

**Si₃N₄/SiC-Nanocomposite aus Polysilazanen -
Synthese und Eigenschaften**

Dem Fachbereich Materialwissenschaft
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Ing. Emmanuel Lecomte
aus Châteaudun

Berichterstatter:

Prof. Dr. R. Riedel

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. P. Šajgalík

Drittgutachter:

Prof. Dr. J. Rödel

Tag der Einreichung:

04.01.1999

Tag der mündlichen Prüfung:

12.02.1999

Darmstadt 1999

à ceux et celles qui m'ont aimé et que j'ai aimés
pendant ces années à Darmstadt

They didn't know it was impossible,
so they decided to make it.

Mark Twain

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 9

Emmanuel Lecomte

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanocomposite aus Polysilazanen

Synthese und Eigenschaften

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Lecomte, Emmanuel:

Si₃N₄/SiC-Nanocomposite aus Polysilazanen : Synthese und Eigenschaften /
Emmanuel Lecomte.

- Als Ms. gedr. -

Aachen : Shaker, 1999

(Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt ; Bd. 9)

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6772-2

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6772-2

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de



**European Community
Marie Curie Fellowship**

Dieses Forschungsprojekt wurde von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des Marie Curie Fellowship-Programmes finanziell unterstützt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Januar 1999 im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereiches Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Ralf Riedel danke ich für die interessante Themenstellung, die mir zusätzlich zu meinem Studium der physikalischen Chemie die Welt der Werkstoffe eröffnete. Weiterhin gilt mein Dank für seine stete Unterstützung und Bereitschaft zur Diskussion.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Wolfgang Dreßler, auf den die Erstellung eines Antrages für den Erhalt eines Marie Curie Promotionsstipendiums der Europäischen Gemeinschaft zurückgeht. Mein Dank gilt insbesondere für die Anleitung, Hilfe und Aufmunterung am Anfang meiner Doktorarbeit.

Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des Marie Curie Programmes gefördert, wofür ich der Kommission in Brüssel sehr dankbar bin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Šajgalík und Dr. Z. Lences (Slowakische Akademie der Wissenschaften in Bratislava), deren Wissen auf dem Gebiet des Sinterns von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffen für die vorliegende Arbeit sehr wertvoll war.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Fachgebietes Disperse Feststoffe meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Jeffrey Nicolich für seine Hilfe bei Computerproblemen und bei der Interpretation der Röntgenpulverdiffraktogramme und Herrn Stefan Reschke für seine Anregungen.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. Miehe für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und Frau Litzius vom Fachbereich Chemie der TU Darmstadt für die Durchführung der Raman-Untersuchungen.

Ebenso danke ich Herrn Korzer, den Mitarbeitern der Werkstatt des Fachbereiches Materialwissenschaft sowie Herrn Aulbach und Hebermehl für die Unterstützung bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit.

Schließlich verdienen auch Matthias Diemer, Anand Kumar und Wolfgang Weinhold ein Dankeschön für das Korrekturlesen und ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Verzeichnis der Symbole	IX
1 - ZUSAMMENFASSUNG	1
2 - EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	5
3 - GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERBLICK	7
3.1 - Kristalline Phasen im ternären System Si-C-N	7
3.1.1 - Siliciumnitrid (Si_3N_4): intrinsische, strukturelle Eigenschaften und Synthese	7
3.1.2 - Siliciumcarbid (SiC): intrinsische, strukturelle Eigenschaften und Synthese	11
3.2 - Herstellung von amorphen Si-C-, Si-N- und Si-C-N-Werkstoffen über ein Polymerverfahren und deren thermisch induzierte Keramisierung	14
3.2.1 - Synthese eines "Precursors"	14
3.2.2 - Vernetzung des Polysilazanes zu einem unaufschmelzbaren Polymer	15
3.2.3 - Formgebung	16
3.2.4 - Keramisierung	16
3.3 - Herstellung von amorphen Si-C-, Si-N- und Si-C-N-Werkstoffen über Gasphasenprozesse	16

3.4 - Sintern, Phasen- und Gefügeentwicklung von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$-Verbundwerkstoffen	17
3.4.1 - Sintern	17
3.4.2 - Phasen- und Gefügeentwicklung	20
3.5 - Mechanische Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit	22
3.5.1 - Bruchzähigkeit und Bruchfestigkeit bei Raumtemperatur	22
3.5.2 - Kriechbeständigkeit	25
3.5.3 - Oxidationsbeständigkeit	27
3.5.4 - Bruchfestigkeit bei hohen Temperaturen	28
3.6 - Flüssigphasensintern unter Heißpreßbedingungen	28
3.6.1 - Mechanismen des Flüssigphasensinterns	28
3.6.2 - Beschreibung der Sinteradditivsysteme	30
3.6.2.1 - Das Sinteradditivsystem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	30
3.6.2.2 - Das Sinteradditivsystem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	30
3.6.2.3 - Das Sinteradditivsystem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	31
4 - EXPERIMENTELLE METHODEN	32
4.1 - Aufbereitung sinterfähiger Pulvermischungen	32
4.1.1 - Pyrolyse des PHMS-Polymers	32
4.1.2 - Modifizierung der Oberfläche eines $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers	34
4.1.3 - Pulveraufbereitung	35
4.2 - Durchführung der Sinterexperimente	37
4.2.1 - Preßmatrize	37
4.2.2 - Grünkörperherstellung	38
4.2.3 - Sinterzyklus	38
4.3 - Probenbezeichnung	40
4.4 - Keramische Probenpräparation	40

4.5 - Charakterisierende Methoden	41
4.5.1 - Bestimmung des Gewichtsverlustes und der Dichte	41
4.5.2 - Bestimmung der spezifischen Oberfläche	41
4.5.3 - Bestimmung der Teilchengrößenverteilung	41
4.5.4 - Dilatometeruntersuchungen	42
4.5.5 - Röntgenographische Untersuchungen	44
4.5.6 - Raman-Spektroskopie	45
4.5.7 - Chemische Elementaranalysen	45
4.5.8 - Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	45
4.5.9 - Gefügeanalyse	46
4.5.10 - Mechanische Eigenschaften	47
4.5.10.1 - Bestimmung der Härte und der Bruchzähigkeit	47
4.5.10.2 - Bestimmung des Elastizitätsmoduls	48
4.5.10.3 - Bestimmung der 4 Punkt-Biegefestigkeit	48
4.5.10.4 - Fraktographie	49
5 - ERGEBNISSE	50
5.1 - Eigenschaften des Si-C-N-Pulvers	50
5.1.1 - Zusammensetzung des Si-C-N-Pulvers	50
5.1.2 - Spezifische Oberfläche und Teilchengrößenverteilung	51
5.1.3 - Behandlung des Si-C-N-Pulvers an Luft	52
5.2 - Untersuchungen der Kristallisation des amorphen Si-C-N-Pulvers im Sinteradditivsystem Y_2O_3/SiO_2	53
5.2.1 - Gewichtsverlust und Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur	53
5.2.2 - Phasenentwicklung	55
5.2.3 - Weitere Einflüsse auf die Kristallisation des amorphen Si-C-N-Pulvers	61
5.2.3.1 - Einfluß der Auslagerungsdauer	61
5.2.3.2 - Einfluß des Gehaltes an Oxiden	61
5.2.3.3 - Einfluß des Gehaltes an Kohlenstoff	63

5.3 - Vergleich des Sinterverhaltens des Si-C-N-Pulvers im Sinteradditivsystem Y_2O_3/SiO_2 in Abhängigkeit des Gewichtverhältnisses Y_2O_3 zu SiO_2	65
5.3.1 - Sintern bei 1800°C	65
5.3.2 - Vergleich des Sinterverhaltens bei 1800°C und bei 1750°C des Si-C-N-Pulvers mit einer Sinteradditivzusammensetzung 5 Gew.% Y_2O_3 + 2 Gew.% SiO_2	69
5.3.3 - Phasenentwicklung	71
5.3.3.1 - Röntgenuntersuchungen	71
5.3.3.2 - Raman-Untersuchungen	73
5.4 - Vergleich des Sinterverhaltens des Si-C-N-Pulvers in den Sinteradditivsystemen $Y_2O_3/Al_2O_3/SiO_2$ und $Y_2O_3/Yb_2O_3/SiO_2$	76
5.4.1 - Sintern bei 1800°C	76
5.4.1.1 - Sintern	76
5.4.1.2 - Phasenentwicklung	79
5.4.2 - Sintern bei 1750°C	81
5.4.2.1 - Sintern	81
5.4.2.2 - Phasenentwicklung	84
5.5 - Sintern von Pulvermischungen aus Si-C-N-Pulver und kristallinem Si_3N_4- oder SiC-Pulver	85
5.5.1 - Vergleich des Sinterverhaltens des Si-C-N-Pulvers und einer kristallinen Pulvermischung	85
5.5.2 - Vergleich des Sinterverhaltens von Pulvermischungen aus kristallinem Si_3N_4 -Pulver und Si-C-N-Pulver	88
5.5.2.1 - Sintern	88
5.5.2.2 - Phasenentwicklung	92
5.5.3 - Einfluß einer Zugabe von 10 Gew.% SiC auf das Sinterverhalten des amorphen Si-C-N-Pulvers	93
5.6 - Gefügeentwicklung	94
5.6.1 - Gefügeentwicklung von im Sinteradditivsystem Y_2O_3/SiO_2 gesinterten Si_3N_4/SiC -Verbundwerkstoffen	94

5.6.2 - Einfluß des Sinteradditivsystems auf die Gefügeentwicklung von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffen	97
5.6.3 - Einfluß der Sinterzeit auf die Gefügeentwicklung	99
5.6.4 - Einfluß der Erhöhung der Sintertemperatur von 1750°C auf 1800°C auf die Gefügeentwicklung	100
5.6.5 - Gefüge eines durch das herkömmliche Processing hergestellten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffes	102
5.6.6 - Gefüge von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffen, die aus einer Ausgangspulvermischung aus Si-C-N-Pulver und kristallinem Si_3N_4 -Pulver gesintert wurden	103
5.6.7 - Vergleichende Diskussionen der Gefügeentwicklung	104
5.6.7.1 - Homogene Keimbildung von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	104
5.6.7.2 - Kornwachstum der Si_3N_4 -Körner während der α - zu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Phasenumwandlung	105
5.6.7.3 - Kornwachstum von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-SiC}$	106
5.6.7.4 - Einfluß der Sinteradditivzusammensetzung auf die Teilchendichte und die Kornmorphologie von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körnern	107
5.6.7.5 - Einfluß einer Erhöhung der Sintertemperatur auf die Gefügeentwicklung	110
5.7 - Gewichtsverlust während des Heipressens	111
5.7.1 - Zusammenhang zwischen dem Gewichtsverlust und dem Sauerstoffgehalt der Ausgangspulvermischung	111
5.7.2 - Bildung von Whiskern in porösen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffen	113
5.7.3 - Am Gewichtsverlust beteiligte Reaktionen	115
5.7.4 - Keramische Ausbeute	118
5.8 - Mechanische Eigenschaften	120
5.8.1 - Untersuchung der Härte und der Bruchzähigkeit	120
5.8.2 - Untersuchung des Elastizitätsmoduls	124
5.8.3 - Untersuchung der 4-Punkt-Biegefestigkeit und Fraktographie	126
5.8.3.1 - Untersuchung der 4-Punkt-Biegefestigkeit	126
5.8.3.2 - Fraktographie	130
5.8.3.3 - Ursprung der Defekte	133

5.9 - Im Sinteradditivsystem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ gesinterte $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$-Nanocomposite	136
5.9.1 - Charakterisierung der whiskerförmigen Teilchen in Probe K-2Y/6Yb-1800/2 im TEM	136
5.9.2 - Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von der Sinterzeit	138
5.9.3 - Härte und Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Sinterzeit	140
6 - AUSBLICK	142
7 - LITERATURVERZEICHNIS	143
8 - ANHANG	154
A - Probenbezeichnung, Farbe, Gewichtsverlust und Dichte	154
B - Eigenschaften der verwendeten Pulver	158

Verzeichnis der Symbole

α	Ausdehnungskoeffizient [1/K]
α, β	Modifikationen von SiC und Si ₃ N ₄
μm^{-2}	Anzahl von Körnern pro μm^2
μ	chemisches Potential [J/mol]
ν	Poissonzahl
θ	Beugungswinkel [°]
σ_B	4-Punkt-Biegefestigkeit [MPa]
ΔE	Änderung der Energie [kJ/mol]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie [kJ/mol]
ΔH	Änderung der Enthalpie [kJ/mol]
a	Aktivität [at. %]
b	Breite eines Stäbchens [mm]
c	Defektgröße [μm]
d	Diagonale des Härteeindrucks [m] Dicke eines Stäbchens [mm]
f	Festkörper
f_f	Resonanzfrequenz im Biegemodus [Hz]
fl	flüssig
g	gasförmig
l	Innerer Lastrollabstand [mm]
l_R	mittlere Rißlänge der vier aus den Ecken eines Härteeindrucks ausgehenden Risse [m]

m_p	Ausgangsgewicht der Ausgangspulvermischung zu sintern [g]
m_s	Gewicht einer Probe nach dem Sintern [g]
min	Minute
q	Formfaktor
s	Standardabweichung
BET	Spezifische Oberflächenmessung nach Brunauer, Emmett und Teller
C	Löslichkeit
E	Elastizitätsmodul [GPa]
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (Energiedispersive Röntgenanalyse)
F	aufgebrachte Kraft bei der Erzeugung von Vickers-Eindrücken [N]
F_{max}	Bruchlast im 4-Punkt-Biegeversuch [MPa]
GV	Gewichtsverlust
H	Dicke der Probe nach dem Sintern [mm]
HP	Heißpressen
HV	Vickershärte [GPa]
K_{IC}	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor = Bruchzähigkeit [MPa $m^{1/2}$]
L_p	Länge eines Stäbchens [mm]
P	Druck [MPa] Porosität [%]
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	spezifische Oberfläche [m ² /g] Schrumpfung [mm oder %]
$S_{Dilatometer}$	Anzeige des Dilatometers [mm]
S_{gesamt}	gesamte Schrumpfung während des Sinterns [mm]

T	Temperatur [°C]
T_1	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der endlichen Probendicke und der Poissonzahl bei der Berechnung des Elastizitätsmoduls
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
V_0	Molvolumen [m ³]
Yc^2	relative Defektgröße [μm ²]