

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 9

Emmanuel Lecomte

Si₃N₄/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

1 - ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Flüssigphasensintern unter Heißpreßbedingungen von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffen aus Polysilazan. Es stellte sich heraus, daß die nach diesem Verfahren gesinterten Werkstoffe Gefüge und mechanische Eigenschaften aufweisen, die nicht über einen konventionellen Prozeß zugänglich sind.

Das zur Herstellung dieser Verbundwerkstoffe verwendete amorphe Si-C-N-Pulver, welches in der Zusammensetzung $\text{SiN}_{0,83}\text{C}_{0,61}\text{O}_{0,07}$ einen Kohlenstoffüberschuß von sechs Gewichtsprozent aufweist, wurde durch Pyrolyse eines Polyhydridomethylsilazans gewonnen. Durch Zugabe von Sinteradditiven erfolgte die Aufbereitung sinterfähiger Pulvermischungen. Ziel dieser Arbeit war es, ein Verständnis der Phasen- und Gefügeentwicklung zu gewinnen und die resultierenden mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Sinteradditivsystems zu bestimmen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluß des überschüssigen Kohlenstoffs auf das Sinterverhalten gelegt.

Die Untersuchung des Kristallisationsprozesses einer Pulvermischung aus amorphem Si-C-N-Pulver und 5 Gew.% Y_2O_3 erfolgte mit einer Reihe von 30 minütigen Auslagerungen bei Temperaturen zwischen 1500°C und 1750°C in Stickstoffatmosphäre (0,1 MPa). Bei diesem Druck sind Si_3N_4 , SiC und Stickstoff im SiCN-Phasendiagramm oberhalb einer Temperatur von 1440°C thermodynamisch stabil.

Unter diesen Bedingungen zeigte sich, daß $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ als erste kristalline Phase oberhalb von 1500°C gebildet wird. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tritt erst bei Temperaturen von 1600°C und dann auch nur in sehr geringen Anteilen auf. SiC kristallisiert dagegen in α - wie in β -Modifikation. Unterhalb einer Temperatur von 1650°C ist das System durch Si_3N_4 dominiert. Der Phasenanteil von SiC wächst jedoch kontinuierlich mit der Temperatur an, wobei die Kristallisation von SiC zum größten Teil oberhalb von 1650°C erfolgt.

Der hauptsächliche Gewichtsverlust durch die Entwicklung gasförmigen Stickstoffs infolge der Reaktion zwischen dem überschüssigen Kohlenstoff und Si_3N_4 zu SiC findet im Temperaturbereich von 1600°C bis 1650°C statt. Aus Raman-Untersuchungen geht hervor, daß die für Kohlenstoff charakteristischen Banden erst bei 1750°C nicht mehr nachzuweisen sind.

Der Einfluß verschiedener Sinteradditivzusammensetzungen aus Y_2O_3/SiO_2 , $Al_2O_3/Y_2O_3/SiO_2$ und $Yb_2O_3/Y_2O_3/SiO_2$ auf das Sinterverhalten des amorphen Si-C-N-Pulvers wurde untersucht. Die auftretenden Verdichtungsprozesse während des Flüssigphasensinterns konnten mit Hilfe von Dilatometeruntersuchungen identifiziert werden.

Die Aufheizphase ist durch die Zerlegung der Pulverteilchen gekennzeichnet. Wegen der höheren Dichte der kristallinen Phasen gegenüber jener der amorphen bilden sich bei Temperaturerhöhung Spannungen aus, die zur Zerstörung der Pulverteilchen führen. Dieser Prozeß wird durch die Entwicklung von Stickstoff unterstützt. Weiterhin ergibt sich, daß die Umorientierung der infolge dieses Prozesses entstandenen Teilchen in der flüssigen Phase einen wesentlichen Bestandteil der Verdichtung darstellt. Für eine vorgewählte Sintertemperatur ist diese Verdichtung unabhängig von der Sinteradditivzusammensetzung. Dies deutet darauf hin, daß der Verdichtungsprozeß im wesentlichen durch die Entwicklung von Stickstoff gesteuert ist.

Es zeigt sich zudem, daß die Pulvermischungen bei $1750^\circ C$ - im Gegensatz zu $1800^\circ C$ - nicht vollständig verdichtet werden konnten. Zum einen ist der Ablauf der Reaktion zwischen dem überschüssigen Kohlenstoff und Si_3N_4 und die damit verbundene Stickstoffentwicklung aufgrund der niedrigeren Sintertemperatur verlangsamt. Die Verdichtung ist folglich über einen längeren Zeitraum gehemmt.

Zum anderen erkennt man aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen, daß die Kristallisation von SiC bei $1750^\circ C$ nicht abgeschlossen ist. Folglich enthält die Pulvermischung bei einer Sintertemperatur von $1750^\circ C$ einen größeren Anteil an Kohlenstoff als bei $1800^\circ C$. Dadurch wird die Viskosität der flüssigen Phase erhöht und die Verdichtung erschwert.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß der nachteilige Effekt einer hoch viskosen flüssigen Phase auf den Ablauf der α - zu β - Si_3N_4 Phasenumwandlung durch eine Erhöhung des Volumenanteils an Sinteradditiv kompensiert werden kann. Mit einer Sinteradditivzugabe von 6 Gew.% Yb_2O_3 und 2 Gew.% Y_2O_3 , die einem Volumenanteil von 2,6 % entspricht, konnte sowohl eine vollständige Verdichtung als auch eine Stabilisierung der α - Si_3N_4 -Phase erzielt werden.

Das Sinterverhalten von Pulvermischungen, die unterschiedliche Anteile an amorphem Si-C-N-Pulver und kristallinem α - Si_3N_4 -Pulver enthalten, wurde bei einer Sinteradditivzusammensetzung von 5 Gew.% Y_2O_3 und 3 Gew.% Al_2O_3 untersucht. Eine Erhöhung des α - Si_3N_4 -Anteiles in der Pulvermischung führt zu einer Herabsetzung der Sintertemperatur.

Der Gewichtsverlust während des Heißpressens beträgt zwischen 11 und 15%. Es zeigte sich, daß ein Anstieg des Gewichtsverlustes mit einem höheren Sauerstoff oder SiO₂-Gehalt der Pulvermischung verbunden ist. In sauerstoffreichen Pulvermischungen entstehen SiO (g) und CO (g), deren Ausgasung und Folgereaktionen zu einer Erhöhung des Gewichtsverlustes führen.

Die hier gesinterten Si₃N₄/SiC-Verbundwerkstoffe weisen ungewöhnlich feine Gefüge auf. Das Gefüge kann in Abhängigkeit des ausgewählten Sinteradditivsystems und dessen Volumenanteils variiert werden. Nach einer Sinterzeit von zwei Stunden bei 1800°C mit den in dieser Arbeit verwendeten Sinteradditivzugaben liegt die mittlere Si₃N₄-Korngröße unter 0,4 µm, während die mittlere SiC-Korngröße kleiner als 0,15 µm ist. So gelingt es, mit einer Sinteradditivzugabe von 5 Gew.% Y₂O₃ und 5 Gew.% SiO₂ ein ausgeprägtes mikro/nano Si₃N₄/SiC Gefüge mit einem Anteil an langgestreckten β-Si₃N₄-Körnern herzustellen. Wird die Zugabe an SiO₂ auf 2 Gew.% verringert, so erhält man ein nano/nano Si₃N₄/SiC Gefüge. In einem mit 6 Gew.% Yb₂O₃ und 2 Gew.% Y₂O₃ gesinterten Si₃N₄/SiC-Nanocomposite konnte zusätzlich die Bildung von β-Si₃N₄-Körnern mit einem Kornstreckungsgrad von 9 festgestellt werden.

Nach vollständiger α- zu β-Si₃N₄ Phasenumwandlung wurde weiterhin gezeigt, daß die Morphologie der β-Si₃N₄-Körner und ihre Teilchendichte im Gefüge sehr stark von der zum Beginn des Flüssigphasensinterns vorliegenden Dichte an β-Si₃N₄-Keimen abhängt.

Das Vorliegen eines Anteils an α-Si₃N₄ in einem vollständig verdichteten Si₃N₄/SiC-Verbundwerkstoff führt zu einer bemerkenswerten Erhöhung der Härte bis zu 22 GPa. Im Vergleich hierzu liegt die Härte der Werkstoffe, die lediglich β-Si₃N₄ enthalten, bei maximal 18 GPa.

Ein Anteil an langgestreckten β-Si₃N₄-Körnern im Gefüge sowie die Teilkristallisation der Korngrenzenphase tragen zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit bei. Die Bruchzähigkeit dieser Werkstoffklasse liegt in der Regel im Bereich von 4,6-5,5 MPa.m^{1/2}.

An einem mit 6 Gew.% Yb₂O₃ und 2 Gew.% Y₂O₃ gesinterten Si₃N₄/SiC-Verbundwerkstoff wurde ein Wert von 6,2 MPa.m^{1/2} ermittelt. Dieses Ergebnis ist auf das Vorliegen von langgestreckten β-Si₃N₄-Körnern im Gefüge sowie auf die Teilkristallisation der Korngrenzenphase zurückzuführen. Der entsprechende Werkstoff zeichnet sich durch eine Stabilisierung der α-Si₃N₄-Phase aus. Auf diese Weise wird eine hohe Härte mit einer hohen Bruchzähigkeit vereint.

Nach vollständiger α - zu β - Si_3N_4 Phasenumwandlung weisen die gesinterten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffe eine Vier-Punkt-Biegefestigkeit im Bereich von 420 MPa auf. Die gefundenen bruchauslösenden Fehler waren Ansammlungen aus SiC-Körnern und Graphit/Kohlenstoff-Teilchen. Der Ursprung der Defekte kann auf das Vorliegen einer Kohlenstoff-Dispersion in dem amorphen Si-C-N Pulver und/oder sauerstoffhaltiger Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Das amorphe Si-C-N-Pulver konnte mit einer Sinteradditivzugabe von 6 Gew.% Yb_2O_3 und 2 Gew.% Y_2O_3 , die einem Volumenanteil von 2,6 % entspricht, vollständig verdichtet werden. Die Verwendung hochschmelzender Oxide als Sinteradditive, ihr geringer Volumenanteil sowie die Teilkristallisation der Korngrenzenphase während des Sinterns lassen eine gute Oxidationsbeständigkeit erwarten.

Aus anwendungstechnischer Sicht eignen sich die neuartigen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanocomposite mit hoher Härte und Bruchzähigkeit für einen Einsatz als Schneidkeramik.