen Ausgasungen ( $\text{SiO}$  und  $\text{CO}$ ) und der  $\text{N}_2$ -Ofenatmosphäre stattfinden. Entsprechend den thermodynamischen Berechnungen von Kroke gelten folgende Reaktionen (Gl. 25, 26 und 27) als wahrscheinlich:



Zhou [129] berichtet, dass auch andere Bestandteile der Glasphase wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  während des Sinterns flüchtige Gase wie  $\text{AlO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}$  oder  $\text{YO}$  bilden können, die abdampfen und so einen weiteren Massenverlust verursachen. Bedingt durch die ungünstigeren

thermodynamischen Daten der Sinteradditive gegenüber  $\text{SiO/SiO}_2$  ist jedoch davon auszugehen, dass diese Reaktionen nur in geringem Maße ablaufen und daher vernachlässigt werden können [203]. Diese Annahme wird auch durch die gemessene Zusammensetzung der gesinterten Probe (Tab. 15) bestätigt, nach der keine Abnahme bei den Sinteradditiven durch das Gasdrucksintern festzustellen ist. Stattdessen führen die Massenverluste bei den Elementen Si, C und O sogar zu einem Anstieg des Additivgehalts und damit des Korngrenzphasengehaltes in der Probe.

Welche der beschriebenen Reaktionen im Material stattfinden, ist von mehreren Einflussfaktoren abhängig:

- der lokalen Zusammensetzung
- der Temperatur während des Sinterns
- dem Stickstoffdruck während des Sinterns
- den Partialdrücken der Ausgasungen ( $\text{SiO}$  und  $\text{CO}$ ) in den Poren
- der offenen bzw. geschlossenen Porosität, die bestimmt, ob und wie schnell gasförmige Verbindungen die Probe verlassen können

Letztendlich kann, bedingt durch die Vielzahl an Reaktionen und Einflussgrößen, nicht genau festgestellt werden, welche Reaktionen tatsächlich bzw. in welchem Umfang beim Gasdrucksintern stattfinden. In Anbetracht der mittels Elementaranalyse gemessenen Zusammensetzungen sind jedoch einige signifikante Schlussfolgerungen möglich. Während des Gasdrucksinterns finden zwei Arten von konkurrierenden Reaktionen statt, die den freien Kohlenstoff der Precursorkeramik verbrauchen. Zum einen reagiert der freie Kohlenstoff der Precursorkeramik mit dem Sauerstoffgehalt in der Schmelzphase. Dabei entstehen flüchtiges  $\text{SiO}$  und  $\text{CO}$ , die abdampfen und so für die Abnahme der Massenanteile der beteiligten Elemente Si, O und C in der Probe verantwortlich sind. Dafür spricht insbesondere, dass der Sauerstoffgehalt während des Gasdrucksinterns erheblich absinkt, wie der Vergleich der gemessenen Sauerstoffkonzentration von pyrolysiertem  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$  (5,5 Gew.-%, s. Tab. 12) und gesintertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0,1 Gew.-%, s.o.) bestätigt.

Zum anderen deuten die Ergebnisse der Vorversuche aus Kapitel 4.2.1 und der beim Gasdrucksintern im Material verbleibende Kohlenstoff (1,8 Gew.-%) darauf hin, dass sich durch die carbothermische Reaktion (Gl. 1)  $\text{SiC}$  gebildet hat. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch van Dijen [211]. Er berichtet, dass beim Sintern von kohlenstoffhaltigem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Kohlenstoff entweder als  $\text{SiC}$  über die carbothermische Reaktion gebunden wird oder



aber als gasförmiges CO abdampft. Auf die Entstehung von SiC wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### Kristalline Phasen

Entscheidend für die Eigenschaften der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik sind vor allem die Art und die Verteilung der kristallinen bzw. amorphen Phasen, die während des Gasdrucksinterns gebildet werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist dabei von besonderem Interesse, ob der im gesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enthaltene Kohlenstoff als freie Kohlenstoffphase (free carbon phase) oder als feinkristallines SiC vorliegt.

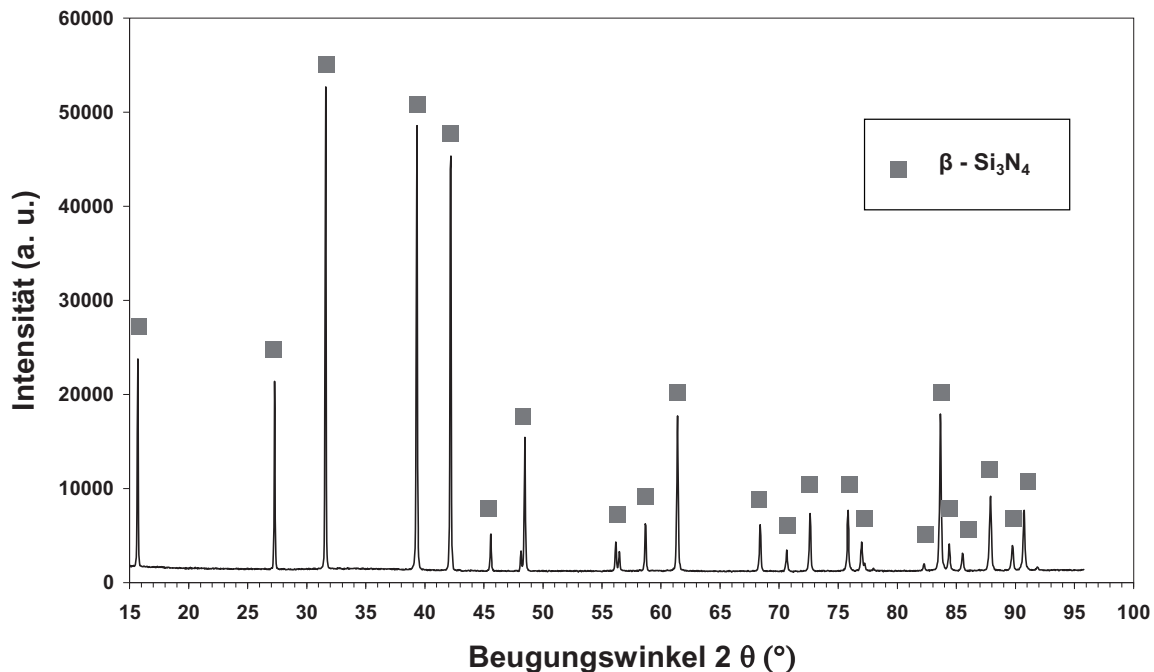


Abb. 39 : Kristalline Phasen in SN + 20 Gew.-% ABSE nach dem Gasdrucksintern ( $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ MPa N}_2$ -Atm.) (gemessen mit Cobalt-Anode)

Abbildung 39 zeigt eine röntgenographische Analyse von gesintertem SN mit 20 Gew.-% ABSE. Im Röntgenspektrum sind lediglich Beugungsreflexe für  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erkennen. Das bedeutet zum einen, dass die Phasentransformation während des Gasdrucksinterns von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vollständig stattgefunden hat. Zum anderen weist das Fehlen der Signale für die Sinteradditive (vgl. Abb. 26) darauf hin, dass sich beim Sintern erwartungsgemäß eine röntgenamorphe Glasphase gebildet hat. Weitere, für flüssigphasengesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /(SiC)

mögliche Gefügebestandteile wie kristalline SiC-Ausscheidungen oder kristalline Korngrenzphasen (Silikat- oder SiAlON-Verbindungen) können mit dieser röntgenographischen Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Einen Hinweis auf die Existenz von feinkristallinem SiC im precursorbinderbasierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoff liefert jedoch die Ramanspektroskopie (Abb. 40). Zur besseren Interpretierbarkeit der Raman-Signale für gesintertes SN + ABSE wurden die Spektren von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und SiC- Referenzmaterialien hinzugefügt. Bei der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenz handelt es sich um gasdruckgesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fa. FCT Ingenieurkeramik). Die auftretenden Signale bei 450, 612, 729, 864, 927, 937 und 1045  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und stimmen gut mit den Angaben aus der Literatur [212] überein. Als SiC-Referenz dient eine monolithische Precursorkeramik, die durch die Pyrolyse und Kristallisation des SiC-Precursors SMP-10 bei 1800 °C unter Vakuum hergestellt wurde. Die Raman-Signale bei 798 - 802 und 966  $\text{cm}^{-1}$  zeigen, dass die Precursorkeramik zu  $\beta$ -SiC (Modifikation 3C-SiC) auskristallisiert ist [213-215]. Das Signal bei ca. 1500  $\text{cm}^{-1}$  deutet zudem auf einen geringen Gehalt an freiem Kohlenstoff hin [20].

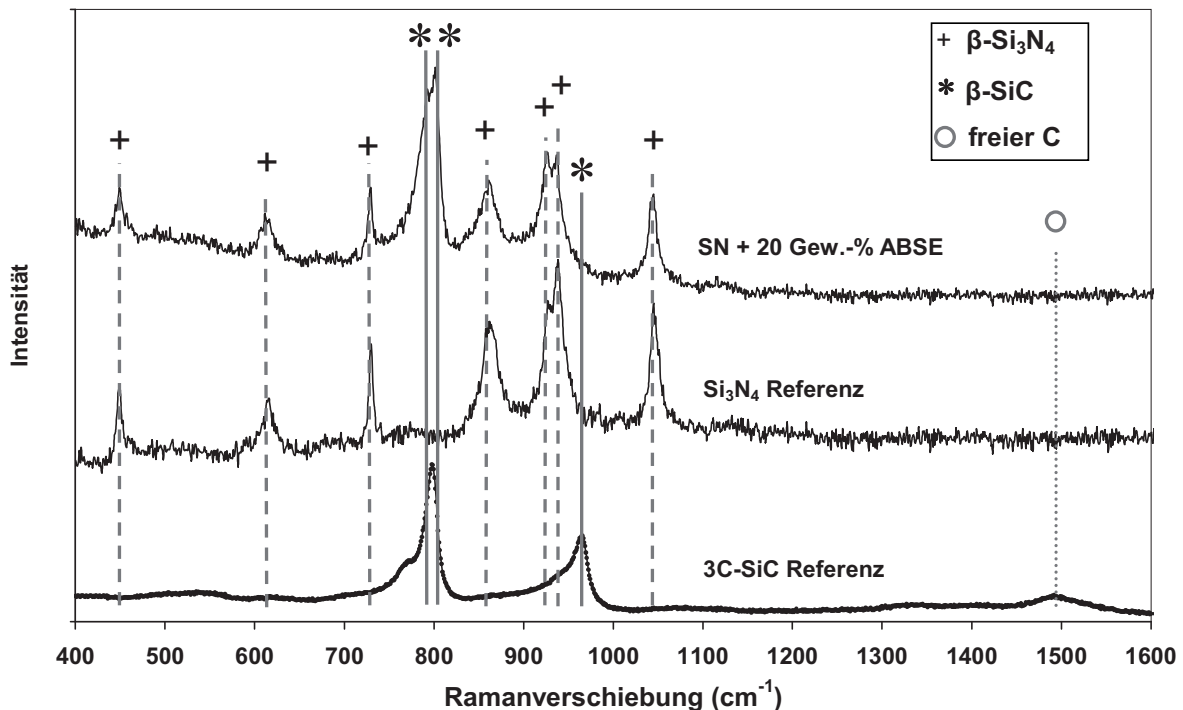


Abb. 40: Raman-Spektrum von gasdruckgesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.) im Vergleich zu monolithischem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und precursorbasiertem SiC

Vergleicht man das Raman-Spektrum des precursorbinderbasierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE mit den beiden Referenzspektren, so zeigt sich eine klare Übereinstimmung des Spektrums mit dem  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenzmaterial. Das zusätzliche, starke Signal bei  $796\text{ cm}^{-1}$  deutet jedoch auch auf die Entstehung von  $\beta$ -SiC in der Probe hin. Nicht zu erkennen ist hingegen das Signal für  $\beta$ -SiC bei  $966\text{ cm}^{-1}$ . Gleiches beobachtet auch Zemanova, die bei heißgepresstem Ceraset-SiCN-Precursor ebenfalls nur von einem einzelnen Raman-Signal für  $\beta$ -SiC bei ca.  $780\text{ cm}^{-1}$  berichtet [20]. Erwähnenswert ist außerdem, dass sich in dem Raman-Spektrum für die precursorbinderbasierte Probe keine Signale bei  $1280$ ,  $1500$  bzw.  $1600\text{ cm}^{-1}$  zeigen, die für die verschiedenen Modifikationen des freien Kohlenstoffs (ungeordnet, nanokristallin oder graphitisch) charakteristisch wären [20,14,203].

Ein weiteres Indiz für die Existenz von kristallinem SiC liefert eine detaillierte Kohlenstoffanalyse (Mikroanalytisches Labor Pascher). Durch die thermische Oxidation von Materialproben, sowohl mit als auch ohne den Zusatz reaktiver Zuschlagstoffe, kann das Bindungsverhalten des enthaltenen Kohlenstoffanteils untersucht werden (s. Kap. 3.1.5). Eine Unterscheidung zwischen frei vorliegendem (free carbon phase) bzw. als SiC gebundenem Kohlenstoff kann so vorgenommen werden. Die chemischen Analysen zeigen, dass sich nach dem Sintern kein freier Kohlenstoff (Messwert  $< 0,1$  Gew.-%) mehr in SN + 20 Gew.-% ABSE befindet. Da die Probe zugleich jedoch einen Gesamtkohlenstoffgehalt von  $1,8$  Gew.-% aufweist (Tab. 15), muss dieser Kohlenstoff vollständig als SiC gebunden sein.

Anhand dieser Ergebnisse kann deshalb von der vollständigen Umsetzung des ermittelten Kohlenstoffgehaltes zu SiC ausgegangen werden. Anhand der Gesamtkohlenstoffkonzentration von  $1,8$  Gew.-% lässt sich auch die Menge des gebildeten SiC gut abschätzen. In SN + 20 Gew.-% ABSE müssten demnach  $6,0$  Gew.-% SiC gebildet worden sein, was aufgrund der ähnlichen Reindichte von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC einem  $6,0$  prozentigen SiC-Volumenanteil entspricht.

Vergleicht man den SiC-Gehalt von  $6,0\%$  für den ABSE-basierten Werkstoff mit dem Ergebnis der zuvor durchgeführten theoretischen Berechnungen, so werden bedingt durch den Kohlenstoffverlust (Abdampfung von  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) nur etwa  $45\%$  des theoretisch möglichen SiC ( $13,7\%$ , s.o.) gebildet. Diese Tatsache stimmt gut mit den Literaturwerten von anderen precursorbasierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Werkstoffen überein. So berichtet Riedel, dass in gesintertem SiCN ( $1850\text{ }^\circ\text{C}$ , inkl. Sinteradditive) bedingt durch die Abdampfung von CO und SiO nur  $10\%$  SiC-Ausscheidungen entstehen, statt der ursprünglich kalkulierten  $22\%$  [174]. Auch Šajgalík kommt zu einem ähnlichen Ergebnis. Beim Gasdrucksintern einer Mischung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver (inkl. Sinteradditive) mit  $20$  Gew.-% pyrolysiertem SiCN werden lediglich  $5,5\%$  SiC-Ausscheidungen gebildet [66,113,114].

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass während des Gasdrucksinterns kristallines  $\beta$ -SiC in der Keramik entsteht. Bedingt durch die Abdampfung von SiO und CO wird jedoch weniger SiC gebildet, als die theoretischen Berechnungen erwarten lassen. Die Menge des entstehenden SiC hängt damit im Wesentlichen vom Kohlenstoffgehalt des Precursors und den intrinsischen Sauerstoffverunreinigungen des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers bzw. des SiCN-Precursors ab.

#### 4.4.4 Charakterisierung der Mikrostruktur

Insbesondere für die mechanischen Eigenschaften von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken ist neben der chemischen Zusammensetzung auch die Mikrostruktur von Bedeutung. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, kommt es dabei vor allem auf die Verteilung und die Größe der  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristalle, der Glasphase und der Porosität im Gefüge an. Bei den folgenden Untersuchungen ist es von besonderem Interesse, welche Größe die entstandenen SiC-Auscheidungen besitzen und wie diese im Material verteilt sind.

##### Porosität im Gefüge

Die Betrachtung der Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass bei gesintertem SN + 10 Gew.-% ABSE (Abb. 41 links) nur vereinzelt kleine Poren (ca. 2  $\mu\text{m}$ ) im Material vorhanden sind. Mit zunehmendem Precursorgehalt steigen jedoch die Anzahl und die Größe der Poren kontinuierlich an. Bei gesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE erreichen die Poren eine Größe von bis zu 8  $\mu\text{m}$ . Wird der Precursorgehalt weiter erhöht, so sind bei gesintertem SN + 30 Gew.-% ABSE bis zu 20  $\mu\text{m}$  große Poren (Abb. 41 rechts) und erste Risse im Material zu erkennen. Auffallend ist zudem, dass die stängelartigen  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalle den freien Raum der Poren nutzen und in sie hineinwachsen.

Die Effekte bei der Gefügeentstehung lassen sich mit dem hohen Anteil an Kohlenstoff im ABSE-Precursor erklären. Dieser wird beim Gasdrucksintern entweder als kristallines  $\beta$ -SiC gebunden, oder bildet durch die Reaktion mit dem Sauerstoffanteil der Schmelz- bzw. Glasphase gasförmige Zersetzungsprodukte (s. Kap. 4.4.3). Erhöht man den Precursorgehalt in der Ausgangsmischung, so steigt folglich auch die Menge der gasförmigen Zersetzungsprodukte während des Sinterns an (vgl. Massenverluste in Tab. 14). Diese Gase müssen dann über die offene Porosität aus den Formkörpern entweichen.

Allerdings hat die Untersuchung der pyrolysierten Formkörper gezeigt, dass die Porosität nach der Pyrolyse mit steigendem Precursorbindergehalt abnimmt (vgl. Kap. 4.3.6, Abb. 31). Werden die Proben anschließend gesintert, so verschließen sich die Porenkanäle schneller, insbesondere im Randbereich der Bauteile. Das Entweichen der gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Probeninneren wird dadurch erschwert bzw. verhindert, so dass durch die eingeschlossenen Restgase Poren im Gefüge entstehen. Hinzu kommt, dass die beim Sintern im Werkstoff entstehenden SiC-Ausscheidungen das Wachstum der  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristalle hemmen und so die vollständige Verdichtung erschweren bzw. verzögern können (s. Kap. 2.3).

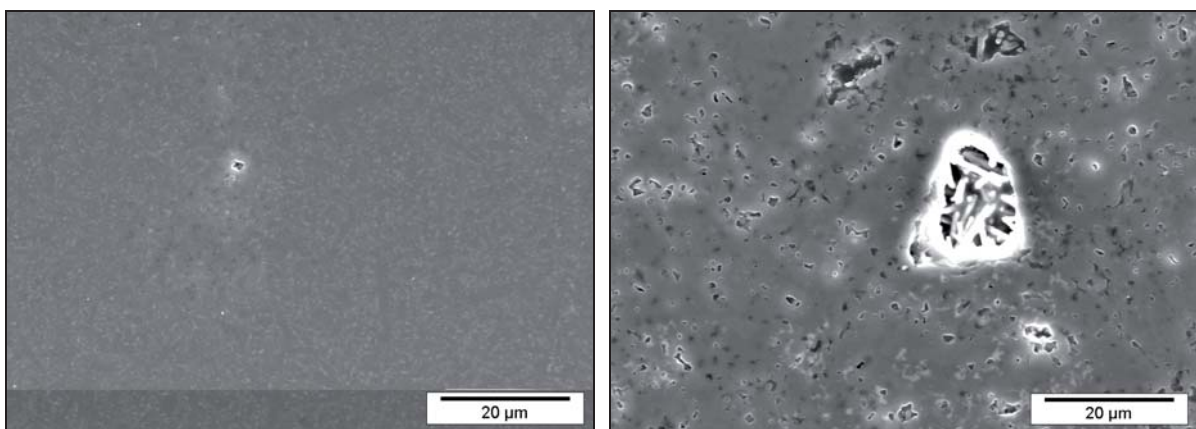


Abb. 41: REM-Aufnahmen von SN + 10 Gew.-% ABSE (links) und SN + 30 Gew.-% ABSE (rechts) (Pressdruck jeweils 141 MPa) nach dem Gasdrucksintern (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.)

Diese Faktoren führen dazu, dass die Größe und Anzahl der Poren mit dem Kohlenstoff- und damit auch mit dem Precursorgehalt der Ausgangsmischung ansteigen. Die Entstehung von Poren durch die Gaseinschlüsse lässt sich nur vermeiden, indem man den Sinterzyklus an die Sinterereigenschaften der Precursor/Pulver-Mischungen anpasst [211]. Dazu sind weitere Optimierungsarbeiten nötig.

### **Einfluss der Porenbildung auf die Massenverluste**

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich auch die gemessenen Massenverluste aus Kapitel 4.4.2 neu bewerten. Kommt es beim Sintern zur Reaktion des precursorbasierten Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffanteil der Schmelz- bzw. Glasphase, so entstehen gasförmiges SiO und CO (s. Reaktionen 22 bis 24). Durch Abdampfung dieser Zersetzungsgase erhöht sich der tatsächliche Massenverlust der Proben gegenüber der Modellrechnung (vgl. Tab. 14). Für die Proben mit 10 Gew.-% ABSE-Anteil steigen daher die Massenverluste gegenüber der ursprünglichen Berechnung um ca. 1,5 Gew.-%. Bei

einem höheren Precursorgehalt werden dagegen die Zersetzungsgase zum Teil im Inneren der Formkörpern eingeschlossen (s.o.). Gemäß der Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung (Kap. 4.4.3) kann es deshalb auch häufiger zu Reaktionen zwischen den gasförmigen Zersetzungsprodukten SiO und CO, gasförmigem N<sub>2</sub> (aus der Ofenatmosphäre oder bei der carbothermischen Reaktion gebildet) und freiem Kohlenstoff kommen (Gleichungen 25 bis 27). Dadurch werden Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (Gl. 25 bzw. 26) bzw. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Gl. 27) gebildet und in die Keramik eingebaut. Die Menge der Ausgasungen wird reduziert, so dass sich mit steigendem Precursorgehalt auch die tatsächlichen Massenverluste verringern und den berechneten Werten immer mehr annähern (vgl. Tab. 14). Bei einem Precursorgehalt von 30 Gew.-% entsteht sogar ein geringerer Massenverlust als ursprünglich berechnet (Tab. 14).

### **Gefügeanalyse**

Einen Eindruck zur Kristallitgröße, -form und -verteilung in der gesinterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Keramik vermittelt Abbildung 42.

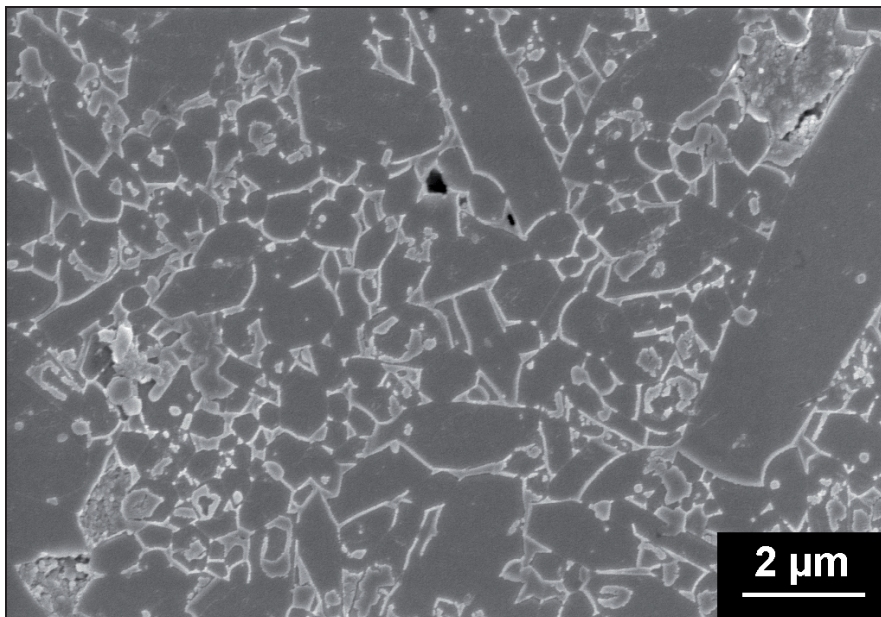


Abb. 42: REM-Aufnahme von SN + 20 Gew.-% ABSE (Pressdruck 141 MPa) nach dem Gasdrucksintern (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm)

Man kann darin große  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Stängelkristalle von etwa 2 - 8  $\mu\text{m}$  Länge und ca. 0,3 bis 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser erkennen, die von der Glasphase (weiß) umgeben sind. Dazwischen sind Kristalle unterschiedlicher Größe sichtbar. Einige von ihnen besitzen eine hexagonale Struktur, was ebenfalls auf  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hindeutet. Da für Röntgen- oder Röntgenbeugungs-

untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX, -EBSD) die Auflösungsgrenze ca. 1  $\mu\text{m}$  beträgt, gelingt es jedoch nicht, diese kleineren Kristalle eindeutig als  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - oder  $\text{SiC}$ -Phasen zu identifizieren. Daher wurde eine genauere Analyse der Mikrostruktur mittels TEM durchgeführt.

Abbildung 43 zeigt eine STEM-Aufnahme der gleichen Probe. Es fällt auf, dass in vielen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen kleine, punkt- oder kreisförmige Strukturen (schwarze Pfeile) zu erkennen sind, die auf intrakristalline Ausscheidungen hindeuten.

Der bei der Aufnahme verwendete HAADF-Detektor ermöglicht oftmals die direkte Unterscheidung von Phasen anhand verschiedener Helligkeiten (s. Kap. 3.1.3). In diesem speziellen Fall ist eine Unterscheidung zwischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  jedoch nicht möglich, da beide Phasen über die gleiche mittlere Ordnungszahl (= 10) verfügen.

Eine Zuordnung der Gefügebestandteile kann aber mittels TEM-EDX-Analyse erfolgen. Gegenüber dem REM-EDX- bietet das TEM-EDX-Verfahren eine deutlich bessere Ortsauflösung von ca. 50 nm, wodurch eine Unterscheidung der feinen, nanoskaligen Gefügebestandteile möglich wird. Die einzelnen EDX-Messpunkte mit ihrer jeweiligen Ortsauflösung sind durch schwarze Punkte in Abbildung 43 gekennzeichnet.

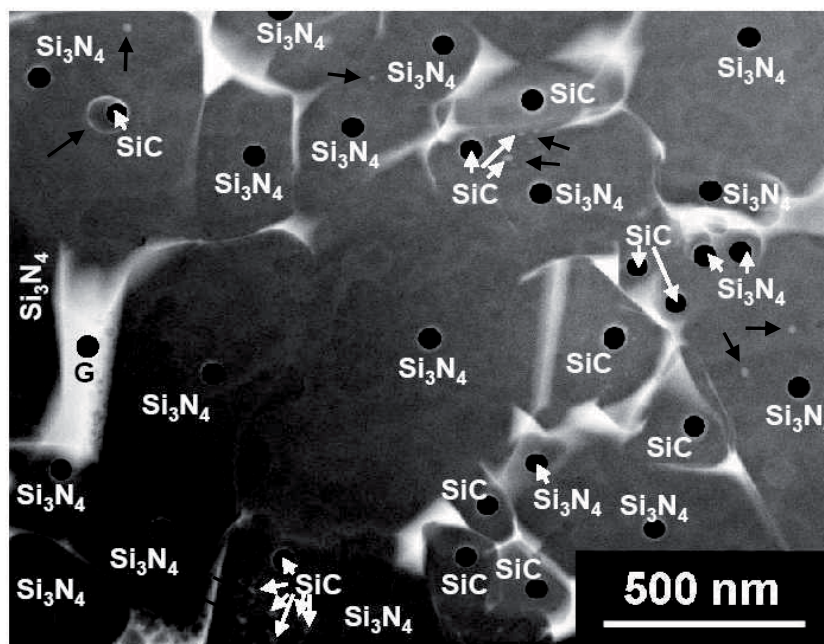


Abb. 43: STEM-HAADF-Aufnahme von gasdruckgesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE (1800 °C, 1 MPa  $\text{N}_2$ -Atm.): Gefügezusammensetzung und TEM-EDX-Messpunkte (G = Glasphase)

Bei den EDX-Messungen entstehen vier unterschiedliche Typen von Röntgenspektren, die charakteristisch für die jeweiligen Gefügebestandteile im Werkstoff sind. Diese sind in Abbildung 44 aufgetragen. In allen Spektren treten Signale für die Elemente Gallium und Kupfer auf, die zum einen der FIB-Probenpräparation (mittels Ga-Ionen) und zum anderen dem Kupfer-Trägernetz der TEM-Probe zuzuordnen sind, und deshalb keine Aussagekraft besitzen. Auffallend ist auch, dass stets ein Signal für Kohlenstoff auftritt. Dieses ist auf die dünne Sputterschicht an der Oberfläche der Probe zurückzuführen.

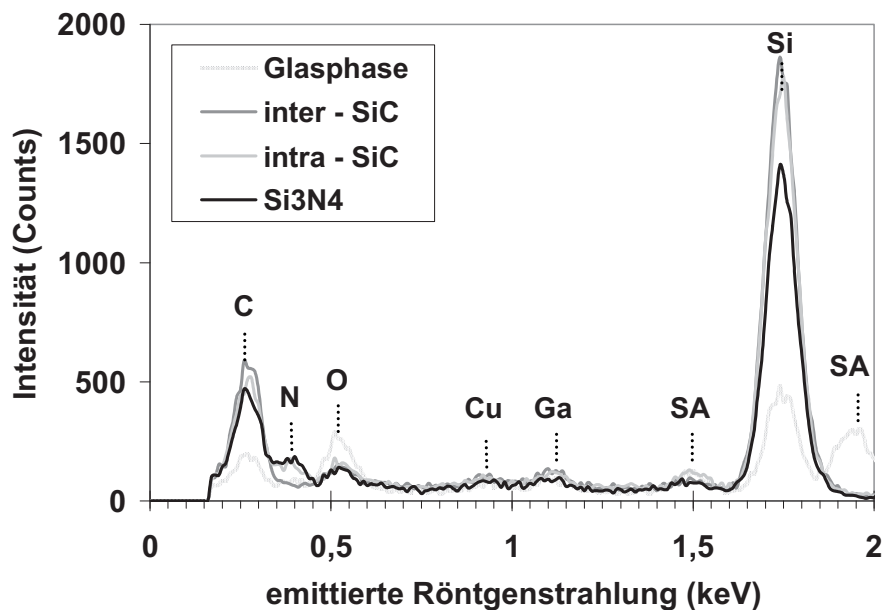


Abb. 44: Intensität der emittierten Röntgenstrahlung (TEM-EDX) für die unterschiedlichen Gefügebestandteile von gasdruckgesintertem SN + 20 Gew.% ABSE (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.)

Besonders deutlich hebt sich das EDX-Spektrum für die Korngrenzphase (entspricht Messpunkt G in Abbildung 43) von den anderen Spektren ab. Es zeigen sich neben vergleichsweise hohen Signalintensitäten für Sauerstoff und die Sinteradditive (SA) auch geringere Intensitäten für die Elemente Si, C und N. Die restlichen EDX-Spektren lassen sich anhand unterschiedlicher Signalintensitäten für die Elemente Si, C und N den beiden Phasen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC zuordnen. So besitzt das charakteristische Spektrum für die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristalle einen hohen Stickstoffgehalt. Im Gegensatz dazu weist das für Inter-SiC typische Spektrum kein Signal für Stickstoff, dafür aber eine stärkere Signalintensität für Kohlenstoff auf. Aufgrund unterschiedlicher Stöchiometrien in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC (Verhältnis Silizium- zu Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen: 3/4 für Si/N und 1/1 für Si/C) ergibt sich zudem ein intensiveres EDX-Signal für Silizium.



Eine Interpretation der EDX-Spektren, die an Einschlüssen in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen gemessen wurden, erweist sich dagegen als schwieriger. Zum einen beträgt der Durchmesser dieser Einschlüsse nur ca. 5 - 100 nm. Bedingt durch die Ortsauflösung des TEM-EDX-Verfahrens von ca. 50 nm ist daher nur eine Analyse der größeren Kristalle sinnvoll. Da die Dicke der Lamelle mit ca. 170 nm zudem den Durchmesser der Einschlüsse deutlich übersteigt, wird zum anderen das umgebende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Korn stets mitgemessen. Für das charakteristische, im Diagramm als "Intra-SiC" bezeichnete Spektrum ergibt sich daher eine höhere Stickstoffintensität gegenüber dem Inter-SiC-Spektrum. Da sich die Signalintensität für Kohlenstoff und Silizium jedoch nur geringfügig verringert, kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass die Einschlüsse aus SiC bestehen.

Einen Nachweis, dass es sich bei den Einschlüssen in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen um Intra-SiC-Kristalle handelt, liefert die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS). Abbildung 45 zeigt zwei Einschlüsse in einem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristall sowohl als Hellfeld- (a) als auch als Dunkelfeld-TEM-Aufnahme (b). Der Kontrastunterschied im dazugehörigen EFTEM-Kohlenstoff-Mapping (c) verdeutlicht, dass die beiden Einschlüsse eine höhere Kohlenstoffkonzentration aufweisen, als der umgebende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristall. Das gleiche Ergebnis liefert auch eine Betrachtung der EELS-Kohlenstoff-Punktmessungen (d). Das Energieverlustspektrum (Bereich der Ionisationskanten,  $\Delta E > 50$  eV) ist für beide Einschlüsse identisch und zeigt die charakteristische Energieverlustkante für Kohlenstoff (200 keV Beschleunigungsspannung: Onset bei  $\Delta E = 285$  eV, Maxima bei  $\Delta E = 288$  bzw. 292,5 eV). Die wesentlich niedrigere Kohlenstoff-Energieverlustkante für die Messung im umgebenden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristall ist erneut auf die Kohlenstoff-Sputterschicht an der Oberfläche der TEM-Lamelle zurückzuführen.

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Werkstoffe den Mikro/Nano-Verbundwerkstoffen (s. Kap. 2.3.4) mit Intra/Inter-Gefügestruktur (vgl. Abb. 8, Typ c) zuordnen. Eine Auswertung mehrerer STEM-Aufnahmen (analog zu Abb. 43) zeigt, dass die Größe der Inter-SiC-Kristallite in der Glasphase zwischen 50 und 700 nm beträgt, während sich die SiC-Einschlüsse in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 40 nm als deutlich kleiner erweisen.

Vergleicht man dieses Resultat mit den Ergebnissen anderer Entwicklungsarbeiten zu  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Kompositwerkstoffen [18,20,66,112-114,125,127,139], so zeigen sich gute Übereinstimmungen. Unterschiede hinsichtlich der Größe und Anzahl der SiC-Ausscheidungen ergeben sich vor allem durch den Einsatz verschiedener Ausgangsstoffe und -konzentrationen, Herstellungsverfahren (Heißpressen bzw. Gasdrucksintern) und Verfahrensparameter (Herstellungstemperatur und -druck). So weisen die ersten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanokomposite, die von Niihara [18,139] durch das Heißpressen amorpher,

CVD-basierter SiCN-Pulver hergestellt wurden, Ausscheidungen mit einem Durchmesser von unter 200 nm auf. Ein gröberes Gefüge und wesentlich größere SiC-Ausscheidungen entstehen dagegen beim Heißpressen konventioneller  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und SiC-Nanopulver-Mischungen [125]. Durch das stärkere Kornwachstum kann die Größe der SiC-Einschlüsse in den Stängelkristallen (Intra-SiC) sogar bis zu 300 nm betragen.

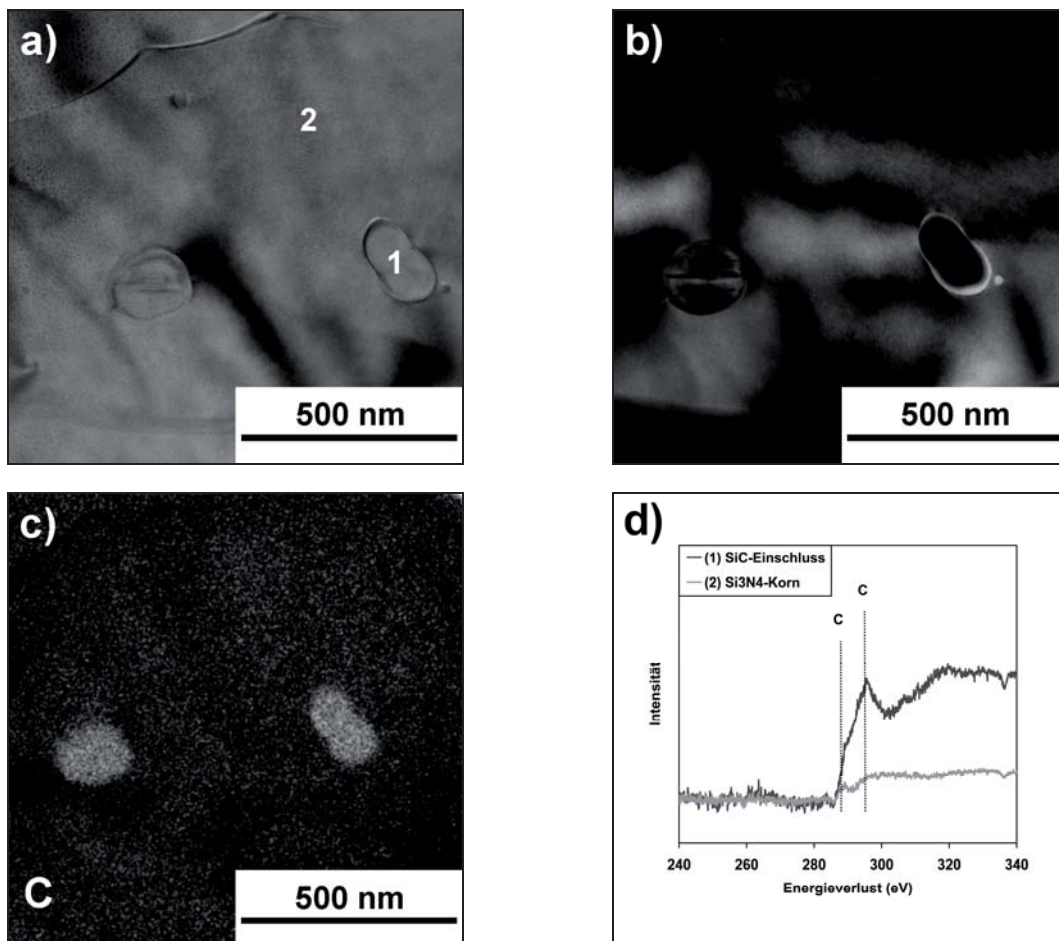


Abb. 45: TEM / EELS-Analyse von gesintertem SN + 20 Gew.-% ABSE: Hellfeld- (a) und Dunkelfeld-TEM-Aufnahme (b) eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristalls mit SiC-Einschlüssen und die dazugehörigen EFTEM-Kohlenstoff-Mapping- (c) und EELS-Punktmessungen (d)

Am besten lassen sich die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC-Werkstoffe mit den Kompositen von Šajgalík [66,112-114] und Dusza [127] vergleichen. Diese setzten konventionellem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver (inkl. Sinteradditive) 10 bis 20 Gew.% vorpyrolysiertes SiCN-Precursorpulver zu, welches beim Heißpressen oder Gasdrucksintern SiC-Ausscheidungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erzeugte. Das resultierende Gefüge bestand aus  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen mit SiC-Einschlüssen (Intra-SiC) und Inter-SiC-Kristallen eingebettet in

die Glasphase, die in etwa identische Abmessungen ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: < 10  $\mu$ m, Intra-SiC: 10 - 250 nm, Inter-SiC: 50 - 600 nm) besaßen wie in dieser Arbeit.

Einen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Werkstoff mit feinerer Mikrostruktur und höherem SiC-Gehalt erreichte dagegen Zemanova [20] durch das Heißpressen eines vorpyrolysierten SiCN-Precursorpulvers mit Sinteradditiven, jedoch ohne Zusatz von konventionellem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver. Durch den hohen Kohlenstoffgehalt des SiCN-Pulvers entstand ein Werkstoff mit besonders vielen SiC-Ausscheidungen, die das Wachstum der Stängelkristalle (Länge < 2  $\mu$ m) einschränken. Allerdings trat - bedingt durch die in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoff und den Sinteradditiven - während des Heißpressens ein hoher Gewichtsverlust von 10 bis 20 Gew.-% (je nach verwendetem Precursor) auf. Die Schwindung lag mit > 25 lin.-% sogar höher als für konventionelle Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken.

#### 4.4.5 Dichte, Porosität und Schwindung

Die Analyse der Mikrostruktur zeigt, dass die Restporosität des gesinterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Werkstoffs vom Precursorgehalt der Ausgangsmischung abhängt. Im folgenden Kapitel soll daher auf die Porosität und die Dichte, aber auch auf die Sinterschwindung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Formkörper eingegangen werden.

Die gemessenen Werte für die Reindichte und die geometrische Dichte zeigt Tabelle 16. Die Reindichte beträgt unabhängig vom Precursorgehalt jeweils 3,23 g/cm<sup>3</sup>. Dieser Wert entspricht exakt der Dichte des mit konventionellem Binder hergestellten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> des Industriepartners. Eine Übereinstimmung der Dichtewerte trotz der zusätzlich im Material enthaltenen SiC-Ausscheidungen ist darauf zurückzuführen, dass das  $\beta$ -SiC eine ähnliche Dichte (3,21 g/cm<sup>3</sup>) [216] wie das konventionelle Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> besitzt.

Tab. 16. Dichte und Porosität der gasdruckgesinterten Proben (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.) in Abhängigkeit vom Precursoranteil der Ausgangsmischung

Precursorgehalt der Ausgangsmischung (Gew.-%)	10	20	30
Reindichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,23	3,23	3,23
geometrische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,21	3,10	2,84
Porosität (%)	0,6	4,0	12,1
Lineare Schwindung (lin.-%)	18	16	16

Für gesintertes SN + 10 Gew.-% ABSE ergibt sich eine geometrische Dichte von  $3,21 \text{ g/cm}^3$ . Dieser Wert entspricht etwa 99 % der theoretischen Dichte. Mit steigendem ABSE-Gehalt in den Proben verringert sich dann die Dichte des Materials kontinuierlich. Bei 20 Gew.-% ABSE werden mit  $3,10 \text{ g/cm}^3$  noch 96 % der theoretischen Dichte erreicht, bei 30 Gew.-% ABSE mit  $2,84 \text{ g/cm}^3$  nur noch ca. 90 %. Diese Ergebnisse zur Dichte und Porosität korrelieren sehr gut mit den Erkenntnissen der Gefügeuntersuchung aus dem vorherigen Kapitel (vgl. Kap. 4.4.4), wonach sich die Porosität durch die Zunahme der Gaseinschlüsse mit steigendem Precursorgehalt erhöht.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Reduzierung der Schwindung während des Gasdrucksinterns. Diese ist sowohl von der Dichte der Grünkörper, als auch von den Massenverlusten während der Pyrolyse und dem Sintern abhängig. Eine Auswertung der Bauteilabmessungen nach der Vernetzung und dem Gasdrucksintern gemäß der in Kap. 3.1.7 beschriebenen Methode zeigt, dass die äquivalente Linearschwindung der Bauteile beim Sintern ca. 18 lin.-% für 10 Gew.-% ABSE und 16 lin.-% für 20 bzw. 30 Gew.-% ABSE beträgt. Diese Messergebnisse decken sich mit den Schwindungswerten ( $\pm 1 \text{ lin.-%}$ ), die sich anhand der geometrischen Dichte der Formkörper nach dem Pressen (s. Kap. 4.3.1) und der Massenverluste (s. Kap. 4.4.2) während der Pyrolyse und des Sinterns berechnen lassen.

Folglich kann die Schwindung der Formkörper beim Sintern zwar reduziert werden, das im Projekt gesetzte Ziel, die Schwindung auf  $\leq 15 \text{ lin.-%}$  zu verringern, wird jedoch nicht erreicht. Berücksichtigt man zudem die ungewünschte Restporosität in den Formkörpern, ist die Schwindung bei Formkörpern mit 10 bzw. 20 Gew.-% ABSE-Gehalt um etwa 6 bis 7 Volumenprozent zu hoch.

Für die weitere Verringerung von Schwindung und Restporosität kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: die Reduzierung der Massenverluste beim Sintern und bzw. oder eine verbesserte Verdichtung der Granulate beim Pressen.

Eine Reduzierung der Massenverluste allein kann allerdings nicht das gewünschte Ergebnis bringen. Zum einen sind dazu die Gesamtmassenverluste nach dem Sintern (vgl. Kap. 4.4.2) zu gering. Zum anderen lassen sich die Massenverluste durch Abdampfung von SiO und CO nur durch eine Verringerung des Sauerstoffgehalts im Material senken. Dadurch würde jedoch ein höherer Gehalt an freiem Kohlenstoff im Material verbleiben, wodurch die carbothermische Reaktion verstärkt wird und ihrerseits zur Abspaltung von gasförmigem  $\text{N}_2$  führt. Die Verringerung des Sauerstoffgehaltes wäre zudem nur über eine Verarbeitung unter Schutzgasatmosphäre erreichbar. Eine industrielle Umsetzung des Precursor/Pulver-Verfahrens würde dadurch deutlich erschwert.

Eine Verbesserung der Schwindungswerte könnte dagegen durch eine bessere Verdichtung der Precursor/Pulver-Granulate beim Pressen erzielt werden. Allerdings ist zu

erwarten, dass durch eine Erhöhung des Druckes beim axialen Pressen auch der Verschleiß des Presswerkzeugs zunimmt. Eine Alternative wäre daher die Verarbeitung der Granulate mittels kaltisostatischem Pressen (CIP). Das gleichmäßige Aufbringen des Druckes von allen Seiten dürfte nicht nur zu einer stärkeren, sondern auch homogeneren Verdichtung der Formkörper führen, ohne dass der Pressdruck weiter erhöht werden muss. Zudem könnten mit diesem Formgebungsverfahren auch großvolumige Bauteile gefertigt werden. Es muss jedoch untersucht werden, ob es bei der kaltisostatischen Verdichtung zu Riss- und Blasenbildung bei der Vernetzung bzw. Pyrolyse der Formkörper kommt.

#### 4.4.6 Resümee

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass sich die pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper zu dichten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Werkstoffen gasdrucksintern lassen. Durch den Kohlenstoffgehalt im Precursor werden während des Gasdrucksinterns SiC-Ausscheidungen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gebildet, die sich sowohl in der Glasphase (Inter-SiC) aber auch als Einschlüsse in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Stängelkristallen (intra-SiC) befinden. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur und der Analyse des Sinterverhaltens zeigt sich zudem, dass Keramiken mit annähernd theoretischer Dichte erreicht werden können. Je höher der Precursorgehalt in der Probe, desto häufiger treten jedoch durch den Einschluss von Zersetzungsgasen ( $\text{SiO}$  und  $\text{CO}$ ) Poren im Gefüge auf. Um diese Gaseinschlüsse zu verringern ist es empfehlenswert, den Gasdrucksinterzyklus an die veränderten Reaktions- und Sinterbedingungen der precursor/pulver-basierten Formkörper anzupassen.

Für die Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteilen mit möglichst geringer Sinterschwindung und ebenfalls niedriger Porosität erweist sich ein Precursorgehalt von 10 bis 20 Gew.-% ABSE als günstig. Die Schwindung der Bauteile nach dem Sintern beträgt hierbei etwa 16 bis 18 lin.-%. Eine weitere Reduzierung der Sinterschwindung wäre vor allem über eine Erhöhung der Pressdichte möglich.

## 4.5 Herstellung von Musterbauteilen

Nach der erfolgreichen Charakterisierung der pyrolysierten Vorstufen und der gesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteile sollte geprüft werden, inwieweit sich das Precursor/Pulver-Verfahren auf die industrielle Fertigung von Bauteilen übertragen lässt. Dazu wurden bei der Fa. FCT Ingenieurkeramik kleine Musterbauteile unter Produktionsbedingungen hergestellt. Verwendung fand dazu das Precursor/Pulver-Granulat SN mit 20 Gew.-% ABSE, welches sich sowohl für die pyrolysierte als auch die gesinterte Werkstoffvariante als die sinnvollste Precursor/Pulver-Mischung erwiesen hat. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich die Granulate mittels kaltisostatischem Pressen besser verdichten lassen als mit dem bisher eingesetzten uniaxialen Pressverfahren.

Das Pulver wurde dazu in zwei Gummimatrizen mit 30 mm Durchmesser und 180 mm Länge gefüllt, wie sie auch zur Fertigung kleiner Thermoelementschutzrohre verwendet werden. Um Hohlkörper zu erhalten, wurde jeweils ein Edelstahl-Innendorn mit 11,5 mm Durchmesser in die Gummimatrize eingesetzt. Durch die Verdichtung mit einem Pressdruck von 140 MPa entstanden dann zwei rohrförmige Bauteile mit einem Durchmesser von 23,6 mm und einer Länge von ca. 100 mm. Beide Presslinge wurden anschließend in jeweils zwei Elemente geteilt, so dass insgesamt vier Probekörper für weitere Versuche zur Verfügung standen.

Eines dieser Musterbauteile wurde direkt nach dem Pressen spanend bearbeitet. Abbildung 46 (links) zeigt, dass dabei deutliche Kantenausbrüche auftreten. An den restlichen Formkörpern wurden die Bearbeitungsversuche erst nach der thermischen Vernetzung vorgenommen. Analog zu den Ergebnissen der Bearbeitungsversuche aus Kapitel 4.3.2 weisen die Bauteile nach der Vernetzung eine deutlich bessere Bearbeitbarkeit auf, Kantenausbrüche sind nicht festzustellen (Abb. 46 rechts). Die in Kapitel 1 geäußerte Vermutung, dass sich die Vernetzung des Precursors positiv auf die mechanische Stabilität der Grünkörper auswirkt, konnte auch für die Verarbeitung der Granulate unter Produktionsbedingungen bestätigt werden.

Alle Probekörper wurden nach der Vernetzung und Grünbearbeitung zu keramischem  $\text{SiCN/Si}_3\text{N}_4$  pyrolysiert. Negative Effekte wie Risse, Blasen oder Verzug traten dabei an den Formkörpern nicht auf (Abb. 46). Die Massenverluste für die Musterbauteile betragen jeweils ca. 5,5 Gew.-%. Dieser Wert entspricht etwa dem durchschnittlichen Massenverlust für die axial gepressten Probekörper aus Kapitel 4.3.3 (5,6 Gew.-%). Die Musterbauteile zeigten während der Pyrolyse ein annähernd isotropes Schwindungsverhalten, wie die axial gepressten Probekörper aus den vorhergehenden Versuchen. Die

äquivalente Linearschwindung fiel mit etwa 1,8 lin.-% aber deutlich geringer aus (s. Kapitel 4.3.6: 2,5 lin.-%).



Abb. 46: erste Musterbauteile aus SN + 20 Gew.-% ABSE (pyrolysiert, 1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.): schlechte Bearbeitbarkeit (Kantenausbrüche, siehe Pfeil) bei der Bearbeitung nach dem Pressen (links) und gute spanende Bearbeitbarkeit nach der thermischen Vernetzung (rechts)



Abb. 47: Erste Musterbauteile aus SN + 20 Gew.-% ABSE nach dem Gasdruck sintern (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atmosphäre)

Einer der Formkörper wurde nach der Pyrolyse zudem unter den üblichen Prozessbedingungen (1800 °C, 1 MPa N<sub>2</sub>-Atm.) gasdruckgesintert. Bemerkenswert ist, dass die Schwindung des Formkörpers nach dem Sintern lediglich 15 lin.-% beträgt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.5 (für gleiches Granulat bei gleichem Pressdruck) konnte die Sinterschwindung daher um weitere 2 Prozentpunkte reduziert werden. Auch der Wert für die Dichte liegt mit 3,21 g/cm<sup>3</sup> höher als zuvor beschrieben (3,10 g/cm<sup>3</sup>) und erreichte

damit annähernd theoretische Dichte. Als Konsequenz verringerte sich zudem die Restporosität des Formkörpers (Abb. 47) auf etwa 0,5 % (zuvor 4 %).

Da im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen lediglich das Formgebungsverfahren geändert wurde, die Ausgangsstoffe und sonstigen Verfahrensparameter dagegen gleichgelassen wurden, sind die verbesserten Werte für die Pyrolyse- bzw. Sinterschwindung, die Dichte und die Porosität eindeutig auf die gute Verdichtung des Granulates beim kaltisostatischen Pressen zurückzuführen.

## **Resümee**

Mit der Herstellung kleiner Musterbauteile konnte gezeigt werden, dass sich das Precursor/Pulver-Verfahren für die industrielle Fertigung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteilen eignet. Das precursorbasierte Granulat lässt sich gut mittels kaltisostatischem Pressen verdichten und nach der Vernetzung spanend bearbeiten. Da jedoch unklar bleibt, wie hoch der Werkzeugverschleiß bei der Bearbeitung der Formkörper ausfällt, sind ausführlichere Untersuchungen zur Grünbearbeitbarkeit nötig. Für Bauteile, die nicht grünbearbeitet werden müssen, ist das Verfahren schon jetzt gut geeignet.

Die Grünkörper können wahlweise zu porösen keramischen Vorstufen pyrolysiert oder dichten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteilen gesintert werden. Vergleicht man die Schwindung der Musterbauteile nach dem Sintern (15 lin.%) mit dem typischen Wert von 20 lin.-% für das Standardverfahren mit konventionellem Bindemittel, so zeigt sich eine Verringerung um ca. 5 Prozentpunkte. Da die Schwindung in Höhenrichtung ähnliche Werte aufweist, verringert sich die Volumenschwindung der Bauteile also um etwa 20 % (vgl. Tab 1). Durch den Einsatz präkeramischer Polymere als artgleicher Binder kann folglich das Ofenvolumen beim Sintern effektiver genutzt werden, was eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit war.

## **4.6 Übertragung der Verfahrenstechnik auf die Bedingungen der Produktion**

Nach den erfolgsversprechenden Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel sollen die Grundlagen für die Übertragung der Precursor/Pulver-Technologie auf den Produktionsmaßstab untersucht werden. Hierfür ist zunächst die Durchführung von Granulationsversuchen im Technikumsmaßstab erforderlich. Drei verschiedene Verfahrenstechniken sollen hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von Precursor/Pulver-Mischungen getestet werden: Die Misch-, die Aufbau- und die Wirbelschichtgranulation.



Die dabei hergestellten Granulate sollen zudem dafür verwendet werden, um die Herstellbarkeit großvolumiger Musterbauteile (s. Kap. 4.6.4) zu prüfen. Entsprechend ist es neben der Auswahl eines geeigneten Granulationsverfahrens das Ziel der Versuche, Precursor/Pulver-Granulat der favorisierten Mischung SN + 20 Gew.% ABSE in einer Menge von bis zu 10 kg herzustellen.

### 4.6.1 Granulationsversuche

Bei den Granulationsversuchen sollen gut rieselfähige, nichtstaubende Granulate hergestellt werden, deren Granalien eine mittlere Partikelgröße von etwa 50 - 150  $\mu\text{m}$  erreichen. Gefordert wird zudem eine weiche Konsistenz des Pulvers, so dass die Granalienstruktur beim Pressen problemlos zerstört werden kann und Bauteile mit homogener Mikrostruktur und Dichteverteilung entstehen. Ein wichtiges Kriterium bei der Granulation ist außerdem ein niedriger Restgehalt an Lösungsmittel (Restfeuchte) im Granulat, da dieser den Massenverlust erhöhen und evtl. auch während der Vernetzung zur Riss- und Blasenbildung in den Formkörpern führen könnte.

Da die SiCN-Precursoren leicht mit Wasser und Luftfeuchtigkeit (s. Kap. 2.1) reagieren, kann eine Granulation nicht, wie beim Standardprozess für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver und herkömmlichem Binder üblich, in wässriger Lösung und an Luftatmosphäre erfolgen. Stattdessen ist es nötig, ein unpolares Lösungsmittel zur Herstellung der benötigten Precursorlösung zu verwenden und die Granulation unter Schutzgas durchzuführen. Entsprechend müssen die zur Granulation genutzten Versuchsanlagen für den Betrieb unter Schutzgas ausgelegt und explosionsgeschützt ausgeführt sein.

Bisher wurde bei der Pulverbeschichtung im Labormaßstab (Kap. 3.3.1) Pentan als Lösungsmittel verwendet. Pentan ist jedoch hochentzündlich und verdampft schon bei niedriger Temperatur (Siedepunkt 36 °C), so dass sich explosive Gasgemische mit der Luft bilden können. Für eine technische Umsetzung des Precursor/Pulver-Verfahrens wird deshalb Butylacetat (Essigsäure-n-Butylester) verwendet, welches sich durch eine gute Verträglichkeit mit den Precursoren, eine hohe Siede- (126 °C) und Selbstentzündungstemperatur (421 °C), vergleichsweise hohe Explosionsgrenzen und eine geringe Giftigkeit auszeichnet. Bei den im Folgenden beschriebenen Granulationsversuchen wurde eine 50-prozentige Lösung des ABSE-Precursors in Butylacetat verwendet.

Die Versuche zur Misch- und zur Aufbaugranulation wurden bei der Fa. Eirich im gleichnamigen Intensivmischer vom Typ R 02 VAC Ex durchgeführt (Abb. 48). Dieser Mischer zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl der Stiftwirbler (Rotor) als auch der

Behälter bei der Granulation rotieren können. Durch das Umschalten der Drehrichtung kann das Material sowohl im Querstrom als auch im Gegenstrom durchmischert werden. Bei der Mischgranulation wurde 2,5 kg des SN-Pulvers mit 1,25 kg ABSE-Precursorlösung versetzt und mit dem Mischer im Querstrommodus homogenisiert. Anschließend konnte dem resultierenden, dünnflüssigen Precursor/Pulver-Schlicker durch Heizen auf ca. 70 °C und Vakuumziehen das Lösungsmittel entzogen werden. Beim Umbruch der Masse (Übergang von plastischer zu körniger Konsistenz) erfolgte das Umschalten auf Gegenstrom und höchste Drehzahl (2360 U/min). Es entstanden so grobe und harte Granalien mit einer Restfeuchte von ca. 2 Gew.-%.



*Abb. 48: Granulationsversuche bei der Fa. Eirich: Eirich-Intensivmischer R 02 VAC Ex (links) und Blick in die Mischkammer während der Mischgranulation (rechts)*

Bei dem Versuch zur Aufbaugranulation wurde zunächst die Precursorlösung vorgelegt und durch Reduzierung des Druckes und Heizen auf ca. 40 °C etwa die Hälfte des Lösungsmittels entfernt. Zu der aufkonzentrierten, dickflüssigen Precursorlösung erfolgte dann die Zugabe des SN-Pulvers. Durch Mischen im Gegenstrom bei höchster Drehzahl entstanden bereits nach etwa 2 Minuten Granulationsdauer deutlich feinere Granulate. Die Granulatpartikelgröße ließ sich dabei gut über die Granulationsdauer einstellen.

Der Versuch zur Wirbelschichtgranulation erfolgte im Wirbelschichttrockner WS-CT 0.2 der Fa. Allgaier (Abb. 49). Bei dieser Verfahrenstechnik wird zunächst das zu trocknende bzw. zu granulierende Pulver mit einem erwärmten N<sub>2</sub>-Gasstrom fluidisiert. Die flüssige Precursorlösung kann dann mit einer Zweistoffdüse eingesprüht werden. Durch das intensiv bewegte Wirbelbett und den Gasstrom wird die Lösung zum einen gleichmäßig auf die Pulverpartikel aufgebracht und zum anderen das entstehende Granulat getrocknet. Zu Beginn des Versuchs wurde die Wirbelschichtkammer mit 4 kg SN-Pulver befüllt, mit dem N<sub>2</sub>-Gasstrom fluidisiert und auf ca. 80 °C erwärmt. Danach erfolgte das Eindüsen der

Precursorlösung (2 kg) über die Zweistoffdüse mit einem Durchsatz von ca. 35 g/min. Nach einer abschließenden, 5-minütigen Trockenzeit bei 80 °C konnte der Trockner abgekühlt, der Gasstrom abgeschaltet und das feine, trockene Granulat entnommen werden.



Abb. 49: Granulationsversuche bei der Fa. Allgaier: Wirbelschichttrockner WS-CT 0.2 (links) und Blick in die Wirbelkammer während der Granulation (rechts)

#### 4.6.2 Charakterisierung der Granulate im Rohzustand

Die bei den Granulationsversuchen hergestellten Precursor/Pulver-Granulate wurden hinsichtlich ihrer Restfeuchte, Partikelgröße und -morphologie charakterisiert.

Wie in Abbildung 50 (links) ersichtlich, ist die Größe der über die Mischgranulation hergestellten Granulatpartikel sehr weit von der Vorgabe von 50 - 150  $\mu\text{m}$  entfernt. Eine Siebanalyse zeigt, dass lediglich ca. 14 Gew.-% des Granulates aus Partikeln kleiner 500  $\mu\text{m}$  besteht. Die Granulate besitzen zudem ca. 2 Gew.-% Restfeuchte, die vor dem Aufmahlen des Pulvers entfernt werden müsste. Da die Granalien außerdem zu hart sind, wurde im Folgenden von einer aufwändigen Aufbereitung der Mischgranulate abgesehen. Ein besseres Ergebnis lieferte die Aufbaugranulation im Eirich-Intensivmischer. Abgesehen von einer Fraktion grober Granulatpartikel besitzt das Aufbaugranulat (Abb. 50 rechts) eine geringere Granaliengröße ( $d_{50}$ : 240  $\mu\text{m}$ , s. Tab. 17) als das Mischgranulat. Die groben Granulatpartikel von bis zu 3 mm Durchmesser bestehen jeweils aus Zusammenlagerungen vieler Granalien der erwähnten Größen. Sie besitzen deshalb eine himbeerartige Struktur und ließen sich bedingt durch ihre weichere Konsistenz zu einem

feinen Pulver zerdrücken. Die Restfeuchte für das Granulat betrug ca. 8 Gew.-%, so dass eine Nachtrocknung erforderlich war.

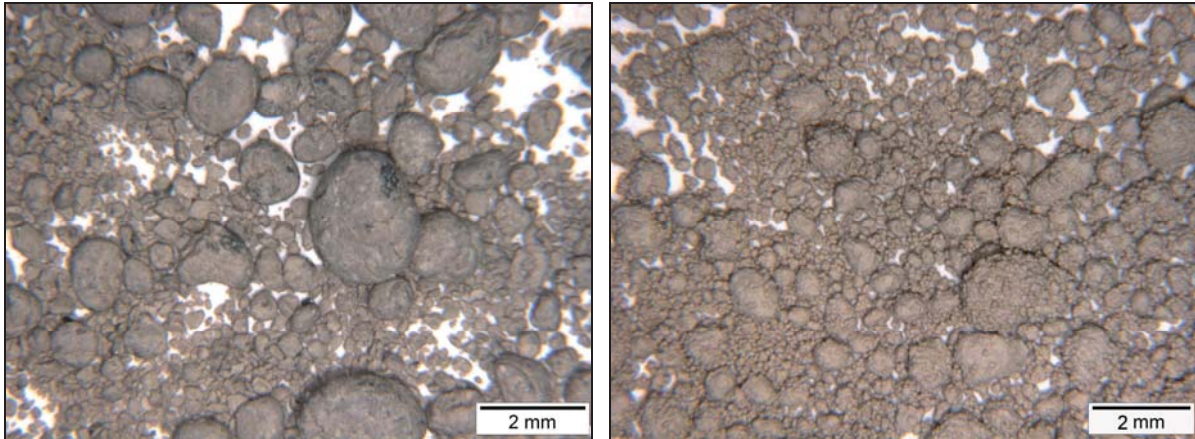


Abb. 50: Eirich-Mischgranulat (links) und Eirich-Aufbaugranulat (rechts) aus SN + 20 Gew.-% ABSE bei 50-facher Vergrößerung unter dem Stereo-Lichtmikroskop

Tab. 17: Mittlere Partikelgröße der hergestellten Precursor/Pulver-Granulate vor und nach der Pulveraufbereitung (SA = Siebanalyse)

Granulationsverfahren	mittlere Partikelgröße $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) des Rohgranulates	mittlere Partikelgröße $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) nach der Aufbereitung
Eirich-Mischgranulation	ca. 1000 (SA)	-
Eirich-Aufbaugranulation	240	140
Allgaier-Wirbelschichtgranulation	145	72

Das feinste Precursor/Pulver-Granulat entsteht bei der Granulation im Wirbelschicht-trockner (Abb. 51). Dieses Granulat zeichnet sich zudem durch eine sehr weiche Konsistenz und eine Restfeuchte von lediglich 0,2 Gew.-% aus. Die durchschnittliche Partikelgröße ( $d_{50}$ ) liegt bei etwa 145  $\mu\text{m}$  (Tab. 17), auch wenn sich vereinzelt grobe Granalien mit himbeerartiger Struktur und einem Durchmesser von bis zu 1 mm im Granulat fanden.

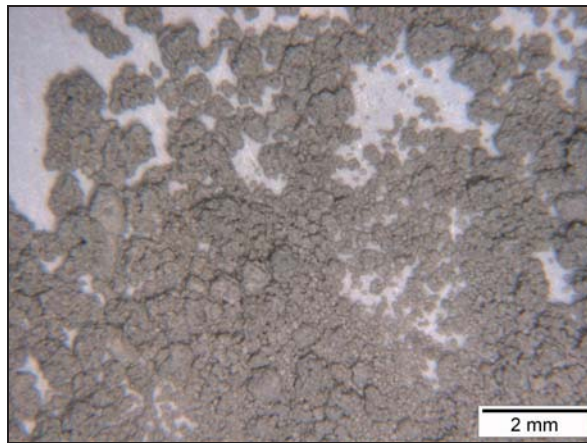


Abb. 51: Allgaier-Wirbelschichtgranulat aus SN + 20 Gew.-% ABSE (links) bei 50-facher Vergrößerung unter dem Stereo-Lichtmikroskop

### 4.6.3 Aufbereitung der Granulate

Um die Aufbau- und Wirbelschicht-Granulate zur Formkörpern verarbeiten zu können, müssen sie im Anschluss an die Granulation aufbereitet werden. Bei dem Eirich-Aufbaugranulat war es zunächst notwendig, die Restfeuchte durch Reduzierung des Atmosphärendruckes zu entfernen. Danach wurde es zusammen mit SiC-Mahlkugeln (10 mm Durchmesser) in einen geschlossenen Behälter gegeben und in einem Taumelmischer aufgemahlen. Der Feinanteil des Granulats konnte anschließend mit einem Sieb der Maschenweite 250  $\mu\text{m}$  abgetrennt werden, während der Mahlvorgang für den Siebrückstand solange wiederholt wurde, bis auch hier die geforderte Partikelgröße (s.o.) erreicht war.

Wesentlich einfacher gestaltete sich dagegen die Aufbereitung des Wirbelschichtgranulats. Dieses musste im Gegensatz zum Aufbaugranulat lediglich gesiebt werden. Der Zusammenhalt der himbeerartigen Grobgranalien ist so gering, dass diese bereits beim Sieben zerstört wurden.

Vergleicht man die Konsistenz der aufbereiteten Precursor/Pulver-Granulate (Abb. 52) mit dem SN-Standardpulver (s. Abb. 16), welches üblicherweise zur Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken eingesetzt wird, so zeigen sich bei der Betrachtung unter dem Lichtmikroskop ähnliche Partikelgrößen und -morphologien.

Ein Unterschied wird erst bei der genaueren Analyse der Partikelgrößenverteilungen mittels Lasergranulometrie (Abb. 53) deutlich. Es zeigt sich, dass die Korngrößenverteilung des SN-Standardpulvers enger ausfällt als die Verteilungen der Precursor/

Pulver-Granulate. Dies lässt sich dadurch begründen, dass es sich bei dem SN-Pulver um ein agglomeriertes Pulver ohne Binderezusatz handelt.

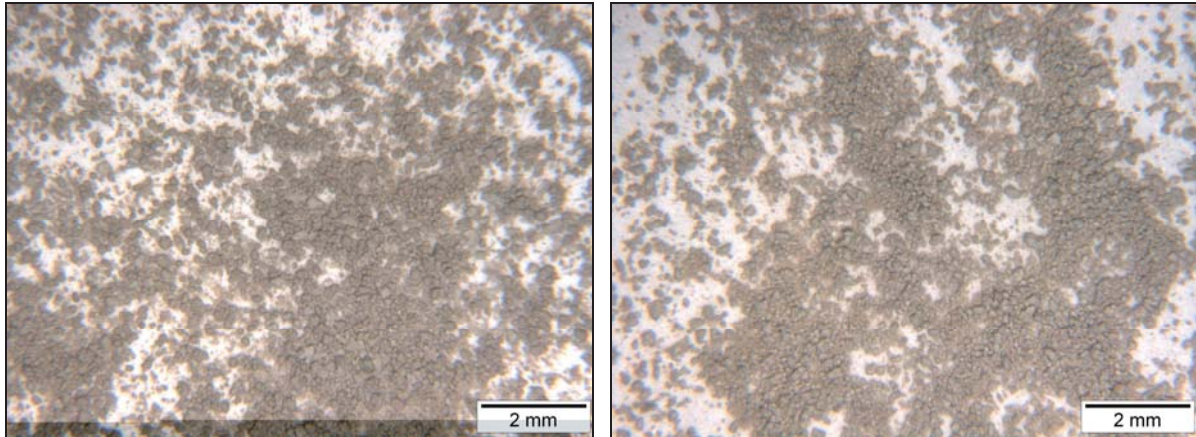


Abb. 52: Stereo-Lichtmikroskopaufnahmen des Eirich-Aufbau- (links) und des Allgaier-Wirbelschichtgranulates (rechts) aus SN + 20 Gew.-% ABSE nach dem Mahlen und Sieben

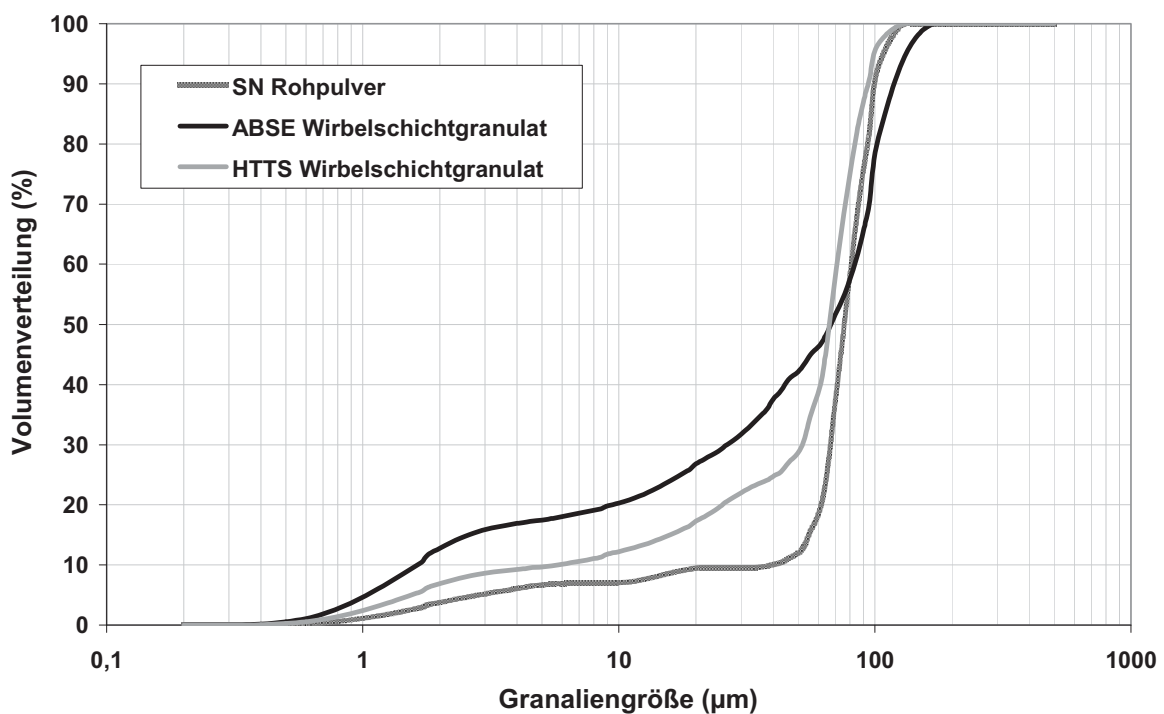


Abb. 53: CILAS-Partikelgrößenverteilung des Eirich-Aufbaugranulates und des Allgaier-Wirbelschichtgranulates im Vergleich zum SN-Standardgranulat

Wird das SN-Pulver mit dem Precursor im Wirbelschichtreaktor granuliert, werden die Pulveragglomerate durch die Umwälzung in der Wirbelschicht (vgl. Kap. 4.1.2) zunächst aufgebrochen. Beim Eindüsen der ABSE-Lösung beschichtet dann der Precursorbinder die SN-Primärpartikel und verbindet sie miteinander. Die entstehenden Granalien variieren in ihrer Größe jedoch stärker als die ursprünglichen, binderfreien Agglomerate. Gemäß Abbildung 53 weist das gesiebte Wirbelschichtgranulat sogar einen deutlich größeren Feinanteil als das reine SN-Granulat auf.

Bei dem Eirich-Aufbaugranulat ist dagegen der Mahl- und Klassierprozess entscheidend für die Größe und die Konsistenz der Granalien. Anhand der gewählten Siebmaschenweite von 250  $\mu\text{m}$  ergibt sich für das resultierende Granulat sowohl eine höhere mittlere Partikelgröße (s. Tab 17), als auch eine breitere Partikelgrößenverteilung gegenüber dem Wirbelschichtgranulat und dem agglomerierten SN-Standardpulver.

## **Resümee**

Die Mischgranulation lieferte ein unbrauchbares Granulat und scheidet deshalb für die Produktion von Precursor/Pulver-Granulat aus. Geeigneter erscheinen dagegen die Aufbau- und die Wirbelschichtgranulation.

Die Versuche zeigen, dass es möglich ist, die Fertigung von Precursor/Pulver-Granulat im industriellen Maßstab zu realisieren. Es können Granulate hergestellt werden, die hinsichtlich Partikelgrößenverteilung und Konsistenz dem bisherigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Standardgranulat sehr ähnlich sind.

### **4.6.4 Fertigung weiterer Musterbauteile**

Die bei den Granulationsversuchen hergestellten Precursor/Pulver-Granulate wurden nach der Aufbereitung für die Herstellung weiterer Musterbauteile verwendet. Ziel war es zu untersuchen, ob sich die hergestellten Granulate ebenso für die Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteilen eignen, wie es in den vorangegangenen Kapiteln für das im Labormaßstab hergestellte Pulver nachgewiesen werden konnte. Zudem sollte geprüft werden, ob sich mit dem Precursor/Pulver-Verfahren auch großvolumige  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteile realisieren lassen. Dazu wurden gemäß Kapitel 4.5 aus dem Aufbau- bzw. Wirbelschichtgranulat der Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE zwei Thermoelementschutzrohre mittels kaltisostatischem Pressen gefertigt, bei diesem Versuch jedoch mit größeren Abmessungen (s. Tab. 18).

Tab. 18: Kaltisostatisch gepresste Thermoelementschutzrohre: Abmessungen, Schwindungen und Massenverluste der Rohre nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.)

verwendetes Granulat	Länge (mm)	Ø außen (mm)	Ø innen (mm)	Schwindung (lin.-%)	Massenverlust (Gew.-%)
Wirbelschicht	505	36,5	19,0	2,1	1,9
Aufbau	528	21,3	10,6	2,5	1,9

Nach der Formgebung erfolgte die thermische Vernetzung der Schutzrohre und anschließend die Pyrolyse bei 1000 °C (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Beide Thermoelementschutzrohre überstanden die thermische Behandlung schadlos (s. Abb. 54).

Die Vermessung der Bauteile nach der Pyrolyse zeigt, dass die Schwindung sowohl im Durchmesser als auch in der Länge etwa gleich ist und für das dünne Rohr 2,5 lin.-% und für das dicke Rohr 2,1 lin.-% beträgt. Diese Werte entsprechen etwa der Schwindung der ersten Musterbauteile aus Kapitel 4.5 (1,8 lin.-%). Die Massenverluste fallen mit 1,9 Gew.-% dagegen geringer aus als bei den vorangegangenen Untersuchungen (Kap. 4.3.3: 5,6 Gew.-%, Kap. 4.5: 5,5 Gew.-%).

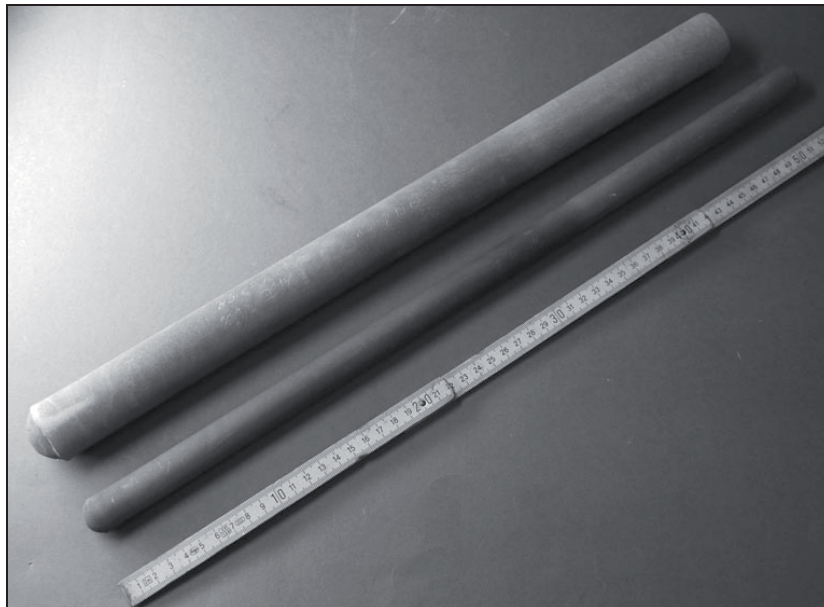


Abb. 54: Thermoelementschutzrohre, nach der Pyrolyse (1000 °C, N<sub>2</sub>-Atm.)



Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Precursor/Pulver-Verfahrenstechnik auf die industrielle Fertigung übertragen lässt. Durch die hohe Beständigkeit des ABSE-Precursors (s. Kap. 3.2.1) ist eine Handhabung der Precursor/Pulver-Granulate auch an Luft möglich, sofern lange Lagerungszeiten nach der Granulation (Kontamination des Granulats beim Sieben und bei Umfüllarbeiten) bzw. nach dem Pressen der Formkörper vermieden werden. Die chemische Stabilität des Materials ist dann nach der thermischen Vernetzung des Precursorbinders (300 °C, N<sub>2</sub>-Atm.) gegeben.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer kostengünstigen und flexiblen Werkstoff- und Verfahrenstechnik zur vereinfachten Herstellung keramischer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteile, bei der die Materialeigenschaften und die Bauteilqualität den jeweiligen Anforderungen angepasst werden können.

Hierzu wurde das präkeramische SiCN-Polymer ABSE, das eine hohe keramische Ausbeute von ca. 72 Gew.-% (nach 1000 °C,  $\text{N}_2$ -Atm.) besitzt, als Ersatz für konventionelle organische Binder bei der Herstellung nichtoxidischer Pulverkeramiken eingesetzt. Um den Einfluss des Anteils an präkeramischem Polymer auf die herzustellenden Formkörper und ihre Eigenschaften ermitteln zu können, wurden Precursor/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver-Granulate mit unterschiedlichem Precursorgehalt (5 bis 30 Gew.-%) hergestellt. Diese lassen sich durch axiales oder isostatisches Trockenpressen zu Formkörpern verarbeiten und können anschließend durch eine kurze thermische Auslagerung bei 300 °C ausgehärtet werden. Der bisher beim Einsatz von herkömmlichen Bindemitteln nötige zeit- und energieintensive Entbinderungsprozess (Prozesszeit > 80 h) kann durch eine wesentlich kürzere (< 26 h) und sparsamere Pyrolyse (Energiebedarf nur ca. 35 %) ersetzt werden. Die resultierenden Grünkörper lassen sich gut mittels spanabhebender Verfahren bearbeiten. Dies eröffnet die Möglichkeit, mittels einfacher Formgebungsverfahren und anschließender Grünbearbeitung komplex geformte Bauteile herzustellen. Versuche zur Herstellung von Musterbauteilen zeigen, dass sich das Verfahren auch zur Fertigung großvolumiger  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteile einsetzen lässt. Der Hartbearbeitungsaufwand nach der Pyrolyse oder dem Gasdrucksintern kann so verringert werden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, die hergestellten Formkörper bei lediglich 1000 °C zu poröse  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiCN-Keramiken zu pyrolysieren. Die Prozessschritte Pressen, Vernetzung und Pyrolyse haben dabei einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Keramikbauteile. Bedingt durch die Entstehung von Presskegeln bzw. Rissen und Blasen bei 5 bzw. 30 Gew.-% ABSE erweist sich ein Precursorgehalt zwischen 10 und 20 Gew.-% ABSE für die Herstellung von Formkörpern als sinnvoll.

Eine Analyse der pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiCN-Formkörper hinsichtlich ihrer Massenverluste, chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur zeigt, dass der größte Teil des Precursors im Bauteil verbleibt und eine amorphe SiCN-Keramik bildet. Die Precursorkeramik füllt nicht nur die Zwischenräume zwischen den Partikeln zum Teil auf und

überzieht die Pulverpartikel mit einer Schicht aus Precursorkeramik, sondern verbindet auch die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikel an den Kontaktstellen miteinander und gewährleistet so den Zusammenhalt im Material.

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper erreichen dadurch Biegefestigkeiten von ca. 15 bis zu 80 MPa. Diese Festigkeitswerte steigen sowohl mit dem Precursorgehalt des Ausgangsgranulates als auch mit dem bei der Formgebung eingesetzten Pressdruck, da beide Parameter die Porosität in den Formkörpern reduzieren und somit eine Konsolidierung des Materials bewirken. Detaillierte Untersuchungen zur Dichte und Porosität der Formkörper zeigen, dass sich sowohl die Gesamtporosität, als auch die Porengrößenverteilung über diese beiden Verfahrensparameter variieren lassen. In dieser Arbeit konnten so für die Formkörper Dichtewerte von 1,5 bis  $2,0 \text{ g/cm}^3$  erreicht werden. Dies entspricht einer Gesamtporosität von 34 bis 52 %. Für die pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper wäre daher ein Einsatz als temperaturbeständige Filtermaterialien, Katalysatorträger oder infiltrierbare Vorstufen zur Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen denkbar.

Als besonders vorteilhaft erweist sich außerdem die niedrige Schwindung der pyrolysierten Formkörper, die je nach Precursorgehalt 1,2 bis 2,5 lin.-% beträgt. Eine einfache und kostengünstige Herstellung endkonturnaher Bauteile ist daher möglich. Diese Werkstoffvariante könnte sich somit für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramikkomponenten eignen, bei denen lediglich eine thermische und eine akzeptable mechanische Stabilität gefordert wird. Auf das kostenintensive Sintern zur Konsolidierung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken könnte ggf. verzichtet werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war es, die  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper im Anschluss an die Pyrolyse zu dichten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramikbauteilen gasdruckzusintern. Dabei ist von Vorteil, dass die Formkörper nach der Pyrolyse bereits über eine gute mechanische Stabilität verfügen. Gegenüber dem bisherigen Herstellungsprozess mit konventionellem Binder, bei dem die Bauteile nach dem Entbindern eine sehr geringe Stabilität aufweisen, kann somit das Handling der Bauteile (z.B. Chargieren des Sinterofens) erheblich erleichtert werden. Da auch während des Gasdrucksinterns der größte Teil der Precursorkeramik (ca. 56 Gew.-%) im Bauteil verbleibt und artgleiches  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bzw. SiC bildet, gelingt es, die Schwindung der Bauteile gegenüber den mit konventionellem Bindemittel hergestellten Keramiken zu reduzieren. Für Musterbauteile, die kaltisostatisch verdichtet wurden, beträgt die Schwindung nach dem Gasdrucksintern lediglich ca. 15 lin.-%. Gegenüber dem konventionellen Prozess verringert sich die Volumenschwindung der Bauteile in der Folge um etwa 20 %. Durch den Einsatz präkeramischer Polymere als artgleicher Binder wird es daher möglich, die Raumausnutzung in den Sinteröfen zu verbessern und dadurch die Herstellungskosten für die Bauteile zu reduzieren.

Ein weiterer Vorteil der Precursor/Pulver-Verfahrenstechnik ist die Möglichkeit, mit Hilfe des Kohlenstoffanteils im SiCN-Precursor mikro- oder nanoskalige SiC-Ausscheidungen in der gesinterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramik zu erzeugen. Die Analyse der Mikrostruktur zeigt, dass sich während des Gasdrucksinterns ein für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> typisches Gefüge, bestehend aus stängelförmigen β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristallen eingebettet in eine amorphe Korngrenzphase, bildet. Zudem entstehen durch die Kristallisation und die carbothermische Zersetzung der kohlenstoffhaltigen SiCN-Precursorkeramik feine SiC-Kristalle sowohl in der Korngrenzphase (Inter-SiC, 50 - 700 nm Durchmesser) als auch als Einschlüsse in den β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristallen (Intra-SiC, 5 - 200 nm Durchmesser). Quantitative Untersuchungen zur Zusammensetzung zeigen allerdings, dass ein großer Teil des precursorbasierten Kohlenstoffs mit intrinsischen Sauerstoffverunreinigungen und Bestandteilen der Glasphase reagiert und als gasförmiges CO abgespalten wird. Dadurch verringert sich der SiC-Gehalt in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gegenüber den ursprünglichen Berechnungen (13,7 Vol.-%) auf etwa 6,0 Vol.-% (Mischung SN + 20 Gew.-% ABSE).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, das Precursor/Pulver-Verfahren vom Labor- auf den Produktionsmaßstab zu übertragen. Dazu wurden Granulationsversuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Diese zeigen, dass sich Precursor/Pulver-Granulate im industriellen Maßstab herstellen lassen, die hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung und Konsistenz dem bisherigen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Standardgranulat mit konventionellem Binder sehr ähnlich sind, und genauso wie die im Labormaßstab hergestellten Granulate verarbeitet werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den hier dargestellten Forschungsarbeiten die werkstoff- und verfahrenstechnische Grundlage zum Einsatz der Precursor/Pulver-Technologie für die Herstellung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken geschaffen werden konnte. Durch die beschriebenen material- und verfahrenstechnischen Vorteile ist zu erwarten, dass die entwickelte Precursor/Pulver-Technologie in absehbarer Zeit Anwendung findet. Durch die neuartigen, pyrolysierten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN-Formkörper könnte sich das Anwendungsspektrum der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken zudem erheblich erweitern.

## **Ausblick**

Dennoch sind weitere Arbeiten nötig, um die Mikrostruktur und die Eigenschaften der beiden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Werkstoffvarianten zu untersuchen und die Verfahrenstechnik weiter zu optimieren. So gilt es beispielsweise, das Verschleißverhalten der Zerspanungswerkzeuge bei der Grünbearbeitung der vernetzten Formkörper zu evaluieren. Zudem sind weitere Untersuchungen insbesondere zur Festigkeit, Risszähigkeit und Kriechbeständigkeit der

precursor/pulver-basierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Werkstoffe notwendig. Außerdem wäre es besonders interessant zu prüfen, ob durch die feinen SiC-Ausscheidungen im gesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst wird.

Vor allem sind aber niedrige Bezugskosten für die präkeramischen SiCN-Polymere entscheidend dafür, ob sich das Precursor/Pulver-Verfahren für die Produktion von pyrolysierten oder gesinterten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteilen etablieren kann. Erst wenn der im Vergleich zu den bisherigen konventionellen Bindern höhere Anschaffungspreis für die SiCN-Precursoren zumindest durch die werkstoff- und verfahrenstechnischen Vorteile ausgeglichen wird, rechnet sich der Einsatz der neuen Verfahrenstechnik.

Positiv ist dabei zu sehen, dass die Preise für präkeramische SiCN-Polymere in den letzten Jahren kontinuierlich gesunken sind. Die Ursache hierfür ist, dass durch die steigende Nachfrage nach den SiCN-Precursoren die Produktionsmenge erhöht werden kann, wodurch wiederum die Herstellungskosten sinken. Der Einsatz der Precursor/Pulver-Technologie könnte die Nachfrage erneut steigern und diese Entwicklung zusätzlich beschleunigen.

## 6 Summary and Outlook

The main objective of this work was the development of cost-effective and flexible materials as well as processing methods for the fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic components, which allow to adapt the properties of the material to the specific demands of their application.

A suitable method for achieving this goal in the manufacturing process of powder-based, non-oxide ceramics is the combination of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder with Polycarbosilazane ABSE as a substitute for conventional organic binders. The preceramic polymer offers a high ceramic yield of approx. 72 wt.% and acts as an alternative ceramic forming agent, which supports consolidation and shaping. Precursor/powder granulates with different mixing ratios were investigated to determine the influence of the polysilazane content on the fabrication and the properties of the resulting ceramics. They can be compacted to preforms by uniaxial or cold isostatic pressing and then be cured by a short thermal treatment at approx. 300 °C. The crosslinking of the precursor increases the strength of the preforms and facilitates near-net shape machining. Green machining investigations of prototype components reveal, that complex-shaped ceramic parts can be produced with this method. Consequently, the hard machining effort can be reduced significantly for pyrolysed or sintered components.

Subsequent pyrolysis converts the precursor into an amorphous SiCN ceramic and leads to porous  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$  bodies. In contrast to conventional carbon-based polymer binders, which have to be removed out of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  green body completely before sintering, the high ceramic yield allows to shorten the time- and energy-consuming thermal debinding step (< 26 h, typically > 80 h). It can be substituted by a more economical pyrolysis process (energy demand only approx. 35 %).

One aspect of this work was to investigate processing and the properties of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$  ceramics. The processing steps compaction, crosslinking and pyrolysis influence significantly the properties of the resulting porous ceramic parts. Investigations on the processing showed, that a precursor content between 10 and 20 wt.% offers the best solution for manufacturing of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$  components.

Analysis of the microstructure of the ceramic components reveals, that during pyrolysis at 1000 °C, the Polysilazane precursor converts into an amorphous SiCN ceramic, which not only fills the space between the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder particles and covers their surface, but also links the particles with each other. Consequently, the precursor-derived SiCN enhances

the mechanical stability of porous ceramic components. Investigations showed, that depending on processing parameters, the bending strength of porous ceramics amounts to a range between 15 and 80 MPa. The increase of the precursor content as well as increase of forming pressure enhance the mechanical strength of the components. Both parameters reduce porosity of the specimen and thus effect on the consolidation of the material.

Detailed studies on density and porosity of porous ceramic bodies show, that total porosity as well as pore size distribution can be adjusted by variation of forming pressure and precursor content. Density values of 1.5 to 2.0 g/cm<sup>3</sup> were achieved, which corresponds to a total porosity of 34 to 52 %.

The low shrinkage of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN ceramics during pyrolysis (1.2 to 2.5 lin.%) is particularly advantageous too. Consequently, the precursor/powder method offers a simple and inexpensive way to manufacture complex-shaped components by green machining, whereas the hard machining effort can be reduced significantly.

Thus, if thermal stability and a defined porosity is more important than high mechanical strength and density, cost-efficient Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic components can be produced at comparably low temperature without sintering. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN is an interesting material for temperature-resistant filters, catalyst supports with good thermal stability as well as for preforms for fabrication of metal-ceramic composite materials.

Another aspect of this work was subsequent sintering of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN to dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. In contrast to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics fabricated with a conventional binder, which offers only a very low mechanical stability after debinding, the mechanical strength of the porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN improves handling of components for charging of the sinter furnaces.

Most of the amorphous SiCN converts to crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC during gas pressure sintering. In contrast to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics manufactured with conventional, organic based binders, the high ceramic yield of the precursor (approx. 56 wt.-%) reduces the linear sinter shrinkage of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic components. Investigations on the sintering behaviour of cold isostatical pressed components show, that linear sinter shrinkage can be limited to only 15 lin.%, which represents a reduction of approx. 20 vol.% compared to components fabricated with conventional binders. Therefore, the precursor/powder method offers the possibility to improve the use of space in sinter furnaces and to reduce the hard machining effort.

Another advantage of the precursor/powder process technology is the ability to use the carbonaceous SiCN for the precipitation of micro or nano-scaled SiC segregations in the resulting Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. Analysis of the microstructure of the precursor/powder derived ceramic shows, that during gas pressure sintering, elongated β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains are formed, which are embedded in an amorphous grain boundary phase, which is typical for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

ceramics. In addition, arising from the crystallization and carbothermal decomposition of the homogeneous distributed SiCN, nano-crystalline SiC segregations are formed during sintering, which are located in the grain boundary glassy phase (Inter-SiC, diameter 50 - 700 nm) as well as inclusions in the needle-shaped  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains (Intra-SiC, 5 to 200 nm diameter).

However, quantitative analysis of the chemical composition reveals, that the precursor-derived ceramic not only crystallizes during the gas pressure sintering process, but also partially reacts with the intrinsic oxygen impurities as well as with the oxidic glassy phase. Volatile CO is formed during these reactions, which leaves the material and reduces the carbon content in the ceramic material. As a result, the content of the precursor derived SiC segregations in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic material decreases in relation to theoretical calculations (13.7 vol.%) to approximately 6.0 vol.% (mixture Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 20 wt.% ABSE).

Beside the development of the precursor/powder derived Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramics, a second objective of this study was the implementation of the developed process technology for the industrial manufacturing of non-oxide ceramic components. Fluidized bed granulation tests reveal, that precursor/powder granulates can be produced at industrial scale, with characteristics similar to granulates produced with conventional organic binders. Laboratory scale tests confirmed, that these granulates are suitable for the industrial fabrication of ceramic components.

Concludingly, the presented investigations and results prove that the precursor/powder method offers high potential to improve the industrial fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. The advantages in processing as well as for the resulting ceramics suggest, that the developed precursor/powder technology has a good chance to be applied in industrial production soon. Particularly, porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN components have a potential to extend the range of application for porous non-oxide ceramics.

## Outlook

Further investigations on the microstructure and the properties of the two Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic variants developed as well as the optimisation of the process technology are required. This includes further characterisation of mechanical properties including bending strength, fracture toughness and creep resistance of precursor/powder-based Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC materials. Additionally, it would be particularly interesting to examine whether the nano-scaled SiC segregations influence not only the mechanical but also the electrical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. Furthermore, it is important to evaluate wear characteristics



of cutting tools during green machining of the cross-linked preforms for near-net-shape tooling of components.

But above all, availability and lower product costs for preceramic SiCN polymers are crucial for establishing the precursor/powder processing technology for production of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$  or dense  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  ceramic components. An adaption of the precursor/powder method will not occur until the higher product costs of the preceramic polymers, in contrast to conventional organic binders, can be compensated by all advantages for processing and the superior properties of the resulting materials. Prices of preceramic SiCN polymers have declined steadily during the past years. This trend can be attributed to the increasing demand and the rising production volume for SiCN-precursors, which in turn decrease production costs. Industrial implementation of the precursor/powder method offers potential to increase the Polysilazane demand again and to accelerate this trend.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rödel, M. Weissenberger-Eibl, A. Kouniga, D. Koch, A. Bierwisch, W. Rossner, M.J. Hoffmann und G. Schneider  
„Hochleistungskeramik 2025“  
Strategieinitiative für die Keramikforschung in Deutschland des Koordinierungsausschusses Hochleistungskeramik der DKG und DGM, Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, Frankfurt (2008) 33-39
- [2] P. Greil  
“Advanced Engineering Ceramics”  
*Adv. Mater.* **14** [10] (2002) 709-716
- [3] M. Günthner, Y. Albrecht, G. Motz  
“Polymeric and Ceramic-like Coatings on the Basis of SiN(C) Precursors for Protection of metals against Corrosion and Oxidation”  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **27** [3] (2007) 277-284
- [4] M. Günthner  
„Herstellung, Umwandlungsverhalten und Eigenschaften von polymerabgeleiteten SiN(CO)-Precursorschichten“  
Dissertation, Universität Bayreuth (2010)
- [5] M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz  
“Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 2061-2068
- [6] J. Hacker, G. Motz, G. Ziegler  
“Novel Ceramic SiCN-Fibers from the Polycarbosilazane ABSE”  
High Temperature Ceramic Matrix Composites, edited by W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider, Wiley-VCH, Weinheim (2001) 52-55
- [7] J. Hacker  
„Entwicklung einer preiswerten keramischen Faser für den Anwendungsbereich bis 1400 Grad Celsius auf Basis eines spinnfähigen siliciumorganischen Polymers“  
Dissertation, Universität Bayreuth (2005)

- [8] S. Kokott, G. Motz  
“Crosslinking via electron beam treatment of a tailored polysilazane (ABSE) for processing of ceramic SiCN-Fibers”  
*Soft Mater.* **4** [2-4] (2007) 165-174
- [9] S. Kokott-Wenderoth  
„Herstellung und Charakterisierung Multiwall-Carbon Nanotube-verstärkter keramischer SiCN-Fasern“  
Dissertation, Universität Bayreuth (2009)
- [10] M. Schulz, M. Börner, J. Göttert, T. Hanemann, J. Haußelt, G. Motz  
“Cross Linking Behaviour of Pre ceramic Polymers Effected by UV- and Synchrotron Radiation”  
*Adv. Eng. Mater.* **6** (2004) 676-680
- [11] M. Schulz, M. Börner, J. Haußelt, R. Heldele  
“Polymer derived ceramic microparts from X-ray lithography – cross-linking behavior and process optimization”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 199-204
- [12] W. Weibelzahl  
„Herstellung und Eigenschaften von polymerabgeleiteten SiCN-Precursorkeramiken“,  
Dissertation, Universität Bayreuth (2002)
- [13] H. Störmer  
„Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung zur Klärung des Kristallisationsverhaltens polymerabgeleiteter SiCN-Keramiken“  
Dissertation, Universität Bayreuth (2001)
- [14] S. Traßl  
„Spektroskopische Charakterisierung des Einflusses der Precursorstruktur auf das Pyrolyseverhalten von SiCN-Precursorkeramiken“  
Dissertation, Universität Bayreuth (2002)
- [15] S. Traßl, D. Suttor, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler  
“Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 215-225

- [16] F.F. Lange  
“Effect of Microstructure on Strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC Composite System”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 445-450
- [17] H. Kodama, T. Suzuki, H. Sakamoto, T. Miyoshi  
“Toughening of Silicon Nitride Matrix Composites by the Addition of Both Silicon Carbide Whiskers and Silicon Carbide Particles”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **73** [3] (1990) 678-683
- [18] K. Niihara  
“New Design Concept of Structural Ceramics - Ceramic Nanocomposites-“  
*J. Ceram. Soc. Jpn.* **99** [10] (1991) 974-982
- [19] M. Sternitzke  
“Review: Structural Ceramic Nanocomposites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1061-1082
- [20] M. Zemanova, E. Lecomte, P. Šajgalík, R. Riedel  
“Polysilazane-Derived Micro/Nano  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /SiC Composites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2963-2968
- [21] F. S. Kipping, L. L. Lloyd  
“Organic Derivatives of Silicon. Triphenylsilicol and Alkyloxysilicon Chlorides.”  
*J. Chem. Soc.* **79** (1901) 449-459
- [22] D.F:Helm, E.Mack  
“The Thermal Decomposition of Gaseous Silicon Tetramethyl”  
*J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 60-62
- [23] W. Verbeek, G. Winter  
Offenlegungsschrift 2236078, deutsches Patentamt (1974)
- [24] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori  
“Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **59** [7-8] (1976) 324-327
- [25] J. Bill, F. Aldinger  
“Precursor-Derived Covalent Ceramics”  
*Adv. Mater.* **7** [9] (1995) 775-787

- [26] P. Greil  
“Polymer Derived Engineering Ceramics”  
*Adv. Eng. Mater.* **2** [6] (2000) 339-348
- [27] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler  
“Special Modified Silazanes for Coatings, Fibers and CMC's”  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **21** [4] (2000) 307-314
- [28] G. Motz, S. Schmidt, S. Beyer  
“The PIP-process : Precursor Properties and Applications”  
Ceramic Matrix Composites, edited by W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2008) 165-186
- [29] P. Greil, G. Petzow, H. Tanaka  
“Sintering and HIPing of silicon nitride-silicon carbide composite materials”  
*Ceram. Int.* **13** [1] (1987) 19-25
- [30] S. Traßl, G. Motz, E. Roessler, G. Ziegler  
“Characterization of the Free-Carbon Phase in Si-C-N Ceramics: I, Spectroscopic Methods”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 239-244
- [31] G. Motz, T. Kabelitz, G. Ziegler  
“Polymeric and Ceramic-Like SiCN Coatings for Protection of (light) Metals against Oxidation and Corrosion”  
*Key Eng. Mat.* **264-268** (2004) 481-484
- [32] S. Traßl, H.J. Kleebe, H. Stoermer, G. Motz, E. Roessler, G. Ziegler  
“Characterization of the Free-Carbon Phase in Si-C-N Ceramics: Part II, Comparison of Different Polysilazane Precursors”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 1268-1274
- [33] R. Riedel, M. Seher,  
“Crystallization Behaviour of Amorphous Silicon Nitride”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **7** (1991) 21-25
- [34] M. Seher, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel  
“Crystallization Kinetics of Polysilazane Derived Amorphous Silicon Nitride”  
*J. Cryst. Growth* **137** (1994) 452-456

- [35] M. Frieß, J. Bill, J. Golczewski, A. Zimmermann, F. Aldinger, R. Riedel, R. Raj  
“Crystallization of Polymer-Derived Silicon Carbonitride at 1873 K under Nitrogen  
Overpressure”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **85** [10] (2002) 2587-2589
- [36] www.kioncorp.com  
“TB2: KiON® Ceraset® Polyureasilazane and KiON® Ceraset® Polysilazane 20”  
Homepage, reviewed 07.01.2009
- [37] D. Kata, J. Lis, R. Pampuch  
“Combustion synthesis of multiphase powders in the Si-C-N system”  
*Solid State Ionics* **101-103** (1997) 65-70
- [38] D. Galusek, S. Reschke, R. Riedel, W. Dreßler, P. Šajgalík, Z. Lenčėš, J. Majling  
“In-Situ Carbon Content Adjustment in Polysilazane Derived Amorphous SiCN Bulk  
Ceramics”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1911-1921
- [39] A. Sawaguchi, K. Toda, K. Niihara  
“Mechanical and Electrical Properties of Silicon Nitride-Silicon Carbide Nanocomposite  
Material”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **74** [5] (1991) 1142-1144
- [40] S. Reschke, C. Haluschka, R. Riedel, Z. Lenčėš, D. Galusek  
“In situ generated homogeneous and functionally graded ceramic materials derived from  
polysilazane”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 1963-1970
- [41] W. Weibelzahl, G. Motz, G. Ziegler  
„Oxidationsverhalten an Luft von SiCN-Matrixmaterialien für CMC-Werkstoffe“  
Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wiley-VCH, Weinheim (1999) 464-470
- [42] R. Riedel, H.J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger  
“A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation”  
*Nature* **374** (1995) 526-528
- [43] H.J. Kleebe, G. Motz, G. Ziegler  
“Microstructure and Properties of Polymer-Derived SiCN Ceramics”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (1999) 57-68

- [44] G. Motz, G. Ziegler  
“Simple Processability of Precursor-derived SiCN Coatings by Optimised Precursors”  
*Key Eng. Mat.* **206-213** (2002) 475-478
- [45] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler, D. Schawaller, B. Clauss  
“New SiCN fibers from the ABSE polycarbosilazane”  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **23** [3] (2002) 255-260
- [46] S. Brahmandam, R. Raj  
“Novel Composites Constituted from Hafnia and a Polymer-Derived Ceramic as an Interface: Phase for Severe Ultrahigh Temperature Applications”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **90** [10] (2007) 3171-3176
- [47] M. Sudarshan, M.K. Surappa, D.J. Ahn, R. Raj  
“Nanoceramic-Metal Matrix Composites by In-Situ Pyrolysis of Organic Precursors in a Liquid Melt”  
*Metall. Mater. Trans. A* **39A** (2008) 3291-3297
- [48] A. M. Wilson, W. Xing, G. Zank, B. Yates, J. R. Dahn  
“Pyrolysed pitch-polysilane blends for use as anode materials in lithium ion batteries II: the effect of oxygen”  
*Solid State Ionics* **100** (1997) 259-266
- [49] R. Kolb, C. Fasel, V. Liebau-Kunzmann, R. Riedel  
“SiCN/C-ceramic composite as anode material for lithium ion batteries”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 3903-3908
- [50] H.J. Kleebe  
“Structure and Chemistry of Interfaces in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Studied by Transmission Electron Microscopy”  
*J. Ceram. Soc. Jpn.* **105** [6] (1997) 453-475
- [51] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting  
“Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride”  
*J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3041-3086
- [52] F. Riley  
“Silicon Nitride and Related Materials”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **83** [2] (2000) 245-265

- [53] M. Peuckert, P. Greil  
“Oxygen distribution in silicon nitride powders”  
*J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3717-3729
- [54] H. Feuer, G. Woetting, E. Gugel  
“Some New Aspects of Microstructural Development during Sintering of Silicon Nitride”  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 123-128
- [55] H.J. Kleebe  
“SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Materials with improved Fracture Resistance”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **10** (1992) 151-159
- [56] H. Miyazaki, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, K. Hirao, T. Ohji  
“Relationship between fracture toughness determined by surface crack in flexure and fracture resistance measured by indentation fracture for silicon nitride ceramics with various microstructures”  
*Ceram. Int.* **35** (2009) 493-501
- [57] F.F. Lange  
“Fracture Toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a Function of the Initial  $\alpha$ -Phase Content”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **62** [7-8] (1979) 428-430
- [58] F.C. Peillon, F. Thevenot  
“Microstructural designing of silicon nitride related to toughness”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 271-278
- [59] S. Wiederhorn  
“Particulate Ceramic Composites: their High-Temperature Creep Behavior”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (2000) 267-288
- [60] E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi, M. Nishijima  
“Gas-Pressure Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Concurrent Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Fiber-like Structure”  
*J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986) 1311-1315
- [61] N. K. Schneider, M.J. Pomeroy and S. Hampshire  
“Design of grain boundary phases in silicon nitride – silicon carbide nano-composites”  
Ceramic materials and components for engines, Wiley-VCH, Weinheim (2001) 657-660



- [62] T. Fukudome, M. Sato  
“Grain-boundary phase control of silicon nitride materials”  
Ceramic materials and components for engines, Wiley-VCH, Weinheim (2001) 439-442
- [63] H. Yang, L. Gao, G. Shao, R. Xu, P. Huang  
“Grain boundary glassy phase and abnormal grain growth of silicon nitride ceramics”  
*Ceram. Int* **27** (2001) 603-605
- [64] H. Klemm  
“Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2735-2740
- [65] Y. Sato, M. Ueki  
“Thermal Shock Properties of SiC Whisker-Reinforced Silicon Nitride”  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 613-616
- [66] P. Šajgalík, M. Hnatko, Z. Lenčėš  
“Silicon Nitride/Silicon Carbide Nano/Micro Composites for Room as well as High Temperature Applications”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (2000) 289-300
- [67] K. G. Nickel  
“Corrosion of Non-Oxide Ceramics”  
*Ceram. Int.* **23** (1997) 127-133
- [68] M. Herrmann, J. Schilm, G. Michael, J. Meinhardt, R. Flegler  
“Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 858-594
- [69] B. Seipel, K.G. Nickel  
“Protection of silicon nitride ceramics against corrosion in acidic aqueous solutions by enforced internal passivation”  
*Ceram. Int.* **30** (2004) 267-271
- [70] J. Schilm, M. Herrmann, G. Michael  
“Leaching behaviour of silicon nitride materials in sulphuric acid containing KF”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2319-2327

- [71] J. Schilm, M. Herrmann, G. Michael  
"Kinetic study of the corrosion of silicon nitride materials in acids"  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 577-584
- [72] S.W. Sharkawy, A.M. El-Aslabi  
"Corrosion of silicon nitride ceramics in aqueous HCl and HF solutions at 27-80 °C"  
*Corros. Sci.* **40** [7] (1998) 1119-1129
- [73] M. Yan, Z. Fan  
"Review Durability of materials in molten aluminum alloys"  
*J. Mater. Sci.* **36** (2001) 285-295
- [74] U. Schwabe, L.R. Wolff, F.J.J. van Loo, G. Ziegler  
"Corrosion of technical ceramics by molten aluminum"  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **9** [6] (1992) 407-415
- [75] C. Santos, S. Ribeiro, K. Strecker, D. Rodrigues Jr., C.R.M. Silva  
"Highly dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crucibles used for Al casting: An investigation of the aluminum-ceramic interface at high temperatures"  
*J. Mater. Process. Tech.* **184** (2007) 108-114
- [76] L. Mouradoff, A. Lachau-Durand, J. Desmaison, J.C. Labbe, O. Grisot, R. Rezakhanlou  
"Study of the interaction between liquid aluminium and silicon nitride"  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **13** [4] (1994) 323-328
- [77] K.Miyahara, Y. Shigegaki, T. Sasa  
"High Temperature High-Strength Ceramics"  
Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier (2003) 267-289
- [78] J.J. Nick, D. Newson, B. Draskovich  
"Gelcasting Advancement for Manufacturing Scale-up"  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **20** [2] (1999) 217-223
- [79] J.J. Nick, D. Newson, R. Masseth, S. Monette  
"Gelcasting Automation for High Volume Production of Silicon Nitride Turbine Wheels"  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **20** [2] (1999) 225-231
- [80] K. Berroth  
„Komplexe Strukturen aus Hochleistungskeramik“  
*cfi/Ber. DKG* **82** [13] (2005) 91-98

- [81] K. Berroth  
„Siliciumnitridkeramik für Produkt- und Prozessinnovation“  
*Konstruktion 7-8*, Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf (2005)
- [82] Z. Xingzhong, L. Jiajun, Z. Baoliang, M. Hezhou, L. Zhenbi  
“Wear behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic cutting tool material against stainless steel in dry and water-lubricated conditions”  
*Ceram. Int.* **25** [4] (1999) 309-315
- [83] J. Szépvölgyi  
“Low Cost Composites Made of Oxides and Nitrides: State-of-the-Art and Perspectives”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (2000) 79-90
- [84] G. van de Goor, P. Gägesser, K. Berroth  
“Electrically conductive ceramic composites”  
*Solid State Ionics* **101-103** (1997) 1163-1170
- [85] M. Leverkusöhne  
“Fabrication and Characterization of Multifunctional Metal-Ceramic-Composites”  
VDI Verlag, Düsseldorf (2001)
- [86] K.H. Sandhage, N. Claussen  
“Reaction Casting of Ceramic/Metal and Ceramic/Intermetallic Composites”  
*Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier (2003) 421-433
- [87] R.M. de Souza, H.N. Yoshimura, C. Xavier, H. Goldenstein  
“Strengthening Porous Ceramics by Molten Metal Infiltration”  
*Key Eng. Mat.* **127-131** (1997) 439-446
- [88] R. Bermejo, Y. Torres, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, L. Llanes  
“Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios”  
*Acta Mater.* **54** (2006) 4745-4757
- [89] R. Bermejo, J. Pascual, T. Lube, R. Danzer  
“Optimal strength and toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminates designed with external or internal compressive layers”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 1575-1583
- [90] Z. Lenčėš, P. Šajgalík, M. Toriyama, M.E. Brito, S. Kanzaki  
“Multifunctional Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/(β-SiAlON + TiN) layered composites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 347-355

- [91] S. Bueno, C. Baudin  
“Design and processing of a ceramic laminate with high toughness and strong interfaces”  
*Compos. Part A - Appl. S.* **40** (2009) 137-143
- [92] Z. Krstic, V.D. Krstic  
“Fracture toughness of concentric Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based laminated structures”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 1825-1829
- [93] B. Ferrari, A. Bartret, C. Baudin  
“Sandwich materials formed by thick alumina tapes and thin-layered alumina-aluminium titanate structures shaped by EPD”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 1083-1092
- [94] R.W. Rice  
“Ceramic Matrix Composites”  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **2** [7-8] (1981) 661-701
- [95] R. Kochendörfer, W. Krenkel  
„Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken“  
Keramische Verbundwerkstoffe, edited by W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2006) 1-22
- [96] S. Sahu, Š. Kavecký, L. Illésova, J. Madejová, I. Bertóti, J. Szépvölgyi  
“Formation of Boron Nitride Thin Films on β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Whiskers and α-SiC Platelets by Dip-Coating”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1037-1043
- [97] W. Krenkel  
„Anwendungspotenziale faserverstärkter C/C-SiC-Keramiken“  
Keramische Verbundwerkstoffe, edited by W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2006) 220-241
- [98] M. Leuchs, A. Mühlratzer  
„CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik – Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen“  
Keramische Verbundwerkstoffe, edited by W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2006) 95-121
- [99] S.T. Buljan, J.G. Baldoni, M.L. Huckabee  
“Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composites”  
*J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** [2] (1987) 347-352

- [100] Y.J. Song, V. Gunay, D. O'Sullivan, M.J. Pomeroy, S. Hampshire  
"Pressureless Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composites"  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 433-438
- [101] D. Shaoming, J. Dongliang, T. Shouhong, G. Jingkun  
"Hot Isostatic Pressing of SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite with Rare Earth Oxide Additions"  
*Ceram. Int.* **21** (1995) 451-455
- [102] P.D. Shalek, J.J. Petrovic, G.F. Hurley, F.D. Gac  
"Hot-Pressed SiC Whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composites"  
*J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** [2] (1986) 351-356
- [103] P.F. Becher, G.C. Wei  
"Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina"  
*J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) C267-C269
- [104] N. Claussen, K.L. Weisskopf, M. Rühle  
"Tetragonal Zirconia Polycrystals Reinforced with SiC Whiskers"  
*J. Am. Ceram. Soc.* **69** [3] (1986) 288-292
- [105] M. Nauer, C. Carry, R. Duclos  
"Processing of SiC Whisker-reinforced Zirconia by Extrusion at Elevated Temperature"  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **11** (1993) 205-210
- [106] J. Homeny, W.L. Vaughn, M.K. Ferber  
"Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix Composites"  
*J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** [2] (1987) 333-338
- [107] D. C. Jia, Y. Zhou, T.C. Lei  
"Thermal Shock Resistance of SiC Whisker Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Composites"  
*Ceram. Int.* **22** (1996) 107-112
- [108] M.E. Brito, K. Hirao, M. Yasuoka, S. Kanzaki  
"Microstructural Features in Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Platelets Systems"  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 413-416
- [109] P.W. McMillan  
"Glass-Ceramics"  
Academic Press Inc., London (1979)

- [110] H. Bach  
“Low Thermal Expansion Glass Ceramics”  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- [111] K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahara, K. Ojima, K. Izaki, T. Kawakami  
“High-temperature performance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC composites from fine, amorphous Si-C-N powder”  
*Proceeding of the MRS International Meeting on Advanced Ceramics 5*, Materials Research Society, Pittsburgh (1989) 107-112
- [112] P. Šajgalík, J. Dusza, F. Hofer, P. Warbichler, M. Recce, G. Boden, J. Kozánková  
“Structural development and properties of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano/micro-composites”  
*J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 72-76
- [113] P. Šajgalík, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Warbichler, F. Hofer, R. Riedel, E. Lecomte, M.J. Hoffmann  
“SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nano/Micro-Composite --- Processing, RT and HT Mechanical Properties”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 453-462
- [114] P. Šajgalík, M. Hnatko, Z. Lenčėš  
“Properties of silicon nitride/carbide nano/micro-composites – role of SiC nano-inclusions and grain boundary chemistry”  
Ceramic materials and components for engines, Wiley-VCH, Weinheim (2001) 553-558
- [115] M. Balog, J. Kečkėš, T. Schőberl, D. Galusek, F. Hofer, J. Křest’an, Z. Lenčėš, J.L. Huang, P. Šajgalík  
“Nano/macro-hardness and fracture resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites with up to 13 wt.% of SiC nano-particles”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 2145-2152
- [116] R. Roy, R.A. Roy, D.M. Roy  
“Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: Non-uniformity and nanocomposites”  
*Mater. Lett.* **4** [8-9] (1986) 323-328
- [117] Z. Lenčėš, A. Bellosi, F. Monteverde  
“Factors influencing the crystallization and the densification of ultrafine Si/N/C powders”  
*Mater. Chem. Phys.* **41** [1] (1995) 46-54

- [118] G. Boden, A. Neumann, T. Breuning, E. Tschernikova, W. Hermel  
“Nanosized Si-C-N-Powders by polysilazane pyrolysis and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Composite Materials Thereof”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1461-1469
- [119] R. Riedel, M. Seher und G. Becker  
“Sintering of Amorphous Polymer-Derived Si, N and C-Containing Composite Powders”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **5** (1989) 113-122
- [120] M. Herrmann, C. Schubert, A. Rendtel, H. Hübner  
“Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I, Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **81** [5] (1998) 1095-1108
- [121] A. Rendtel, H. Hübner, M. Herrmann, C. Schubert  
“Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite materials: II, Hot Strength, Creep, and Oxidation Resistance”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **81** [5] (1998) 1109-1120
- [122] P. Rendtel, A. Rendtel, H. Hübner, H. Klemm, M. Herrmann  
“Effect of Long-term Oxidation on Creep and Failure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Nanocomposites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 217-226
- [123] F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki, K. Niihara  
“A superplastic covalent crystal composite”  
*Nature* **344** (1990) 421-423
- [124] M.J. Gasch, J. Wan and A.K. Mukherjee  
“Preparation of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders”  
*Scr. Mater.* **45** [9] (2001) 1063-1068
- [125] G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita, K. Niihara  
“Mechanical Properties and Microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composite with Nano-Meter Scale SiC Particles”  
*J. Ceram. Soc. Jpn.* **100** [4] (1992) 536-540
- [126] X. Zhou, C. Zhang, Z. Chen, K. Xie, A. Zhou  
“Toughening of Silicon Nitride Matrix Composites by the Addition of Si-C-N Nanometer Particles”  
*Proceedings of the ICCM* **11** [2] (1997) 675-681

- [127] J. Dusza, P. Šajgalík, M. Steen  
“Dynamic Fatigue and Fracture Toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + SiC Nanocomposite at 1350 °C”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (2000) 311-320
- [128] X. Pan, J. Mayer, M. Rühle, K. Niihara  
“Silicon Nitride Based Ceramic Composites”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **79** [3] (1996) 585-590
- [129] R. Zhou, Z. Feng, Y. Liang, F. Zheng, Q. Xian  
“Reactions between SiC and sintering aids in  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites and their consequences”  
*Ceram. Int.* **27** (2001) 571-576
- [130] S. Sato, M.C. Chu, J.H. Kim, Y. Kobayashi, K. Ando  
“Influence of SiC Particle Size on Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Composite Ceramics”  
*J. Ceram. Soc. Jpn.* **103** [7] (1995) 676-679
- [131] C.E. Borsa, R.J. Brook  
“Fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  Nanocomposites using a Polymeric Precursor for SiC”  
*Ceram. Trans.* **51** (1995) 653-657
- [132] C. Lamstaes, M. Sternitzke, L. Caroll, B. Derby  
“Neutron Diffraction Studies of Residual Stress in Alumina / Silicon Carbide Nanocomposites”  
*Ceram. Eng. Sci. Proc.* **17** (1996) 239-246
- [133] M. Hoffmann, J. Rödel  
“Suggestion for Mechanism of Strengthening of “Nanotoughened” Ceramics”  
*J. Ceram. Soc. Jpn.* **105** [12] (1997) 1086-1090
- [134] G.D. Sorarù, H.J. Kleebe, R. Ceccato, L. Pederiva  
“Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2509-2517
- [135] G.D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay, A.K. Mukherjee  
“A Novel Processing Route to Develop a Dense Nanocrystalline Alumina Matrix (<100 nm) Nanocomposite Material”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **86** [1] (2003) 200-202



- [136] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao  
“Investigation on the preparation and machinability of the B<sub>4</sub>C/BN nanocomposites by hot-pressing process”  
*J. Mater. Process. Tech.* **209** (2009) 561-571
- [137] Š. Kavecký, B. Janeková, P. Šajgalík  
“Composition and Morphology Control of Si-C-N Powders by CVD Method”  
*Key Eng. Mat.* **175-176** (2000) 49-56
- [138] D. Vollath, D.V. Szabó, J. Haußelt  
“Synthesis and Properties of Ceramic Nanoparticles and Nanocomposites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1317-1324
- [139] K. Niihara, K. Sukanuma, A. Nakahira, K. Izaki  
“Interfaces in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nano-composite”  
*J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 598-599
- [140] N. S. Jacobson, E. J. Opila, K. N. Lee  
“Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites”  
*Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5** (2001) 301-309
- [141] L. M. Sheppard  
“Porous Ceramics: Processing and Applications”  
*Ceram. Trans.* **31** (1993) 3-23
- [142] E. Gregorová, W. Pabst  
“Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent”  
*Ceram. Int.* **33** (2007) 1385-1388
- [143] E. Stern  
“Multifunktionelle keramische Schäume aus polymeren Precursoren”  
*Chemie Ingenieur Technik* **78** [9] (2006) 1330
- [144] G.P. Jiang, J.F. Yang, J.Q. Gao, K. Niihara  
“Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared by Extrusion Using Starch as Binder”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **91** [11] (2008) 3510-3516
- [145] H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl  
„Entwicklung keramischer Membranen und Adsorber aus siliziumorganischen Vorstufen“  
*Chemie Ingenieur Technik* **72** (2000) 234-239

- [146] M.R. Nangrejo, B. Xuijn, J. Edirisinghe  
“Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1777-1785
- [147] U. Deisinger, G. Ziegler  
„Rapid Prototyping als innovative Herstellungsmethode für individuell angepassten  
Knochenersatz auf Basis von Calciumphosphat-Keramiken“  
Verbundwerkstoffe, edited by W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2009) 649-655
- [148] P. Colombo, M. Modesti  
“Silicon Oxycarbide Ceramic Foams from a Pre ceramic Polymer”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] (1999) 573-578
- [149] H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl, P. Colombo  
“Micro-/Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **84** [10] (2001) 2252-2255
- [150] B. Bitterlich, J.G. Heinrich  
“Aqueous tape casting of silicon nitride”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2427-2434
- [151] R. Gilissen, J.P. Erauw, A. Smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten  
“Gelcasting, a near net shape technique”  
*Mater. Design* **21** (2000) 251-257
- [152] J. Laurie, C.M. Bagnall, B. Harris, R.W. Jones, R.G. Cooke, R.S. Rusell-Floyd, T.H. Wang,  
F.W. Hammett  
“Colloidal suspensions for the preparation of ceramics by a freeze casting route”  
*J. Non-Cryst. Solids* **147-148** (1992) 320-325
- [153] T. Betz, W. Rieß, J. Lehmann, G. Ziegler  
„Wichtige Parameter beim Druckschlickerguß von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Teil2)“  
*Cfi/Ber. DKG* **74** [3] (1997) 152-157
- [154] T. Betz, W. Rieß, J. Lehmann, G. Ziegler  
„Wichtige Parameter beim Druckschlickerguß von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Teil1)“  
*Cfi/Ber. DKG* **74** [2] (1997) 101-105
- [155] M. Trunec  
“Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 645-651

- [156] T. Chartier, E. Delhomme, J.F. Baumard, G. Veltl, F. Ducloux  
“Injection moulding of hollow silicon nitride parts using fusible alloy cores”  
*Ceram. Int.* **27** (2001) 821-827
- [157] I. Santacruz, M.I. Nieto, R. Moreno, P. Ffrandino, A. Salomoni, J. Stamenkovic  
“Aqueous injection moulding of porcelain”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2053-2060
- [158] E. Bezzel, N.P. Dalskov, K.A. Nielsen  
“Injection Molding of Silicon Nitride”  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 689-692
- [159] L. Schönfelder, S. Roth, G. Wötting, E. Gugel  
“Injection Moulded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Structural Components”  
*Cfi/Ber. DKG* **74** [3] (1997) 141-145
- [160] S. Walter, D. Suttor, T. Erny, B. Hahn, P. Greil  
“Injection Molding of Polysiloxane/Filler Mixtures for Oxycarbide Ceramic Composites”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 387-393
- [161] M. Trunec, J. Cihlar  
“Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2231-2241
- [162] C.K. Hsu, J.S. Lee, K.S. Jaw  
“Decomposition of binder from a ceramic injection molding sample”  
*Thermochim. Acta* **367-368** (2001) 335-338
- [163] J.E. Zorzi, J.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada  
“A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure injection moulded ceramic parts”  
*Mater. Lett.* **57** (2003) 3784-3788
- [164] S. Krug, J.R.G. Evans, J.H.H. ter Maat  
“Transient effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2275-2283
- [165] R. Oliveira, V. Soldi, M.C.Fredel, A. Pires  
“Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics”  
*J. Mater. Process. Tech.* **160** (2005) 213-220

- [166] W.W. Yang, K.Y. Yang, M.C. Wang, M.H. Hon  
“Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders”  
*Ceram. Int.* **29** (2003) 745-756
- [167] A. Licciulli, C. Esposito Corcione, A. Greco, V. Amicarelli, A. Maffezzoli  
“Laser Stereolithography of ZrO<sub>2</sub> toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **25** [9] (2005) 1581-1589
- [168] K.B. Schwartz, D.J. Rowcliffe  
“Modeling Density Contributions in Pre ceramic Polymer/Ceramic Powder Systems”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **69** [5] (1986) C106-C108
- [169] K. B. Schwartz, Y. Blum  
“Microstructural evidence of interactions in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Polysilazane systems”  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988) 483-488
- [170] K. B. Schwartz, D. J. Rowcliffe, Y. Blum  
“Microstructural Development in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Polysilazane Bodies During Heating”  
*Adv. Ceram. Mater.* **3** [4] (1988) 320-323
- [171] W. Ehrfeld, L. Weber  
„Verfahren zur Herstellung eines hochpräzisen keramischen oder/und metallischen Bauteils sowie danach hergestelltes Bauteil“  
Deutsche Patentschrift DE 198 58 531 C1, Veröffentlichung 23.03.2000
- [172] M. Brück, T. Vaahs, W. Böcker, W. Ehrfeld, M. Lacher, L. Giebel  
„Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen aus polymeren Precursoren“  
Europäische Patentschrift EP 0 624 558 B1, Veröffentlichung 23.09.1998
- [173] W. Atwell, G.T. Burns, G.A. Zank  
“Silicon Carbide Pre ceramic Polymers as Binders for Ceramic Powders”  
*Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, Kluwer Verlag (1991) 147-159
- [174] R. Riedel, K. Strecker G. Petzow  
“In Situ Polysilane-Derived Silicon Carbide Particulates Dispersed in Silicon Nitride Composites”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **72** [11] (1989) 2071-2077

- [175] S.H. Lee  
“Pre-Treatment of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Filler Particles for the Improvement of  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{filler}}/\text{Si-C-N}_{\text{matrix}}$  Particulate-Reinforced Composites”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **91** [6] (2008) 2047-2050
- [176] D. Seyferth, G.H. Wiseman  
“High-Yield Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) C-132
- [177] M.F. Gonon, S. Hampshire  
“Comparison of Two Processes for Manufacturing Ceramic Matrix Composites from Organometallic Precursors”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **19** [3] (1999) 285-291
- [178] S. M. Johnson, Y. D. Blum  
“Processing of Ceramics and Composites using Pre-ceramic Polymers”  
The Fourth Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar NEPTIS-IV, edited by K. Niihara, Nisshin Engineering Co. Ltd., Osaka (1995) 41-47
- [179] G. Stantshev, M. Frieß, R. Kochendörfer, W. Krenkel  
“Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **25** [2-3] (2005) 205-209
- [180] J. Zeschky, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, S.H. Jason Lo, B. Kummer, M. Scheffler, P. Greil  
“Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics”  
*Compos. Sci. Technol.* **63** (2003) 2361-2370
- [181] M. Seibold, P. Greil, N. Claussen  
„Keramische Verbundkörper und Verfahren zu ihrer Herstellung“  
Europäisches Patent EP 0 412 428 A1 (1991)
- [182] M. Seibold, P. Greil  
“Composite Ceramics from Polymer-Metal Mixtures“  
Advanced Materials and Processes **1**, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel (1990) 641-646

- [183] M. Scheffler, O. Dernovsek, D. Schwarze, A. H. A. Bressiani, J. C. Bressiani, W. Acchar, P. Greil  
„Polymer/filler derived NbC composite ceramics“  
*J. Mater. Sci.* **38** (2003) 4925-4931
- [184] A. Kaindl, W. Lehner, P. Greil, D.J. Kim  
„Polymer-filler derived Mo<sub>2</sub>C ceramics“  
*Mater. Sci. Eng., A* **260** (1999) 101-107
- [185] P. Greil, O. Dernovsek, H.-M. Güther, U. Wislperger  
„Formteil aus von Polymeren abgeleiteter Keramik“  
Europäisches Patent EP 1 164 114 A2 (2001)
- [186] P. Greil, M. Seibold, T. Erny  
“Microcrystalline Ceramic Composites by Active Filler Controlled Reaction Pyrolysis of Polymers”  
*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **274** (1992) 155-166
- [187] M. Seibold, P. Greil  
“Thermodynamics and Microstructural Development of Ceramic Composite Formation by Active Filler-controlled Pyrolysis (AFCOP)”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **11** (1993) 105-113
- [188] P. Greil, M. Seibold  
“Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication”  
*J. Mater. Sci.* **27** (1992) 1053-1060
- [189] B. Xuijn and M.J. Edirisinghe  
“Different strategies for the synthesis of silicon-carbide-silicon nitride composites from preceramic polymers”  
*Compos. Part A - Appl. S.* **30** [5] (1999) 601-610
- [190] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil  
“Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **76** [1] (1993) 207-213
- [191] D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, C. A. Sobon  
“Preceramic Polymers as “Reagents” in the Preparation of Ceramics”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **74** [10] (1991) 2687-2689

- [192] P. Greil  
“Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers”  
*J. Am. Cer. Soc.* **78** [4] (1995) 835-848
- [193] B. Hahn, S. Walter, R. Weissmann, P. Greil  
“ESR investigation of MoSi<sub>2</sub> powders used as reactive fillers in polymer-derived ceramics”  
*Colloids Surf., A* **115** (1996) 291-295
- [194] P. Greil  
“Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1905-1914
- [195] P. Greil  
“Pyrolysis of Active and Passive Filler-loaded Preceramic Polymers”  
Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier (2003) 369-390
- [196] D. Klank  
„Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 2)“  
*Partikelwelt* **2**, Quantachrome GmbH (2003) 6-7
- [197] D. Klank  
„Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 3)“  
*Partikelwelt* **3**, Quantachrome GmbH (2003) 6-7
- [198] D. Klank  
„Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 1)“  
*Partikelwelt* **1**, Quantachrome GmbH (2002) 4
- [199] H. Elsner  
„Vergießen, Injektionskleben“  
*Adhäsion Kleben & Dichten* **3** (2002) 34-35
- [200] A. Börger  
„Eine Methode zur biaxialen Festigkeitsprüfung an Scheiben aus sprödem Werkstoff“  
Dissertation, Montanuniversität Leoben (2004)

- [201] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer  
“The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1425-1436
- [202] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer  
“The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2917-2928
- [203] E. Kroke, Y.L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel  
“Silazane derived ceramics and related materials”  
*Mater. Sci. Eng. R* **26** (2000) 97-199
- [204] G.Y. Onoda Jr.  
“Theoretical Strength of Dried Green Bodies with Organic Binders”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **59** [5-6] (1976) 236-239
- [205] M.R. Mucalo, N.B. Milestone, I.C. Vickridge, M.V. Swain  
“Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors: Part I: SiC and "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O" coatings on alumina substrates”  
*J. Mater. Sci.* **29** (1994) 4487-4499
- [206] P. Colombo, T.E. Paulson, C.G. Pantano  
“Atmosphere Effects in the Processing of Silicon Carbide and Silicon Oxycarbide Thin Films and Coatings”  
*J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 6001-604
- [207] H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo, T. Jun-ichiro  
“Powder Processing for the Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics: I, Influence of Spray-Dried Granule Strength on Pore Size Distribution in Green Compacts”  
*J. Am. Ceram. Soc.* **78** [1] (1995) 49-57
- [208] J. T. McGinn, Y. Blum, S. M. Johnson, M. I. Gusman, G. A. McDermott  
“Interactions between crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and preceramic polymers at high temperature”  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **346** (1994) 409-414
- [209] P.A. Webb  
“An Introduction to the Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on Reduction and Presentation of Experimental Data”  
Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia (2001)



- [210] M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, J.P. Disson  
“Manufacture of Monolithic Ceramic Bodies from Polysilazane Precursor”  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 591-597
- [211] F.K. van Dijen, A. Kerber, U. Vogt  
“Special Aspects of the Sintering of Carbothermally Synthesized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powder”  
*Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 203-212
- [212] N. Muraki, G. Katagiri, V. Sergo, G. Pezzotti, T. Nishida  
“Mapping of residual stresses around an indentation in β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using Raman spectroscopy”  
*J. Mater. Sci.* **32** (1997) 5419-5423
- [213] G. Gouadec, P. Colomban, N. Bansal  
“Raman Study of Uncoated and p-BN/SiC-Coated Hi-Nicalon Fiber-Reinforced Celsian Matrix Composites”  
NASA / TM-2000-210349 (2000)
- [214] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele  
“A Raman Spectroscopy Study of Individual SiC Nanowires”  
*Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 939-943
- [215] S. Nakashima, Y. Nakatake, Y. Ishida, T. Talkahashi, H. Okumura  
“Detection of defects in SiC crystalline films by Raman scattering”  
*Phys. B* **308-310** (2001) 684-686
- [216] H. Salmang, H. Scholze  
„Keramik“  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 7. Auflage (2007)

## 8 Eigene Publikationen

U. Degenhardt, W. Krenkel, G. Motz, F. Stegner, K. Berroth, W. Harrer, R. Danzer  
"Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC materials based on preceramic polymers and ceramic powder"  
*Ceram. Trans.* **209**, *Advances in Sintering Science and Technology*, edited by R.K.  
Bordia, E.A. Olevsky, (2010) 379-387

U. Degenhardt, G. Motz, W. Krenkel, F. Stegner K. Berroth, W. Harrer, R. Danzer  
"Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiCN materials based on preceramic polymers and ceramic powder"  
*High Temperature Ceramic Materials and Composites*, edited by W. Krenkel, J. Lamon,  
Verlagsgesellschaft mbH, Berlin (2010) 675-680

U. Degenhardt, F. Stegner, C. Liebscher, U. Glatzel, K. Berroth, W. Krenkel, G. Motz  
"Sintered silicon nitride/nano-silicon carbide materials based on preceramic polymers and  
ceramic powder"  
*J. Eur. Ceram. Soc.* **32** [9] (2012) 1893-1899

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth. Für die Förderung dieser Forschungsarbeiten im Rahmen des Projektes S766 möchte ich mich herzlich bei der Stiftung Industrieforschung und den Herren Dr. Peter Weirich und Dr. Wolfgang Lerch bedanken.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Frank Stegner und Herrn Dr. Karl Berroth von der Fa. FCT Ingenieurkeramik GmbH für die tolle firmenübergreifende Entwicklungsarbeit im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes bedanken. Gleichmaßen herzlich danke ich der Firma Clariant Advanced Materials GmbH, insbesondere Frau Dr. Anita Müller, Herrn Dr. Daniel Decker und Herrn Dr. Andreas Dierdorf für die Unterstützung und gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes sowie die Bereitstellung von SiCN-Precursoren.

Besonders danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, die hier dargelegten Forschungsarbeiten am Lehrstuhl durchführen zu können. Herrn Prof. RNDr. Pavol Šajgalík DrSc. danke ich herzlich für seine Bereitschaft, die Zweitkorrektur dieser Arbeit zu übernehmen. Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an meinen Teamleiter Herrn Dr. Günter Motz für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, seine Unterstützung bei allen erdenklichen Problemen, die vielen fachlichen Anregungen und hilfreichen Tipps, sowie für seine Offenheit und Geduld.

Ebenfalls besonders herzlich danken möchte ich meinen Kollegen Frau Rebecca Voigt und Herrn Dr. Martin Günthner für ihre freundschaftliche Unterstützung, viele anregende fachliche Diskussionen sowie die Durchsicht dieser Arbeit.

Den Herren Hans-Peter Adelhardt und Walter Müller möchte ich für die Betreuung und Hilfestellung bei den vielen REM- und XRD-Messungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Weiterhin möchte ich meiner HiWa Ann-Kathrin Geist und meinen beiden studentischen Projektgruppen für ihre Mitarbeit und Unterstützung bei meinen Forschungsarbeiten Dank sagen.

Ein herzlicher Dank geht auch alle Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe CME für das gute Arbeitsklima, ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung in vielen fachlichen und persönlichen Fragen.

Mein Dank gebührt auch dem Lehrstuhl Metallische Werkstoffe und seinen Mitarbeitern für ihre Unterstützung und die Möglichkeit, ihre hochauflösenden Raster- und Transmissionselektronenmikroskope mitbenutzen zu dürfen. Ein besonderer Dank geht dabei an Werner Reichstein für etliche Stunden einsamer und gemeinsamer Arbeit am REM und bei der Präparation einer TEM-Lamelle mittels Focused Ion Beam, sowie an Dr. Christian Liebscher für die Durchführung der Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen, die einen wesentlichen Teil zur Charakterisierung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundkeramiken beigetragen haben.

Ein herzlicher Dank geht auch nach Österreich, an Herrn Walter Harrer vom ISFK in Leoben, für die Durchführung von Festigkeitsmessungen mittels 4-Kugel-Versuch an den pyrolysierten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Verbundwerkstoffen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Ingrid Otto vom Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung für die Untersuchungen zur Porosität der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Proben mittels Quecksilberdruckporosimetrie, bei Tiziana Boffa-Ballaran vom Bayrischen Geoinstitut für die Durchführung von XRD-Messungen und bei Susanne Schlüfter und Ivana Engelhardt vom Friedrich-Baur-Forschungsinstitut für Biomaterialien für die Betreuung bei den Cilas- und Ramanspektroskopie-Messungen.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie bedanken. Bei meinen Eltern, die mich auf meinem Lebens- und Bildungsweg immer voll unterstützt, gefördert und zur Seite gestanden haben. Bei meiner Frau Rebekka und meiner Schwester Veronika, die mit dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit auch für fachfremde Leser verständlich geworden ist. Und schließlich bei Rebekka und meinen Töchtern Luise und Sophie für ihre Geduld und ihr Verständnis in der für mich und sie nicht immer ganz einfachen Zeit.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Ulrich Degenhardt  
Anschrift: Karlsbader Str 3, 95448 Bayreuth  
Geburtsdatum: 22.02.1979  
Geburtsort: Bayreuth  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

## Schulbildung

09/85 - 06/89 Grundschule in Bayreuth  
09/89 - 06/90 Hauptschule in Bayreuth  
09/90 - 06/99 Markgräfin-Wilhelmine-Gymnasium in Bayreuth

## Hochschulstudium

11/99 - 05/05 Studium der Materialwissenschaft an der Universität Bayreuth  
05/2005 Abschluss „Diplom-Ingenieur (Univ.) Materialwissenschaft“

## Berufliche Tätigkeiten

Seit 06/05 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth  
Seit 07/11 Mitarbeiter für Entwicklung und Anwendungstechnik bei FCT Ingenieurkeramik GmbH, Frankenblick



