



**Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart**

---

**Nanostrukturiertes flüssigphasengesintertes  
Siliziumcarbid**

Karin Wetzel

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 205  
September 2007

# **Nanostrukturiertes flüssigphasengesintertes Siliziumcarbid**

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Karin Wetzel**

aus Esslingen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger

Mitberichter: Prof. Dr. phil. E. Arzt

Mitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. S. Schmauder

Vorsitzender: Prof. Dr. Ir. E.J. Mittemeijer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2007

Institut für Nichtmetallische und Anorganische Materialien der Universität Stuttgart  
Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart 2007

***Das, wobei unsere Berechnungen versagen, nennen wir***

***Zufall.***

***Albert Einstein (14.03.1879 - 18.04.1955)***

## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich meinen herzlichsten Dank an die aussprechen, die mich begleiten haben.

Herrn **Prof. Dr. Fritz Aldinger** danke ich für das Vertrauen und den Glauben an mich und die Arbeit.

**Prof. Dr. Manfred Rühle** danke ich stellvertretend für das gesamte GKIG; nicht nur für finanzielle Unterstützung, sondern auch für die Chance, in einer interdisziplinären Gruppe mitwirken zu dürfen.

**Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe:** Danke für die Einführung in die Kunst der Elektronenmikroskopie.

**Prof. Dr. Robert Danzer:** Danke für die Diskussionen und die Umsetzung der mechanischen Messungen.

**Prof. Dr. Fumihiko Wakai:** Thanks for measuring and discussing the superplasticity of nanocrystalline silicon carbide.

**Dr. Georg Rixecker:** ein besonderer Dank für die Diskussionen, die Hilfe und die Geduld.

Natürlich auch ein Dankeschön an das gesamte **PML** und alle seine **Mitarbeiter/innen**, von der Sekretärin bis zum Techniker, von den Zimmerkollegen/innen bis zu den Studenten. An alle ein Lob für eine hervorragende Zusammenarbeit und ein angenehmes Arbeitsklima.

Ich danke natürlich auch meinen **Eltern** für die Unterstützung und meinen **Freunden** für die Treue.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
2. Grundlagen	13
2.1 Nanokristalline Keramiken	13
2.1.1 Allgemeines	13
2.1.2 Nichtoxidische Nanokeramiken	14
2.2 Mechanische Eigenschaften	15
2.2.1 Bruchzähigkeit	15
2.2.2 Festigkeit	16
2.2.3 Superplastizität	17
2.3 Herstellungsverfahren und Eigenschaften von nanokristallinem SiC	18
2.3.1 SiC-Werkstoffe	18
2.3.2 Nanokristallines SiC	19
2.3.3 Pulversynthese	20
2.3.4 Herstellung nanokristalliner Gefüge durch Sintern	22
2.3.5 Sinterschmieden	26
2.3.6 Oberflächenchemie	30
3. Experimentelle Durchführung	33
3.1 Pulver	33
3.2 Analytik	33
3.2.1 Sauerstoff- und Stickstoffanalyse	33
3.2.2 Kohlenstoffanalyse	33
3.2.3 Fluoranalyse	34
3.2.4 Simultane Thermische Analyse (STA)	34
3.2.5 Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX)	34

3.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	35
3.3 Teilchen- und Korngröße	35
3.3.1 Teilchengrößenmessung durch Laserbeugung an Teilchen	35
3.3.2 Gefügekorngrößen- und Porenanalyse mittels quantitativer Bildanalyse	35
3.4 Oberflächenanalyse	36
3.4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	36
3.4.2 Zetapotenzial-Messungen	36
3.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	37
3.5 Bildgebende Verfahren und Auswertung	37
3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie	37
3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie	38
3.6 Probenherstellung	38
3.6.1 Eliminierung von SiO <sub>2</sub>	38
3.6.2 Pulveraufbereitung und Grünkörperherstellung	39
3.6.3 Gasdrucksintern	40
3.6.4 Vorsintern und Sinterschmieden	41
3.6.5 Dichtebestimmung nach Archimedes	43
3.7 Mechanische Messungen	44
3.7.1 Härte und K <sub>IC</sub> - Wert	44
3.7.2 Bruchfestigkeit	44
3.7.3 Superplastische Verformung	46
4. Ergebnisse	48
4.1 Pulveraufbereitung und -charakterisierung	48
4.1.1 Ausgangspulver und Elimination von Sauerstoff aus nanokristallinem SiC	48

4.1.2 Oberflächenmodifikation und Passivierung durch Fluorverbindungen	50
4.1.2.1 Mikroskopie	52
4.1.2.2 XPS	56
4.1.2.3 Zetapotenzial	61
4.1.2.4 Thermische Analyse	63
4.1.2.5 Massenspektren	67
4.1.2.6 Attritieren	70
4.1.2.7 Grünkörperherstellung	72
4.2 Hochtemperatur-Verdichten der nanokristallinen Pulver	73
4.2.1 Gasdrucksintern	73
4.2.2 Vorsintern als Vorbereitung zum Sinterschmieden	74
4.2.3 Sinterschmieden	75
4.2.3.1 Einfluss von Druck und Temperatur	75
4.2.3.2 Gefüge	81
4.2.3.3 Einfluss der Sinterzeit	84
4.2.3.4 HF-Einfluss	89
4.2.3.5 EDX-Analysen	92
4.3 Mechanische Eigenschaften	95
4.3.1 Härte und Bruchzähigkeit	95
4.3.2 Bruchfestigkeit	98
4.3.3 Superplastische Verformung	104
5. Diskussion	108
5.1 Pulveraufbereitung	108
5.2 Effekte beim Sinterschmieden	111
5.2.1 Verunreinigungseinflüsse auf die Verdichtung	111

5.2.2 Verformung	113
5.2.3 Sinterzeit	116
5.3 Mechanische Eigenschaften	117
5.3.1 Härte und $K_{Ic}$ -Wert	117
5.3.2 Mechanische Festigkeit	118
5.3.3 Superplastizität	118
6. Zusatzbemerkung und Ausblick	120
6.1 Zusatzbemerkung	120
6.2 Ausblick	121
7. Zusammenfassung	122
8. Summary	126
9. Literatur	131
10. Lebenslauf	140

# Symbolverzeichnis

$\mu$	Chemisches Potenzial
2a	Diagonale eines Härteeindrucks
A	Fläche
a	Kritische Defektgröße
$A_s$	Oberfläche
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Adsorptionsisothermen nach Brunauer, Emmett & Teller)
C	Risslänge
CVS	Chemical Vapor Synthesis
d	Korngröße
D	Diffusionsrate
d	Dichte
DTA	Differenzielle Thermische Analyse
E	Elastizitätsmodul
$E_B$	Bindungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
$E_{kin}$	Kinetische Energie
EkaSiC T	LPS-SiC-Material der Firma ESK mit YAG-Additiven
F	Kraft
f	Dimensionsloser Vorfaktor
F	Last
$G_{KG}$	Korngrenzenenergie
$G_S$	Oberflächenenergie
$G_T$	Totale freie Energie
$G_V$	Volumenenergie
H	Härte
HF	Flusssäure
HIP	Heißisostatisches Pressen
HP	Heißpressen
h $\nu$	Quantenenergie
IEP	Isoelektrischer Punkt

$K_{Ic}$	Bruchzähigkeit
L	Höhe der Probe vor dem Sinterschmieden
$L_0$	Höhe der Probe nach dem Sinterschmieden
LPS	Flüssigphasensintern
m	Masse
$m_G$	Masse vor dem Sintern
$m_{II}$	Masse der lackierten Probe an Luft
$m_{luft}$	Masse der Probe ohne Lack an Luft
$m_{lw}$	Masse der lackierten Probe in Wasser
MS	Massenspektroskopie
$m_s$	Masse nach dem Sintern
MV	Massenverlust
$m_w$	Masse in Wasser
OED	Ortsempfindlicher Detektor
P	Pressdruck
$p/p_0$	relativer Stickstoffpartialdruck
$Q_s$	Sinterkraft
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SiC	Siliziumcarbid
SS	Sinterschmieden
T	Temperatur
t	Dicke
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
th. D.	Theoretische Dichte
$T_{Sinter}$	Sintertemperatur
$V_{ads}$	Menge des adsorbierten Stickstoffes
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
$\gamma_{GB}$	Spezifische Korngrenzenenergie
$\gamma_{lv}$	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Flüssigphase und Gasphase

$\gamma_s$	Spezifische Oberflächenenergie
$\gamma_{sl}$	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Flüssigphase und Festphasen
$\gamma_{ss}$	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Festphasen
$\gamma_{sv}$	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Festphase und Gasphase
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
$\epsilon_r$	Radialverformung
$\epsilon_z$	Verformung in z-Richtung
$\theta$	Dihedralwinkel
$\lambda$	Verhältnis Höhe/Durchmesser (der Pore)
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho_{lack}$	Dichte des Lackes, 1.35 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_m$	gemessene Dichte
$\rho_{rel}$	relative Dichte
$\rho_s$	Dichte der Probe an Luft
$\rho_{th}$	theoretische Dichte
$\rho_w, \rho_{wasser}$	Dichte von Wasser, 0.998 g/cm <sup>3</sup>
$\sigma$	Bruchfestigkeit, Spannung
$\sigma_{max}$	Maximale Bruchfestigkeit
$\Phi$	Austrittsarbeit

# 1. Einleitung

Siliziumcarbid (SiC) ist, soweit bekannt, das vierthärteste Material nach Diamant, Borcarbid und kubischem Bornitrid. Es ist extrem temperaturbeständig und besitzt eine hohe chemische Beständigkeit (sogar gegen Flusssäure).

Im Max-Planck-Institut für Metallforschung wird seit etwa 1993 flüssigphasengesintertes Siliziumcarbid-Keramik (LPS-SiC) intensiv untersucht<sup>1-9,59</sup>. Ein wesentliches Ziel ist hierbei, durch Gefügedesign und Optimierung der Sinterprozesse und -additive die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. So kann z.B. die keramiktypisch niedrige Bruchzähigkeit von SiC durch eine Phasenumwandlung von  $\beta$ -SiC zu  $\alpha$ -SiC, die zu anisotropem Kornwachstum und zur Ausbildung hexagonaler Plättchen im Gefüge führt, um etwa 50 % erhöht werden. Risse breiten sich in solchen Materialien vor allem entlang der Korngrenzen aus<sup>59,9</sup>. Die plättchenförmigen  $\alpha$ -SiC-Körner werden bei der Rissausbreitung umgangen und bewirken dadurch, im Verein mit Rissflankenwechselwirkungen wie elastischen Brücken und mechanischen Verhakungen, eine erhöhte Energiedissipation und im günstigen Fall das Steckenbleiben der Risse. Dies ist nur ein Beispiel dafür, dass Gefügedesign in der Materialwissenschaft und besonders in der Keramik sehr bedeutungsvoll für die Optimierung von Werkstoffen ist. Maßgeschneidert werden dabei neben der Größen- und Formverteilung der Körner vor allem auch die chemische und strukturelle Beschaffenheit der Korngrenzen. All diese Variablen bestimmen, wie im obigen Beispiel beschrieben, das Bruchverhalten keramischer Materialien.

Innere Grenzflächen (Korngrenzen) werden darüber hinaus um so wichtiger, je größer bei einer Verringerung der mittleren Korngröße eines Gefüges ihre Anzahldichte wird. In nanokristallinen Materialien, d. h. bei mittleren Korngrößen deutlich unter 100 nm, ändern sich viele thermische, elektrische, optische und mechanische Materialeigenschaften – bevorzugt solche, deren charakteristische Länge (z.B. die Wechselwirkungsreichweite) im Größenbereich von Körnern oder Grenzflächen liegt. Beispielsweise erhält man transparente polykristalline Materialien, wenn das Licht auf Grund der geringen Größe der Gefügebestandteile nicht mehr an Grenzflächen und Defekten gebeugt wird<sup>21-23</sup>. Für Oxidkeramiken wurde auch gezeigt, dass bei der Verwendung feinerer Pulver die damit verbundene kleinere Defektgröße zu einer drastischen Erhöhung der mechanischen Festigkeit führen kann. Ein weiterer wichtiger Effekt, den man mit ultrafeinen keramischen



Gefügen erreichen kann, ist eine superplastische Verformbarkeit bei hohen Temperaturen. Dabei sind die Körner in der Lage, sich unter Zug- oder Druckbelastungen kollektiv zu bewegen und/oder ihre Form zu ändern, was dazu führt, dass nanokristalline keramische Materialien Dehnungen bis über 100 % mit relativ hoher Dehnrage zulassen können.

Die präparative Umsetzung, also die Herstellung defektarmer ultrafeiner Gefüge, ist insbesondere für die kovalent gebundenen, nichtoxidischen Materialien noch nicht sehr weit fortgeschritten. Dies hat mehrere Gründe. Einer davon ist sicher, dass die notwendigen Ausgangspulver mit typischerweise 20 - 70 nm Teilchengröße erst seit wenigen Jahren überhaupt in größeren Mengen bzw. kommerziell verfügbar sind. Zudem sind kovalente Materialien auf Grund der geringen Selbstdiffusion schwierig zu verdichten. Umso wichtiger ist es letztlich, effektive Methoden zu entwickeln, um solche Materialien auf pulvertechnologischem Weg herzustellen.

Die vorliegende Arbeit zeigt einen Weg auf, wie durch Modifikationen der klassischen pulvermetallurgischen Herstellungsrute für flüssigphasengesintertes SiC vollständig verdichtete Gefüge mit mittleren Korngrößen deutlich unter 100 nm erhalten werden können. Dabei wird neben speziellen Techniken zur Pulverkonditionierung und kolloidchemischen Methoden zur Erzielung einer hohen Grünkörperqualität vor allem Sinterschmieden (Sinter Forging) eingesetzt. Dieses Pulververdichtungsverfahren hat das Potenzial, durch Entkopplung der Verdichtungs- und Kornwachstumskinetik keramische Materialien (einschließlich kovalenter Materialien wie Carbide und Nitride) ohne nennenswertes Kornwachstum zu verdichten.

Die erfolgreiche Materialsynthese bildet die Voraussetzung für die Evaluierung des Eigenschaftspotenzials nanokristalliner Keramiken. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden insbesondere Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen mit dem Vickers-Indenter sowie Untersuchungen zur Bruchfestigkeit und superplastischen Verformung vorgenommen. Dabei zeichnen sich sehr interessante Entwicklungen ab. Die nanokristallinen SiC-Keramiken (< 80 nm) zeigen biaxiale Festigkeiten bis > 1 GPa und superplastische Dehnungen bis > 100 %. Die Messungen der mechanischen Festigkeit und der superplastischen Verformung wurden in Kooperation mit Prof. R. Danzer (Montanuniversität Leoben, Österreich) bzw. Prof. F. Wakai (Tokio Institute of Technology, Japan) durchgeführt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Nanokristalline Keramiken

#### 2.1.1 Allgemeines

Seit den 1980er Jahren hat die Nanotechnologie auch Eingang in die Keramikforschung gefunden. Ein Hauptgrund für das seither immer größer gewordene Interesse an nanokristallinen keramischen Materialien ist, dass gerade bei Keramiken viele Eigenschaften besonders stark vom Gefüge abhängen. Ganz allgemein sind die Eigenschaften von Materialien durch die atomaren Bindungsverhältnisse, die Kristallstruktur und das Gefüge bestimmt. Die grundlegenden Baueinheiten von Gefügen sind Körner, also die kristallinen Bereiche mit weitgehend ungestörtem Atomgitter, die durch Korngrenzen gegeneinander abgegrenzt sind. Bei Korngrößen unterhalb etwa 100 nm befindet sich mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Körner ein immer größerer Anteil der Atome an Korngrenzen, wie in Abb. 2.1 schematisch gezeigt. Dadurch werden besondere Effekte wirksam, die beispielsweise darauf beruhen, dass die Atome an Korngrenzen wegen des dort vorhandenen erhöhten freien Volumens und der nicht genau passenden Bindungslängen und -winkel etwas schwächer gebunden sind als im Volumen. Bei keramischen Werkstoffen können daher durch geschicktes Gefügedesign viele Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die mechanische Festigkeit, Hochtemperaturplastizität, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und optische Transparenz, gesteuert werden.<sup>10</sup> (Tatsächlich sind für die Eigenschaften oft die Gefügedefekte maßgeblich, wie beispielsweise Poren; die Defektgröße korreliert aber in der Regel stark mit der Korngröße).

Dies ist zu unterscheiden von den physikalisch-chemischen Effekten, die auf Grund der Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse im Volumen nanometergroßer Kristallite auftreten können. Sie sind auf noch kleinere Strukturen an der Grenze zu atomaren Clustern beschränkt. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt von Materialien ab einer Clustergröße von einigen 1000 Atomen weitgehend fest, während zur Ausbildung von Halbleitereigenschaften und -effekten mehrere 10000 Atome nötig sein können<sup>6</sup>.

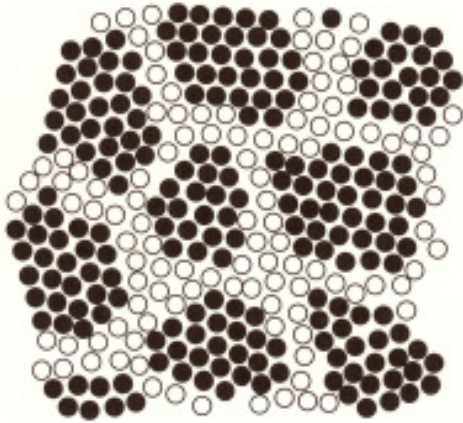


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung eines ultrafeinkörnigen Gefüges: Ein erheblicher Anteil der Atome befindet sich in Grenzflächen (weiß) und ist deshalb schwächer gebunden als die Atome im Inneren eines Kornes (schwarz).<sup>115</sup>

Verallgemeinernd lässt sich jedoch sagen, dass größenabhängige Effekte dann beobachtet werden können, wenn die strukturellen Einheiten eines Materials von der gleichen Dimension sind wie die zu einer bestimmten Eigenschaft gehörende charakteristische Wechselwirkungslänge. Dabei hängen langreichweitige Effekte und kooperative Phänomene mehr von der Korngröße ab als Effekte, die lokal (mit kurzer Reichweite) wirken<sup>10</sup>. Bislang wurden bei nanokristallinen keramischen Materialien (Pulvern und Festkörpern) beispielsweise folgende größenabhängige Änderungen beobachtet:

- Geringere Dichte<sup>21-23</sup>
- Erhöhte Oberflächenenergie<sup>21-23</sup>
- Erhöhte Reaktionsenthalpie<sup>12</sup>
- Geringere Defektdichte im Inneren der Kristallite<sup>10</sup>
- Geringere Defektgröße im Gefüge, dadurch höhere Festigkeit<sup>10</sup>
- Superplastische Verformbarkeit<sup>11</sup>
- Verbesserte katalytische Eigenschaften<sup>12</sup>
- Optische Transparenz in keramischen Stoffen mit nicht-kubischer Symmetrie<sup>13</sup> (wie z.B.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

### 2.1.2 Nichtoxidische Nanokeramiken

Nichtoxidische Keramiken besitzen einen vorrangig kovalenten Bindungscharakter und werden wegen ihrer niedrigen Eigendiffusion im festen Zustand oft mit Hilfe von

Additiven flüssigphasengesintert. Die Sinterhilfsmittel bilden eine gleichmäßig im Gefüge verteilte, flüssige Sekundärphase, die bei der Abkühlung an den Grenzflächen zwischen den Körnern zu einem amorphen oder kristallinen Film erstarrt. Diese Phase werden wir in der vorliegenden Arbeit als Flüssigphase bezeichnen, egal ob sie kristallin oder amorph ist.

Die Flüssigphase stellt typischerweise 5–15 Vol-% des Gefüges dar und bestimmt maßgeblich die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Für die Brucheigenschaften von SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-basierten Keramiken ist zum Beispiel wesentlich, dass sich Risse intergranular statt transgranular ausbreiten. Folgt der Rissverlauf der intergranularen Phase, so können schon geringe Variationen der Additivzugabe ausreichen, um Rissausbreitung und Bruchfestigkeit nachhaltig zu beeinflussen<sup>14,15</sup>.

Die durch die Sekundärphase ausgebildeten Grenzflächenfilme weisen material-spezifische Gleichgewichtsdicken zwischen einem und wenigen Nanometern auf<sup>8</sup>. Ihr Volumenanteil nimmt demzufolge bei einer Vergrößerung der Korngrenzfläche durch Verringerung der Korngröße in den Nanometerbereich zu.

## **2.2 Mechanische Eigenschaften**

Mechanische Eigenschaften der nanokristallinen Keramiken sollen, soweit sie für diese Arbeit wichtig sind, im Folgenden kurz beschrieben werden.

### **2.2.1 Bruchzähigkeit**

Die Bruchzähigkeit,  $K_{Ic}$ , bestimmt nach der Griffith-Theorie<sup>16</sup> die resultierende Festigkeit einer Probe bei Vorhandensein eines kritischen Defektes bestimmter Größe. Die Bruchzähigkeit ist gefügeabhängig und wird unter anderem dadurch bestimmt, ob Risse intergranular oder transgranular verlaufen (Abbildung 2.2). Eine intergranulare Rissausbreitung bewirkt eine Verlängerung des Risspfades und führt zu einem erhöhten Energieverbrauch bei der Rissausbreitung. Beim Übergang zu nanokristallinen Gefügen ist zunächst unklar, ob der Rissausbreitungsmodus (transgranular, intergranular) sich ändert oder nicht. Für extrem feine Gefüge ist aber zu erwarten, dass die Steigerung der Bruchenergie bei intergranularer statt transgranularer Rissausbreitung geringer ausfällt als bei gröberen Gefügen, weil die Verlängerung des Risspfades kleiner ist. Damit ist auch ein niedrigerer  $K_{Ic}$ -Wert zu erwarten.

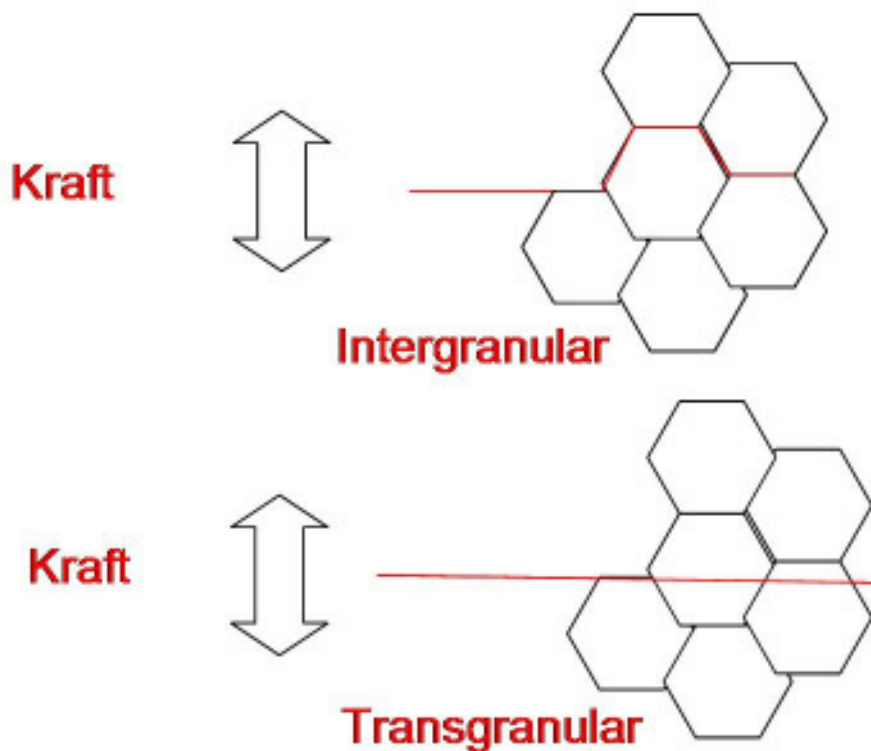


Abb. 2.2: Schematische Darstellung möglicher Rissausbreitungsmodi. Oben: intergranularer Rissverlauf, unten: transgranularer Rissverlauf.

### 2.2.2 Festigkeit

Die Festigkeit  $\sigma$  kann nach Griffith<sup>16</sup> durch folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$\sigma \propto K_{Ic} / \sqrt{a} \quad [1]$$

$a$  : kritische Defektgröße

$K_{Ic}$  : Bruchzähigkeit

Kleinere kritische Defekte führen also zu höheren Festigkeiten. Defekte in pulvertechnologisch hergestellten Materialien sind stark vom Herstellungsverfahren und dem Ausgangspulver beeinflusst. Im Allgemeinen besteht jedoch eine sehr enge Korrelation zwischen der Porengrößenverteilung und der Teilchengrößenverteilung des Ausgangspulvers<sup>21-23</sup>. Geht man von feineren Pulvern aus, so ist zu erwarten, dass die resultierenden Poren kleiner werden und die Bruchfestigkeit dadurch steigt. Zu beachten ist allerdings, dass Oberflächendefekte in gleicher Weise

bruchauslösend wirken können wie die Defekte im Materialinnern. Wenn die Volumendefekte tatsächlich festigkeitsbestimmend sein sollen, dann muss die durch Präparation erzeugte Oberflächenqualität einer spröden Materialprobe mindestens so gut sein, dass Kratzer (z.B. durch das Schleifen) und andere Oberflächenfehler nicht als kritische Defekte wirken.

### 2.2.3 Superplastizität

Superplastizität<sup>17</sup> ist die Eigenschaft eines Materials, sich unter Druck- oder Zugbelastung bei erhöhten Temperaturen um große Beträge verformen zu lassen, ohne dass eine katastrophale Schädigung eintritt. Dabei treten bei ansonsten spröden, keramischen Materialien Verformungsraten in der Größenordnung von  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> und Dehnungen in der Größenordnung von 100 % auf. Eine phänomenologische Beziehung zwischen der superplastischen Verformungsrate  $\dot{\epsilon}$ , der angelegten Spannung  $\sigma$  und der Korngröße  $d$  gibt die folgende Gleichung wieder:

$$\dot{\epsilon} = \sigma^n d^{-P} D \quad [2]$$

n: Spannungsexponent, P: Korngrößenexponent, D: Diffusionsrate.

Für festphasengesinterte SiC-Keramiken konnten solche Verformungen bereits beobachtet werden<sup>110</sup>. Die superplastische Verformbarkeit ist dabei nicht nur von der Korngröße, sondern auch vom Herstellungsweg abhängig: so liegt der „Rekord“ für festphasengesintertes SiC mit Korngrößen um 100 nm bei 170 %<sup>110</sup>, für flüssigphasengesintertes SiC mit ähnlichen Korngrößen dagegen nur bei etwa 50 %<sup>105-117</sup>. Maßgeblich für die superplastische Verformung ist die Fähigkeit feiner Körner, aneinander abzugleiten und dabei kollektiv und kontinuierlich ihre Gestalt und Position zu ändern, was die Schädigung des Gefüges durch Kavitation minimiert. Dazu muss Diffusion aktiviert sein, was bei Temperaturen ca. 20 % unter der Sintertemperatur in hinreichendem Maße gegeben ist. Abbildung 2.3 zeigt schematisch, wie man sich die Rotation und das Abgleiten vorstellen kann. Es hat sich gezeigt, dass verschiedene Materialien eine individuelle Korngrößengrenze für das Auftreten von Superplastizität haben, die von der Grenzflächencharakteristik und den Materietransporteigenschaften abhängt. Für flüssigphasengesintertes SiC,

bei dem der Materietransport nicht durch Festphasendiffusion, sondern durch viskoses Fließen der glasartigen Filme an Korngrenzen stattfindet, war die erreichbare Dehnung, wie schon erwähnt, bisher auf etwa 50 % begrenzt<sup>103-117</sup>.

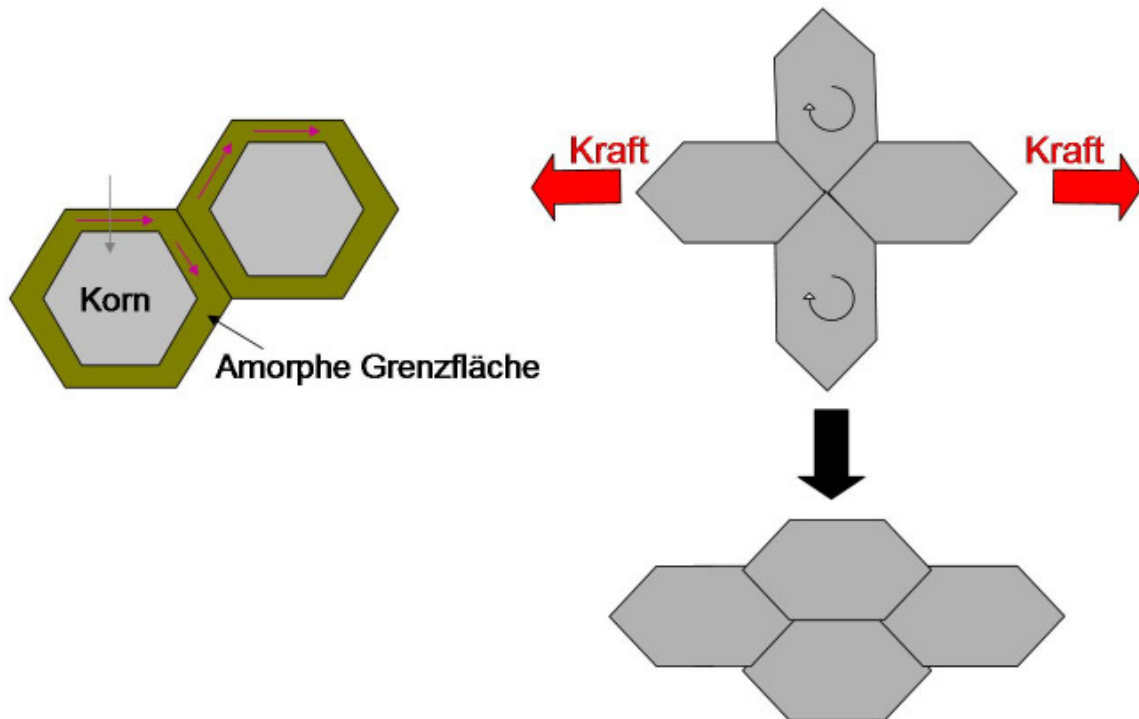


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung der superplastischen Verformung bei hoher Temperatur: kollektives Umorientieren von Körnern und viskoses Fließen der Grenzflächenphase.

## 2.3 Herstellungsverfahren und Eigenschaften von nanokristallinem SiC

### 2.3.1 SiC-Werkstoffe

Siliziumcarbid ist ein vielseitiges und gründlich erforschtes Material, das sowohl in seiner einkristallinen Form (als Hochtemperatur-Halbleitermaterial) als auch in polykristalliner Form (als keramischer Werkstoff) Anwendung findet. Die Literatur über beide Arten von SiC-Werkstoffen ist umfangreich.<sup>55-61</sup> SiC-Strukturkeramik<sup>62</sup> wird z.B. für Schneidwerkzeuge und Brennraumauskleidungen<sup>63</sup> verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften von SiC-Werkstoffen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

<b>Mechanische Eigenschaften</b>	<b>Elektrische/thermische Eigenschaften</b>
Hohe Härte	Elektrische Leitfähigkeit
Gute Temperaturschockbeständigkeit	Piezoresistivität
Hohe mechanische Festigkeit	Hohe thermische Leitfähigkeit
Gute Verschleißfestigkeit	
Chemische Beständigkeit	
Kriechstabilität	
Oxidationsbeständigkeit	
Geringe thermische Ausdehnung	

*Tab. 2.1: Materialeigenschaften von SiC.*

SiC wird außerdem in Verbundwerkstoffen wie Schichtkeramiken<sup>9,64</sup> und faserverstärkten Materialien<sup>66</sup> verwendet, die z.B. als Hitzeschilde für Raumfahrzeuge oder Bremsscheiben für Sportwagen eingesetzt werden. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich aber auf die Herstellung flüssigphasengesinterter, monolithischer SiC-Festkörper mit extrem feinkörnigem Gefüge und das Eigenschaftsspektrum solcher Materialien.

### **2.3.2 Nanokristallines SiC**

Eine Motivation für die Untersuchung extrem feinkörniger LPS-SiC-Gefüge ergibt sich aus der Frage, in welchem Maße die bei Korngrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich beobachtete Plättchenverstärkung durch  $\beta$ - $\alpha$ -Phasenumwandlung<sup>78</sup>, die zu deutlich erhöhten Bruchzähigkeiten führt, auch bei nanoskaligen Gefügen realisiert werden kann.

Verschiedene Arbeitsgruppen haben in neuerer Zeit daran gearbeitet, nanokristalline SiC-Keramiken entweder durch Festphasen- oder Flüssigphasensintern herzustellen. Mit herkömmlichen drucklosen Sinterverfahren wurden dabei immer nur geringe Dichten und/oder Gefüge mit einer Korngröße deutlich über 100 nm erreicht.

Als Sonderfall wurde poröses, nanokristallines SiC auch durch die Thermolyse von Precursor-Polymeren hergestellt<sup>76,77</sup>.



Eine Übersicht über das Verdichten von nichtoxidischen Nano-Keramiken geben Vaßen und Stöver<sup>22</sup>. Versucht wurde bislang die Herstellung von nanokristallinem SiC durch Festphasensintern ohne Additive<sup>79</sup> und mit Zusätzen aus Bor und Kohlenstoff<sup>80</sup> oder Aluminium<sup>81-82</sup>. Es hat sich jedoch gezeigt, dass man durch Flüssigphasensintern deutlich feinere Gefüge erreichen kann<sup>83-84</sup>, weshalb die Forschungsanstrengungen in diesem Bereich wachsen. Kim, Mitomo und Mitarbeiter haben sich ausführlich mit dem Flüssigphasensintern von nanokristallinem SiC beschäftigt und durch uniaxiales Heißpressen<sup>85-86</sup> und unter Variation der Additive<sup>87-88</sup> vollständig verdichtete Gefüge mit einer durchschnittlichen Korngröße von 110 nm erreicht. Ein erfolgreiches Verfahren ist auch das so genannte Two-Step Sintering; dabei wird die Probe erst kurzzeitig auf eine hohe Temperatur (1850 °C) aufgeheizt und anschließend für mehrere Stunden bei einer abgesenkten Temperatur (1550 °C) gehalten. SiC mit 10 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiv konnte so vollständig verdichtet und eine mittlere Korngröße um 50 nm erzielt werden<sup>89,90</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde aber noch eine weitere aussichtsreiche Methode zur Verdichtung von nanokristallinem SiC Pulver angewandt, das Sinterschmieden (Sinter Forging). An den erhaltenen Keramiken, die bei nahezu 100 % der theoretischen Dichte mittlere Korngrößen im Bereich von 55-70 nm aufwiesen, wurden neben Untersuchungen zur superplastischen Verformbarkeit erstmals auch Festigkeitsmessungen durchgeführt.

### 2.3.3 Pulversynthese

Für die klassische pulvermetallurgische Herstellungsrout<sup>18</sup> werden sinteraktive Ausgangspulver mit ausreichend geringer Korngröße benötigt. Ein modernes Herstellungsverfahren für hochreine, nanokristalline Pulver ist das CVS-Verfahren (Chemical Vapor Synthesis)<sup>19,20</sup>. Zur Herstellung von SiC werden beispielsweise die gasförmigen Edukte SiH<sub>4</sub> bzw. SiCl<sub>4</sub> mit Kohlenwasserstoffen wie CH<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht, wobei die Anregungsenergie mit einem Laser oder einem induktiv gekoppelten Plasma eingebracht wird. Die Schwierigkeit bei der Herstellung liegt im Justieren der vielen Reaktionsparameter, für SiC insbesondere in der Einstellung des exakten Verhältnisses von Si : C im Reaktionsprodukt. Ein Überschuss an Kohlenstoff lagert sich in Form von freiem Kohlenstoff in den Pulvern ab, und ein

Überschuss an Silizium führt zur Ausbildung einer Oxidschicht an der Oberfläche der Pulver.

Die Handhabung nanokristalliner Pulver erweist sich als wesentlich schwieriger als diejenige von  $\mu\text{m}$ -Pulvern, sodass die meisten Prozessschritte für die Verarbeitung von Nanopulvern nicht einfach übernommen werden können. So besitzen nanokristalline Pulver z.B. wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche eine sehr geringe Schüttdichte. Nanopulver sind außerdem sehr reaktiv (zum Beispiel in Bezug auf Oxidation und Hydrolyse), tendieren zum Agglomerieren und haben eine hohe Sinteraktivität, die schon bei der Herstellung der Pulver zur Ausbildung von Sinterhalsen zwischen den Teilchen führen kann. Die Reaktivität gegenüber Sauerstoff ist vor allem bei Nichtoxiden ein Problem. Einen Überblick über die Problematik des Sinterns von Nanopulvern zu nanokristallinen Gefügen gibt Vaßen<sup>21</sup>, der auch den Reinheitsgrad der Pulver als eine Optimierungsgröße beschreibt<sup>22,23</sup> und insbesondere nachweist, dass durch das Waschen von SiC-Pulvern mit HF eine höhere Sinterdichte erreicht werden kann. Das in diesen Arbeiten durch Heißisostatisches Pressen (HIP) erreichte Optimum liegt bei 97 % der theoretischen Dichte und einer mittleren Korngröße von 70 nm.

Tabelle 2.2 fasst die wünschenswerten Charakteristika nanokristalliner Pulver für pulvertechnologische Herstellungsverfahren zusammen.

<b>Pulvereigenschaften</b>	<b>Effekt</b>
Geringe Korngröße	Niedrigere Sintertemperatur und Sinterzeit
Enge Korngrößenverteilung	Kein abnormales Kornwachstum, homogenes Gefüge
Keine bzw. nur weiche Agglomerate	Hohe Grün- und Sinterdichte, geringes Kornwachstum
Regelmäßige Teilchenform	Leichtes Umordnen der einzelnen Pulverteilchen, hohe Gründichte
Hoher Reinheitsgrad und/oder homogene Additivverteilung	Kein abnormales Kornwachstum, homogenes Gefüge

*Tab. 2.2: Pulverbeschaffenheit und die Auswirkungen auf die Verdichtung nanokristalliner Gefüge, nach<sup>21-23</sup>.*

### 2.3.4 Herstellung nanokristalliner Gefüge durch Sintern

Die kürzeren Diffusionswege und die höhere Oberflächenenergie nanokristalliner Pulver führen zu einer größeren Sinteraktivität, was die Möglichkeit eröffnet, Materialien bei deutlich niedrigeren Temperaturen verdichten zu können. Dadurch sind völlig neue Materialkompositionen und Verbundwerkstoffe möglich. Die kurzen Diffusionswege sind auch mitverantwortlich für die superplastische Verformbarkeit nanokristalliner Keramiken bei mäßig hohen Temperaturen.

Sintermodelle gehen üblicherweise von einer reziproken Abhängigkeit zwischen der Verdichtungsrate  $dp/dt$  und dem Korndurchmesser  $d$  in der Form  $dp/dt = (1/d)^n \text{ aus}^{24}$ . Der Exponent  $n$  hat je nach Diffusionsart (Gitterdiffusion oder Korngrenzendiffusion) den Wert 3 oder 4. Ändert sich also die Anfangskorngröße um den Faktor 2, so schlägt sich dies in einer um eine Zehnerpotenz beschleunigten Sinterkinetik nieder. Feine Pulver lassen sich also prinzipiell schneller und bei moderateren Bedingungen verdichten. Auf der anderen Seite ist eine hohe Verdichtungsrate auch mit einem starken Kornwachstum gekoppelt. Die besondere Herausforderung im Bereich nanokristalliner Feststoffe ist es, ein Gefüge mit 100 % der theoretischen Dichte herzustellen und gleichzeitig eine mittlere Korngröße von weniger als 100 nm zu erhalten. Kornwachstum und Verdichtung müssen also voneinander separiert werden. Für Oxide wie  $\text{ZrO}_2$  wurde dies bereits in den 1990er Jahren durch druckunterstützte und Niedertemperatur-Sinterverfahren in Kombination mit homogenen Grünkörpern realisiert<sup>23,28</sup>; entsprechende Erfolge bei dem nichtoxidischen Material SiC sind dagegen neuesten Datums<sup>89,90</sup>. Hinderlich für ein feines Gefüge sind vor allem harte, den Formgebungsprozess überdauernde Agglomerate, die zu Poren führen, die wesentlich größer als die durchschnittliche Korngröße sein können. Um solche Porensysteme zu eliminieren, benötigt man extrem lange Haltezeiten und hohe Sintertemperaturen; beide Bedingungen führen aber in Kombination zu Kornwachstum. Eine separate Kontrolle des Sinterns und des Kornwachstums kann dem gegenüber entweder durch längere Haltezeiten bei niedrigeren Temperaturen (ratenkontrolliertes Sintern)<sup>23</sup> oder durch hohe Temperaturen und extrem kurze Haltezeiten (z.B. durch Pulsed Electric Current Sintering, PECS<sup>81</sup>) realisiert werden. Da die zur Verdichtung notwendige Gitter- und Korngrenzendiffusion eine größere Aktivierungsenergie besitzen als die Oberflächendiffusion, sind kurze Sinterzeiten bei hohen Temperaturen gegenüber langem Sintern bei niedrigeren Temperaturen vorzuziehen.

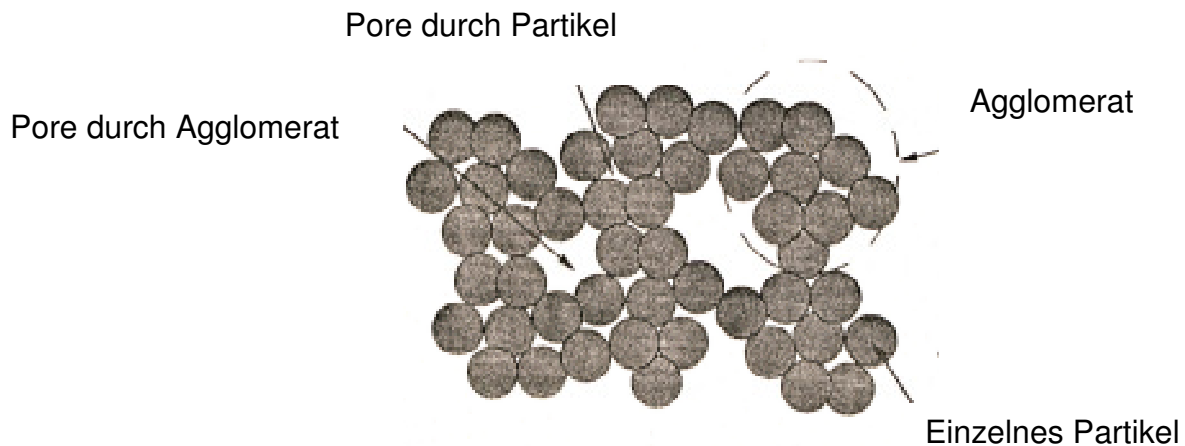


Abb.2.4: Schematische Darstellung zur Bildung großer Poren durch Agglomeration.<sup>25</sup>

SiC besitzt, wie andere nichtoxidische Materialien mit stark kovalenten Bindungsanteilen, eine sehr geringe Selbstdiffusion, was das Sintern ohne Additive nahezu unmöglich macht<sup>28</sup>. Der Aggregatzustand von SiC ist bis zu einer Temperatur von 2400 °C fest, oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich in Graphit und eine kohlenstoffreiche Siliziumschmelze; es gibt also keine eigentliche Schmelzphase.

Um bei kovalenten Materialien Diffusionsvorgänge zu aktivieren bzw. einen Massentransport zu ermöglichen, lassen sich Sinteradditive einsetzen. Für SiC gibt es dafür grundsätzlich zwei Möglichkeiten: zum einen die Verdichtung durch Festphasensintern unter Zugabe von Bor und Kohlenstoff<sup>4,27</sup>, und zum anderen das Flüssigphasensintern mit oxidischen und oxynitridischen Additiven<sup>1-9,26, 28, 64, 67, 65,118</sup>.

Beim Festphasensintern dient der Kohlenstoff als Reduktionsmittel für die auf der Oberfläche des SiC-Pulvers befindliche SiO<sub>2</sub>-Schicht<sup>101</sup>. Dabei entstehen SiC, SiO(g), CO und CO<sub>2</sub><sup>119</sup>. Diese Reaktion bewirkt eine „Säuberung“ der SiC-Oberfläche und erhöht die Oberflächenenergie der Pulverteilchen. Die freigelegte Oberfläche kann nun mit dem Bor weiterreagieren, wobei Bor in das SiC eindiffundiert und dort die Fehlstellenkonzentration erhöht. Eine erhöhte Fehlstellenkonzentration kann zu erhöhter Diffusivität führen. Die zum Festphasensintern mit B- und C-Additiven benötigten Temperaturen liegen zwischen 2000 und 2200 °C. Erreichte Festigkeiten von bis zu 400 MPa bei Temperaturen bis zu 1400 °C und eine gute Korrosionsbeständigkeit sind die Vorteile dieses Verfahrens. Nachteile sind ein vergleichsweise grobes Gefüge und bei inhomogener Verteilung von Bor Riesenkornwachstum an Boreichen Stellen.

Will man, wie in der vorliegenden Arbeit, ein feinkörniges oder nanokristallines Gefüge erzeugen, so ist das Flüssigphasensintern dem Festphasensintern vorzuziehen, da das Gefüge besser kontrollierbar und das Kornwachstum wesentlich geringer ist.

Klassische Additive zum Flüssigphasensintern von Siliziumcarbid sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , die zusammen mit dem auf der Oberfläche des SiC befindlichen  $\text{SiO}_2$  ab ca.  $1350^\circ\text{C}$  eine Schmelze bilden<sup>76</sup> (niedrigst schmelzendes Eutektikum im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). Um ein ausreichendes Volumen an Schmelzphase und eine genügend niedrige Viskosität der Schmelze zu erhalten, muss die Sinter Temperatur jedoch wesentlich höher gewählt werden (typischerweise zwischen  $1900$  und  $2000^\circ\text{C}$  für „mikrokristalline“ Ausgangspulver mit etwa  $0.5\ \mu\text{m}$  Korndurchmesser).

Damit sind die Sinter Temperaturen deutlich niedriger als die beim Festphasensintern. Üblicherweise werden Additivmengen von ca. 5–15 Vol-% verwendet. Bei wesentlich höherem Volumenanteil der Schmelzphase ( $> 20\%$ ) wäre zwar ein Dichtsintern bei deutlich niedrigeren Temperaturen, allein durch Teilchenumordnung möglich<sup>40</sup>, allerdings unter teilweisem Verlust der Formstabilität des Grünkörpers. Voraussetzung für das Flüssigphasensintern ist, neben einer vollständigen Benetzung der Pulverteilchen durch die Schmelze, dass das zu sinternde Material in der Flüssigphase löslich ist, damit ein Materialtransport stattfinden kann (Lösungs-Wiederausscheidungs-Sintern)<sup>29,30</sup>. Der Anteil von Aluminiumoxid und Yttriumoxid am Additiv kann durch die Einwaage definiert werden, der Anteil an Siliziumdioxid ist hingegen nur aus dem Sauerstoffgehalt des SiC-Pulvers abschätzbar. Alternativ zu den beiden Einzeloxiden wird in der vorliegenden Arbeit auch die Verbindung  $\text{Al}_3\text{Y}_5\text{O}_{12}$  (Yttrium-Aluminium-Granat, YAG) als Sinteradditiv verwendet, die zu einer Schmelzphase mit ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Sinter Eigenschaften führt wie die Oxidmischung. Ein einkomponentiges Additiv verspricht eine bessere Homogenisierung des Pulvergemisches aus SiC und Additiv. Das Flüssigphasensintern von SiC erfolgt unter Argon- oder bevorzugt unter Stickstoffatmosphäre. Stickstoff besitzt eine Löslichkeit in Schmelzphasen des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und bildet mit ihnen bei der Erstarrung Oxynitridgläser. Dies verringert den Binnendruck in geschlossenen Poren und wirkt sich dadurch positiv auf die Sinterkinetik aus.

Ein Festphasensintern der SiC-Körner nach Abschluss des Lösungs-Wiederausscheidungssinterns (sogenanntes Skelettsintern oder III. Stadium des

Flüssigphasensinterns<sup>24</sup>) wird in der Literatur und auch in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet.

Es wurde argumentiert<sup>23-25</sup>, dass starkes Kornwachstum erst dann einsetzt, wenn beim Sintern die Porengeometrie von offener zu geschlossener Porosität umschlägt (entsprechendes gilt beim Flüssigphasensintern für die Topologie der Schmelzphase). Durch diese Geometrieänderung (Abbildung 2.5), die den Beginn des späten Sinterstadiums markiert, erhöht sich die Mobilität der Korngrenzen<sup>28</sup>.

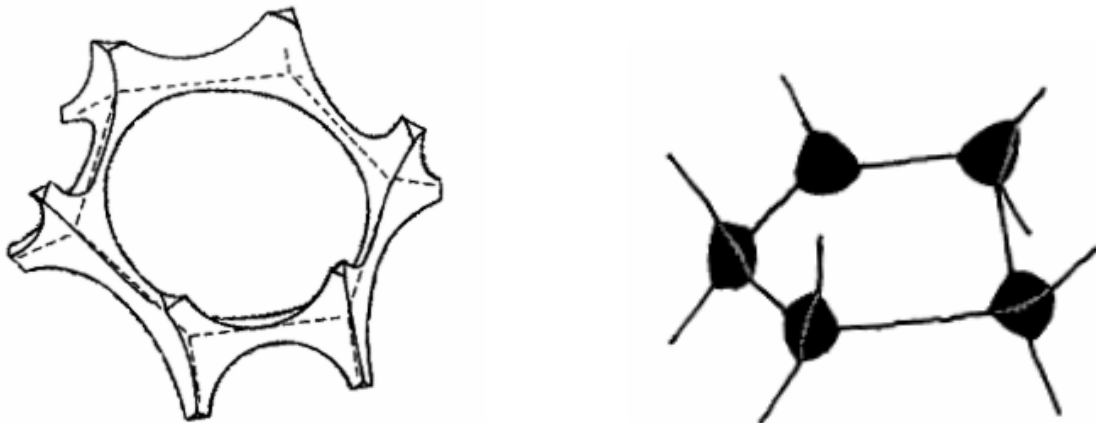


Abb. 2.5: Porengeometrie beim Sintern im mittleren Stadium (links) und späten Stadium (rechts).<sup>28</sup>

Das Spätstadium des Sinterns ist deshalb die kritischste Phase, wenn ultrafeine Gefüge erzeugt werden sollen. Die Tatsache, dass im Spätstadium die letzten 5 % der Verdichtung ablaufen, macht es extrem schwierig, ultrafeine Gefüge mit einer relativen Dichte über 95 % zu erhalten. Eine Lösung kann darin bestehen, das Spätstadium so kurz wie möglich zu halten oder die treibende Kraft für das Kornwachstum (also die Temperatur) zu verringern.

Ein von außen angelegter Druck erhöht die Triebkraft für die Verdichtung und trägt deshalb zu einer Beschleunigung der Sinterkinetik bei. Dabei wird insbesondere die Dauer des kritischen letzten Sinterstadiums minimiert<sup>31</sup>.

Der äußere Druck kann auf verschiedene Weise aufgebracht werden, und zwar grundsätzlich als Gasdruck oder durch mechanische Krafteinwirkung.

Im ersten Fall, also beim sogenannten Heißisostatischen Pressen (HIP), wird ein Druck über ein komprimiertes Gas als Medium an die Probe angelegt; diese kann entweder ein Pulver, ein Grünkörper oder ein aus Stabilitätsgründen vorgesinterter

Körper mit einer relativen Dichte von z.B. 70 % sein. Die Probe muss von einem gasdichten, temperaturfesten, verformbaren Container umschlossen sein<sup>32</sup>; ein Sonderfall ist das containerlose Nachverdichten von Sinterkörpern, die bereits eine geschlossene Porosität aufweisen (relative Dichte ab ca. 92 %). Der Gasdruck wirkt in jedem Fall von allen Seiten gleichmäßig, weshalb eine isotrope Gesamtschrumpfung in der Probe beobachtet wird.

Beim Heißpressen<sup>32</sup> (HP) wird eine uniaxiale Kraft mittels einer Pressvorrichtung auf eine Probe aufgebracht, die in den meisten Fällen ein Pulver ist, aber auch ein Grünkörper von der Größe der Pressmatrize sein kann. Die Probe ist beim Pressen durch die Matrizenwand lateral begrenzt und kann sich daher nur in axialer Richtung verformen. Das Heißpressen ist eine effektive Methode, um schwer zu sinternde Substanzen wie Nitride und Carbide zu verdichten. SiC-Pulver lassen sich z.B. durch Heißpressen bei Temperaturen von 1850 bis 2000 °C und Drücken von 40 MPa, je nach Sinteradditiv (Fest- und Flüssigphasenadditive), vollständig verdichten. Allerdings findet dabei in erheblichem Maß Kornwachstum statt, wenn nanokristalline Ausgangspulver verwendet werden. Zur Herstellung von Gefügen mit Korngrößen unterhalb 100 nm ist diese Methode deshalb ungeeignet.

### **2.3.5 Sinterschmieden**

Unter Sinterschmieden (SS) wird ein uniaxialer Heißpressprozess ohne die laterale Begrenzung durch eine Pressmatrize verstanden<sup>33</sup>. In der Praxis wird üblicherweise die gleiche Apparatur wie beim Heißpressen mit dazugehörigem Presswerkzeug verwendet, jedoch ist die Grundfläche des Presslings deutlich kleiner als die Fläche des Pressstempels (Abb. 2.6). Beschrieben wurde dieses Verfahren bislang zur Verdichtung feinkörniger Oxidkeramiken wie Zirkoniumoxid<sup>34-37</sup>. Meist wird dabei von einem zur Erhöhung der Festigkeit angesinterten Grünkörper ausgegangen. Wichtig ist, dass die Probe planparallel ist, um eine homogene Krafteinleitung zu garantieren. Die Abwesenheit der lateralen Begrenzung durch die Tiegelwand ermöglicht es der Probe, sich beim Pressen seitlich zu verformen<sup>38</sup>. Bei der Verformung entstehen Scherkräfte, die vor allem eine schnelle und effektive Reduzierung des Anteiles an großen Poren bewirken<sup>39</sup>. Die dann noch vorhandenen kleinen Poren werden durch Diffusionsprozesse bei relativ niedrigen Temperaturen und geringen Haltezeiten eliminiert<sup>40</sup>.

Vergleicht man die axialen und radialen Komponenten ( $\epsilon_z$  und  $\epsilon_r$ ) der Verformung einer als zylindrisch angenommenen Probe bei den verschiedenen Verdichtungsverfahren, so erhält man beim drucklosen Sintern und beim Heißisostatischen Pressen eine isotrope Schrumpfung in allen Richtungen,  $\epsilon_z = \epsilon_r < 0$  (Abb. 2.7). Beim Heißpressen ist die radiale Komponente  $\epsilon_r = 0$ , und die Schrumpfung ergibt sich allein aus der Verformung in z-Richtung,  $\epsilon_z$ .

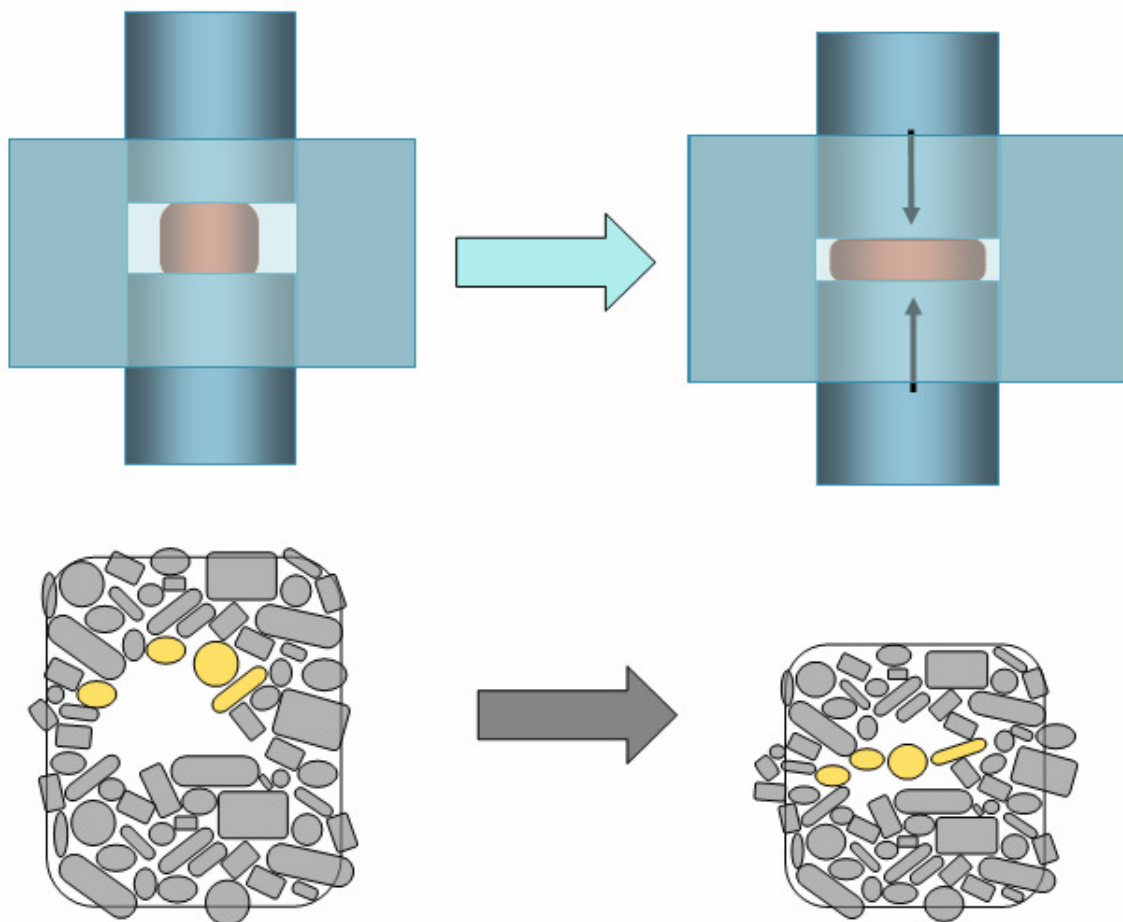


Abb. 2.6 : Schematische Darstellung des Sinterschmiedeprozesses und der Porenverformung durch Kornumlagerungsprozesse.

Beim Sinterschmieden gibt es keinen einfachen Zusammenhang zwischen  $\epsilon_z$  und  $\epsilon_r$ . Beide Verformungskomponenten sind druck-, temperatur-, zeit- und materialabhängig, und insbesondere  $\epsilon_r$  kann bei simultan ablaufender Verdichtung und Verformung positive oder negative Werte annehmen. Nach Raj<sup>41,42</sup> können  $\epsilon_z$  und  $\epsilon_r$  zerlegt werden in einen Anteil volumetrischer Verdichtung,  $\epsilon_v$ , und einen Anteil



der Kriechdeformation,  $\epsilon_c$ , die ohne Volumenveränderung abläuft. Für zylindrische Geometrie gilt<sup>39</sup>:

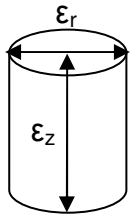
$$\epsilon_c = |\epsilon_z - (\epsilon_v/3)| = 2/3 |\epsilon_z - \epsilon_r| \quad [3].$$

Beim drucklosen Sintern und beim Heißisostatischen Pressen gilt  $\epsilon_z = \epsilon_r$ , und es gibt folglich keine Kriechdeformation ( $\epsilon_c = 0$ ). Beim Heißpressen ist  $\epsilon_r = 0$ , und die Kriechdeformation ist damit linear von der Volumendeformation abhängig:

$$-\epsilon_v = |\epsilon_z| = 2/3\epsilon_c. \quad [4]$$

Beim Sinterschmieden erhöht sich mit steigendem Druck der Anteil der Kriechdeformation; die dabei auftretende makroskopische Deformation beruht in erster Linie auf einem Plattdrücken großer Poren. Das Material muss hierfür ein genügendes Maß an Hochtemperaturplastizität besitzen. Die plastische Verformbarkeit bei hohen Temperaturen ist zum einen druck- und temperaturabhängig und zum anderen eine Funktion der Korngröße und der Korngrößenverteilung. Sie steigt bei Korngrößen unter 1  $\mu\text{m}$  deutlich an, weil die Körner dann durch Korngrenzgleiten bzw. viskoses Fließen leichter ihre Lage ändern können. Bei nanokristallinen Materialien wird schließlich superplastische Verformbarkeit erreicht<sup>37</sup>. Die plastische Verformbarkeit bestimmt letztlich auch das beim Sinterschmieden erreichte  $\epsilon_z/\epsilon_r$ -Verhältnis sowie das maximale Verhältnis von  $\epsilon_c/\epsilon_v$ , ab dem eine Kriechschädigung der Probe eintritt. Dieser Zusammenhang ist ein Grund dafür, dass das Sinterschmieden zu einem bevorzugten Verfahren für die Verdichtung von oxidischen Nanopulvern geworden ist. In der Literatur findet man Daten über die erfolgreiche Herstellung von ultrafeinkörnigen Oxiden<sup>35-42</sup> wie z.B.  $\text{ZrO}_2$ <sup>35-37</sup> durch Sinterschmieden. Alle grundlegenden Untersuchungen beziehen sich dabei auf Festphasen-Sintervorgänge. Einige Berichte über das Sinterschmieden nichtoxidischer Systeme in Anwesenheit einer flüssigen Phase existieren in der Literatur, so z.B. von Kondo<sup>43</sup> et al. für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und für (poröse)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC-Nanokomposite<sup>44-47</sup>, doch fehlt bisher eine genauere Untersuchung der dabei wirkenden Mechanismen. Anzunehmen ist z.B. eine ausgeprägte Abhängigkeit der Verformungsrate von der Viskosität der flüssigen Phase.

Budiansky et al.<sup>48</sup> beschreiben ein Kontinuumsmodell, das die Porenelimination unter axialem Druck für Proben mit lateraler Begrenzung (Heißpressen) und ohne laterale Begrenzung (Sinterschmieden) in Abhängigkeit von der Porenform (Ellipsoide) wiedergibt. Sie unterscheiden dabei zwischen Materialien mit Newtonscher und nichtlinearer Viskosität; im ersten Fall wird ein analytischer Ausdruck zur Beschreibung des Zusammenhangs von Druck und Porenform angegeben.



*Abb. 2.7: Nomenklatur der Dehnungskomponenten beim Sinterschmieden zylindrischer Proben.*

In der Übertragung des Kontinuumsmodelles<sup>48</sup> auf das Sintergefüge werden große Poren durch Umlagerung der sie umgebenden Teilchen solange abgeplattet, bis sie sich schließen. Im realen Fall ist die durch das Schließen der großen Poren erzielbare relative Dichte auf 93–96 % beschränkt. Für eine wirksame Verformung/Schließen von Poren gilt, bedingt durch den zu Grunde liegenden Mechanismus der Teilchenumlagerung, ein unteres Limit bezüglich der Porengröße<sup>23</sup> Eine Elimination von Poren, die kleiner sind als die Teilchen, ist auf diese Weise nicht möglich. Die weitere Verdichtung muss deshalb über Diffusionsprozesse erreicht werden. Wichtig hierfür ist die Sinterkraft  $Q_s$  (Venkatachari und Raj<sup>49</sup>), die von der Porenform, vom Porenradius (d. h. von der Krümmung der inneren Oberflächen) und vom Dihedralwinkel (d. h. vom Kräftegleichgewicht an einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden Teilchen und der Flüssigphase) abhängig ist.  $Q_s$  steigt reziprok zum abnehmenden Porenradius an und ist deswegen für die fein verteilte Restporosität, die nach der Eliminierung der großen Poren zurückbleibt, besonders hoch.

Winnubst und Boutz<sup>41</sup> gehen für die Beschreibung der Defekteliminierung im Spätstadium des Sinterns von einer Pore aus, die von drei bis vier Teilchen umgeben ist und einen Querschnitt hat, der kleiner oder gleich der Korngröße ist. Solche Poren

beeinflussen die mechanische Festigkeit kaum und können nicht durch externen Druck eliminiert werden, da sie zu klein sind, um durch Platzwechselforgänge aufgefüllt zu werden. Die deformationsunterstützte Poreneliminierung kann also nicht mehr wirken. Von außen wirkende Kräfte können zwar die Probe makroskopisch noch weiter verformen, aber es werden keine inneren Hohlräume mehr aufgefüllt<sup>41</sup>. Beim Flüssigphasensintern können die verbleibenden Hohlräume allerdings noch durch Eindringen der Flüssigphase aufgefüllt werden, wenn hierfür genügend Schmelze zur Verfügung steht<sup>29</sup>. Eine weitere wichtige Einflussgröße für die Verdichtungskinetik ist der Poreninnendruck  $p_i$ , der entsteht, wenn Gas in der sich schließenden Pore eingeschlossen wird. Das Gas übt einen hydrostatischen Druck aus, der dem äußeren Druck entgegenwirkt und die Porenelimination behindert<sup>41</sup>.

Boutz et al.<sup>50,51</sup> geben für Aluminiumoxidkeramik mit der Ausgangsteilchengröße 100 nm als Beispiel für die Effektivität der Verdichtung durch Sinterschmieden die folgenden Ergebnisse an: 92 % relative Dichte durch druckloses Sintern für 900 min bei 1500°C gegenüber 94 % durch Sinterschmieden unter einem Druck von 1 GPa für 30 min bei 1320°C. Die anschließende Gefügeanalyse zeigt außerdem, dass die Korngrößenverteilung bei der drucklos gesinterten Probe wesentlich größer ist als nach dem Sinterschmieden.

Verdichtung und Kornwachstum können durch die gesteigerte Kinetik der Porenelimination beim Sinterschmieden voneinander entkoppelt werden. Es ist jedoch einzuräumen, dass beim Sinterschmieden auch zusätzliche Beiträge zum Kornwachstum wirksam werden können, die Ihre Ursache in der plastischen Verformung haben (dynamisches Kornwachstum)<sup>52,53</sup>.

Der Sinterschmiedeprozess muss in jedem Fall für jedes Material individuell abgestimmt und optimiert werden<sup>54</sup>.

### **2.3.6 Oberflächenchemie**

Da bei den nanokristallinen Materialien die erhöhte Reaktivität der freien Oberflächen eine große Rolle spielt, soll hier ein Überblick über das Oxidationsverhalten von reinem SiC gegeben werden.

Die Oberfläche von SiC oxidiert in sauerstoffreicher Atmosphäre<sup>71</sup>; dass es sich bei den Reaktionsprodukten aber nicht nur um reines SiO<sub>2</sub>, sondern zusätzlich um Oxy-

carbide handelt, wurde erst an SiC-Einkristallen für die Halbleitertechnik ausführlich untersucht<sup>67,68</sup>. Önneby und Pantano<sup>69</sup> vergleichen dabei zusätzlich das Oxidationsverhalten von amorphem und kristallinem SiC. Sie beschreiben neben SiO<sub>2</sub> verschiedene amorphe Verbindungen der Gruppe SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Die metastabilen Spezies [SiO<sub>3</sub>C] [SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>] und [SiOC<sub>3</sub>] treten unterhalb einer SiO<sub>2</sub>-Deckschicht auf. Deren Nachweis und die Bestimmung ihrer Zusammensetzung sind schwierig, da die kohlenstoffhaltige Grenzschicht nur wenige nm dick ist; die Dicke der Schicht und das Verhältnis x:y sind stark von der Kristallstruktur ( $\alpha$ -/ $\beta$ -SiC), der Terminierung des SiC durch Si oder C und den Oxidationsbedingungen (Atmosphäre/Zeit) abhängig<sup>70,71</sup>. Zum Beispiel wurde beobachtet, dass die Oxycarbidschicht bei kristallinem und die reine Oxidschicht bei amorphem SiC dicker sind. Der Einfluss der Atmosphäre äußerte sich dadurch, dass nach dem Auslagern von SiC in Vakuum reines Oxycarbid und kein SiO<sub>2</sub> vorlag. An Luft stellte sich ein Verhältnis von SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> zu SiO<sub>2</sub> von etwa 3:1 für die kristalline Probe und 0,2:1 für amorphes SiC ein. In jedem Fall wurde mehrfach beobachtet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich Oxycarbide neben der SiO<sub>2</sub>-Schicht ausbilden, wesentlich höher ist, als nur reines SiO<sub>2</sub>. Unter speziellen Bedingungen wurde sogar eine reine graphitähnliche Kohlenstoffschicht beobachtet; daraufhin wurde ein Vierschichtmodell zur Oberflächenoxidation von SiC entwickelt<sup>75</sup>. In Unkenntnis dieser Verhältnisse, die von der Oxidation des reinen Si abweichen, ist in der älteren Literatur lediglich von Si-„Suboxiden“ an der SiC-Oberfläche die Rede. Hornetz<sup>72</sup> untersuchte die Oxidation von SiC-Einkristallen in Abhängigkeit der Kristallographischen Orientierung, insbesondere an Si-(001) und C-(001) Grenzschichten. Er beobachtete eine geringere Oxidation der Si-Grenzfläche, wobei die genaue Zusammensetzung unbestimmt blieb. Die C-Grenzfläche zeigte oberhalb von 1300 K, der Temperatur, bei der Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>2</sub> instabil wird, eine deutliche Graphitschicht. Eine Skizze des Schichtaufbaues der oxidierten SiC-Oberfläche ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt des SiC-Pulvers ist für die Herstellung von flüssigphasengesintertem SiC sehr wichtig, weil SiO<sub>2</sub> zusammen mit den Additiven niedrigschmelzende Eutektika bildet<sup>73</sup>. Der optimale Gehalt an SiO<sub>2</sub> liegt dabei bei maximal zwei Masseprozent; bei höheren Gehalten entstehen Probleme durch die Zersetzungsreaktion des SiO<sub>2</sub> mit SiC bei höheren Temperaturen. Die dabei entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte SiO und CO wirken der Verdichtung entgegen. Während SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 1–2 Masse-% für  $\mu$ m-Pulver dem Standard

entsprechen, ist der Sauerstoffgehalt nanoskaliger Pulver durch die größere Oberfläche in der Regel wesentlich höher. Wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, müssen die Nano-Pulver vor dem Sintern speziell behandelt werden, um die Oxidschicht zu entfernen. Da sich  $\text{SiO}_2$  in HF sehr gut löst und andererseits reines SiC relativ resistent gegen diese Säure ist<sup>74</sup>, bietet sich eine Vorbehandlung mit HF an. Es gibt allerdings keine Untersuchungen darüber, wie sich die oben erwähnten Oxycarbide gegenüber HF verhalten.

Der allgemeine Einfluss von Flusssäure auf SiC-Einkristalloberflächen wurde von Socha und Väyrynen<sup>75</sup> untersucht. Dabei fiel auf, dass sich nach der Behandlung mit HF eine als „teflon-like“ bezeichnete Polymerschicht auf dem SiC ausbildete, dass also  $\text{CF}_x$ -Gruppen auftraten.

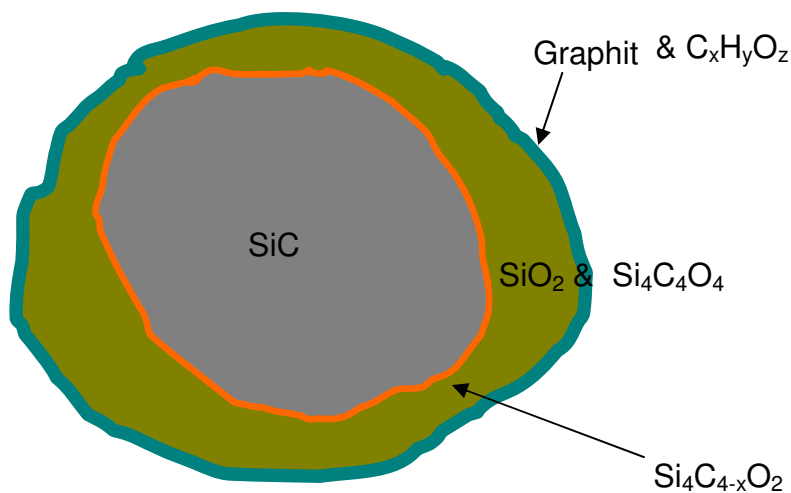


Abb. 2.8: Schematischer Schichtaufbau eines SiC-Pulverteilchens nach Hornetz<sup>72</sup>.

## 3. Experimentelle Durchführung

### 3.1 Pulver

Für diese Arbeit wurden kommerziell erhältliche Pulver verwendet, und zwar:

- nanokristallines  $\beta$ -SiC mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 nm (Nanoamor, Los Alamos/USA)
- $\beta$ -SiC mit einer mittleren Teilchengröße von 2  $\mu\text{m}$  (H.C.Starck, Goslar)
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 nm (Degussa, Hanau)
- $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit Teilchengrößen von 20 – 70 nm (Auer Remy, Hamburg)
- $\text{Al}_3\text{Y}_5\text{O}_{12}$  (Yttrium-Aluminium-Granat, YAG) (Nanoamor und Infermat), mittlerer Teilchendurchmesser von 70 nm

Die Oxidpulver wurden als Sinteradditive zum Flüssigphasensintern von SiC eingesetzt.

### 3.2 Analytik

#### 3.2.1 Sauerstoff- und Stickstoffanalyse

Aus dem Sauerstoffgehalt von SiC können Rückschlüsse auf den Anteil an  $\text{SiO}_2$  gezogen werden, das sich an der Oberfläche der SiC-Pulver befindet. Die Elementaranalyseapparatur LECO TC 436 erlaubt dabei über eine Schmelzextraktion neben der Sauerstoffbestimmung auch eine Analyse des Stickstoffgehaltes. Hierfür wird das Pulver in eine Zinkkapsel eingewogen und in einer Heliumatmosphäre unter Zugabe von Additiven bei 700–2700 °C aufgeschmolzen. Dabei wird der Sauerstoff der Proben zu CO und  $\text{CO}_2$  umgesetzt und mit einem IR-Detektor nachgewiesen. Stickstoff wird bei der Verbrennungsreaktion abgespalten und über eine Wärmeleitfähigkeitszelle bestimmt.

#### 3.2.2 Kohlenstoffanalyse

Der Anteil an freiem Kohlenstoff wird mit einem Elementaranalysegerät Vario EL bestimmt. Dabei wird die Probe in reinem Sauerstoff auf 900 °C aufgeheizt. Dabei verbrennt der Kohlenstoff und setzt sich zu  $\text{CO}_2$  um, das durch Infrarotabsorption quantifiziert wird.

### **3.2.3 Fluoranalyse**

Zur quantitativen Fluorbestimmung muss zunächst das Fluor aus den Pulvern extrahiert werden. Dazu wurden ca. 200 mg zu analysierendes Pulvermaterial für 48 h bei ca. 50 °C in einem Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt war, in einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mit einem pH-Wert von 8 stehen gelassen (ohne Rühren). Anschließend wurde die resultierende Suspension durch ein Membranfilter filtriert (Porengröße 1 µm) und mehrmals mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Das Filtrat wurde auf 50 ml aufgefüllt und anschließend durch die Firma Wave GmbH in Stuttgart mittels einer ionensensitiven Elektrode auf den Gehalt an Fluorid (F<sup>-</sup>) hin untersucht.

### **3.2.4 Simultane Thermische Analyse (STA)**

Mittels Thermischer Analyse lassen sich Phasenübergänge, Reaktionen und das Abdampfen von Verbindungen als Funktion der Temperatur über die dabei frei werdende bzw. aufgenommene Energie (Differenzielle Thermische Analyse, DTA), über Gewichtsänderungen (Thermogravimetrie, TG) und durch Quadrupol-Massenspektrometrie (MS) untersuchen. Die Apparatur Netzsch STA 449 C erlaubt es, diese Messmethoden in Kombination durchzuführen. Die Messungen wurde in unterschiedlichen Atmosphären (Luft und Stickstoff) bis zur Maximaltemperatur von 1500 °C durchgeführt.

### **3.2.5 Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX)**

Bei der EDX-Mikroanalyse wird die durch den fokussierten Elektronenstrahl im REM ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung energiedispersiv analysiert. Die charakteristischen Linien im Röntgenspektrum einer Probe sind elementspezifisch und können dementsprechend zugeordnet werden. Das verwendete EDX-Spektrometer (INKA-Energy von Oxford Instruments/GB, Upgrade von ISIS300 mit hochauflösendem Germanium-Detektor) erlaubt auch die Detektion leichter Elemente bis herab zur Ordnungszahl fünf. Durch Auswertung der Intensität der Peaks ist eine (halb)quantitative Bestimmung der Elementkonzentration für Elemente ab der Ordnungszahl sieben möglich.

Für EDX-Messungen verwendete Proben wurden nicht mit Kohlenstoff besputtert. Jede Messung wurde drei Mal durchgeführt und dann verwendet, wenn die Abweichungen gering waren.

### **3.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)**

XRD wurde zur Überprüfung der Phasenreinheit und Kristallinität der Ausgangspulver und gesinterten Materialien verwendet, speziell zur Detektion der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Phase von SiC und der Neubildung kristalliner Sekundärphasen beim Sinterschmieden. Hierfür wurde ein automatisches Röntgendiffraktometer (D5000, Siemens) mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED) und einer Cu-Röhre (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm) verwendet.

Der Winkelbereich umfasste  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0.02^\circ$ . Gemessen wurde je 10 Sekunden pro Messpunkt. Die Phasenanalyse wurde mittels der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) durchgeführt.

## **3.3 Teilchen- und Korngröße**

### **3.3.1 Teilchengrößenmessung durch Laserstreuung an den Teilchen**

Der mittlere Partikeldurchmesser sowie die Teilchengrößenverteilung wurde mit Hilfe eines Lasergranulometers (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Herrenberg) bestimmt. Hierbei wird eine Suspension mit einem maximalen Feststoffgehalt von 1 Vol-% in einen Laserstrahl gebracht, der Laserstrahl wird an den Partikeln gestreut und aus dem Streuwinkel und der Streuintensität wird nach der Fraunhofer-Theorie die Partikelgrößenverteilung ermittelt.

### **3.3.2 Gefügekorngrößen- und Porenanalyse mittels quantitativer Bildanalyse**

Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen wurden mit der Software Imtronic ImageC ausgewertet. Mit ImageC können Linienanalysen nach dem Zeilenkoinzidenzverfahren und Punktanalysen durchgeführt werden, um die Korngrößenverteilung im Gefüge sowie die relative Dichte bzw. den Porenanteil zu bestimmen.

Beim Linienverfahren werden gleichmäßig verteilte, abstandsdefinierte Linien über das Bild gelegt, die an den Schnittstellen mit Korngrenzen unterteilt werden. Aus der so erhaltenen Sehnenlängenverteilung kann der mittlere Korndurchmesser ermittelt werden. Das Verfahren ist automatisch und richtet sich nach Kontrasten, muss aber manuell korrigiert und geprüft werden.

Die Punktanalyse legt ein gleichmäßiges Netz von Punkten über das Gefügebild. Jeder Punkt kann einzeln markiert und einer Phase oder der Porosität zugeordnet



werden. Hierdurch kann der Flächenanteil von Phasen oder Poren ermittelt werden. Über die Feinheit des Punktegitters kann die Analyse der geometrischen Komplexität der Formen angepasst werden.

Die Ergebnisse der Punktanalyse wurden im Anschluss mit denen der Archimedes-Methode zur Dichtebestimmung verglichen.

## **3.4 Oberflächenanalyse**

### **3.4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)**

XPS-Messungen wurden durchgeführt, um die Oberflächenchemie originaler und HF-behandelter Pulver zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Bei XPS werden durch Photonenbeschuss der Probenoberfläche kernnahe Elektronen angeregt und emittiert. Diese Photoelektronen werden detektiert und ihre kinetische Energie  $E_{kin}$  gemessen. Die Bindungsenergie  $E_B$  ergibt sich dann als

$$E_B = h\nu - \Phi - E_{kin}, \quad [5]$$

wobei  $h\nu$  die Photonenenergie und  $\Phi$  die Austrittsarbeit ist<sup>91</sup>.

Die Informations- oder Eindringtiefe ist durch die freie Weglänge der Elektronen beschränkt und bewegt sich im Bereich weniger Nanometer. Es wurden Übersichts- und Detailspektren gemessen. Das Übersichtsspektrum dient zur Detektion von Elementen, wohingegen das höher aufgelöste Detailspektrum eine quantitative Analyse der Bindungsenergien und -zustände erlaubt. Je nach dem Bindungszustand eines Elementes verschiebt sich die Ladungsverteilung und damit die Bindungsenergie (chemical shift).

Laden sich die Proben während der Messung stark auf, so kann es sein, dass sich alle Bindungsenergien um den gleichen Betrag auf der Energieachse verschieben. Aus diesem Grund wurden alle Proben mit Kohlenstoff besputtert.

### **3.4.2 Zetapotenzial-Messungen**

Zur Bestimmung des Zetapotenzials<sup>92</sup> durch dynamische Lichtstreuung wurde ein Zetasizer 3000 HS<sub>A</sub> (Malvern Instruments, Herrenberg) verwendet. Dabei wird eine Suspension mit 0.0005 Vol-% angesetzt. Für die hier verwendeten wässrigen Systeme wird eine Mischung aus Reinwasser und  $10^{-3}$  m KNO<sub>3</sub> als Messlösung verwendet. Zur Einstellung der Acidität für die Messung von pH-Profilen werden 0.25

m HCl und 0.25 m KOH verwendet. Die beiden Zusätze adsorbieren nicht an der Pulveroberfläche. Somit haben sie keinen Einfluss auf den Isoelektrischen Punkt (IEP), sondern bewirken lediglich eine Änderung der Oberflächenladung durch eine Verschiebung des pH-Wertes. Während der Titration wird die elektrische Leitfähigkeit der Messsuspension aufgezeichnet.

Wichtig für diese Arbeit ist die Erfassung des IEP von nanokristallinem SiC in Abhängigkeit vom Fluorgehalt und von den Sinteradditiven. Untersucht werden die Originalpulver im Anlieferzustand, die in HF gewaschenen und die attritierten SiC-Pulver.

### **3.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)**

Die spezifische Oberfläche aller Pulver wurde mittels Stickstoffadsorption nach der Mehrpunkt-BET-Methode (Gemini, Micromeritics) ermittelt. Ein Gasgemisch aus Ar/N<sub>2</sub> wird in einer Messkammer über das Pulver geleitet und danach die Wärmeleitfähigkeit des Restgases gemessen. Hierüber lässt sich die Konzentration an Stickstoff nach der Adsorption auf der Pulveroberfläche und damit die adsorbierte Stickstoffmenge berechnen. Unter der Annahme einer monomolekularen Adsorptionsschicht erhält man hieraus die spezifische Oberfläche des gemessenen Pulvers.

## **3.5 Bildgebende Verfahren und Auswertung**

Sowohl die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind wichtige Charakterisierungsmethoden in der vorliegenden Arbeit. Die Untersuchungen beschränken sich nicht auf die gesinterten Festkörper, sondern umfassen auch Pulver, Grünkörper und vorgesinterte Materialien.

### **3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie**

Pulver und Gefüge werden mit einem REM mit thermischer Schottky-Feldemissionsquelle (DSM 982 Gemini, Zeiss, Oberkochen) durchgeführt, das durch eine spezielle Konstruktion der Elektronenoptik eine hohe Auflösung (bis zu 50000fache nützliche Vergrößerung) bei niedrigen Beschleunigungsspannungen erlaubt.

Für die Untersuchung von Pulvern wurde wasserfreies Ethanol auf den Probenträger getropft, das Pulver vorsichtig hinzugefügt und gewartet, bis das Ethanol komplett abgetrocknet war.

Festkörperproben wurden in ein kupferhaltiges leitfähiges Einbettmittel eingebettet und anschließend mit einer Poliermaschine bei 300 U/min je eine Stunde lang mit 9, 6, 3, 1 und  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ -Diamantsuspension poliert. Anschließend wurden die Proben ausgebettet, über Nacht getrocknet und plasmageätzt. Das Plasma bestand aus einer 50:50-Mischung aus Sauerstoff und Tetrafluorkohlenstoff, die Ätzzeit wurde mit 2 min festgesetzt. Durch die Plasmaätzung werden gering siliziumhaltige Phasen weniger angegriffen. Sie bilden im polierten Schliff erhabene Flächen, die in Sekundärelektronenbildern in hellem Kontrast erscheinen.

### **3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie**

Zur Untersuchung der Pulver wurden diese vorsichtig auf Lacy Carbon-Netze (Kohlenstoff-Filme auf Cu-Netzchen) gegeben und abgeblasen; dabei bleiben genügend Teilchen auf dem Netz übrig, und ein Einfluss durch ein Lösungsmittel kann ausgeschlossen werden. Die mit Pulver belegten Netze wurden mit Kohlenstoff bedampft, um Aufladungen zu verhindern und die Probe zu stabilisieren.

Die Präparation der Festkörperproben mit 3 mm Durchmesser erfolgte nach einer klassischen Route durch einseitiges Schleifen und Polieren auf eine Dicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  und anschließenden Kalottenschliff („Dimplen“) auf ca. 15  $\mu\text{m}$ . Der letzte Dünnungsschritt bis zur Perforation erfolgte mit einer Argon-Ionenmühle.

## **3.6 Probenherstellung**

### **3.6.1 Eliminierung von $\text{SiO}_2$**

Für die Eliminierung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf den Pulverteilchenoberflächen wurden verschiedene Verfahren verwendet. Erstens wurden die Pulver je 48 Stunden in drei verschiedenen Basen gewaschen, die  $\text{SiO}_2$  lösen: Triethylamin, NaOH und  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Zweitens wurde ein von Vaßen et al. angegebenes Waschverfahren mit Flusssäure (HF) durchgeführt<sup>21-23</sup>. Diese HF-Behandlung wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C durchgeführt. Drittens wurde die Möglichkeit untersucht, den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt durch Ausheizen der Ausgangspulver bei 900 °C im Vakuum für zwei Stunden zu verringern.

Als zielführend erwies sich die von Vaßen et al. empfohlene Behandlung des SiC-Pulvers mit HF. Teilweise wurden die Ausgangspulver vor der HF-Waschung in wasserfreies Ethanol gegeben und anschließend getrocknet, was zu einer leichten Agglomeration führt. Die Agglomerate sind aber weich; sie führen zu einer deutlich höheren Schüttdichte und vereinfachen dadurch die Weiterverarbeitung, ohne die Kompaktierung zu Grünkörpern zu beeinträchtigen. Zusätzlich benötigt man weniger HF für eine vollständige Bedeckung des Pulvers.

Alle Pulver wurden für etwa 2 h in Flusssäure gelagert und anschließend mehrfach mit Wasser nachgewaschen, um die Flusssäure abzuspülen. Dabei wurden verschiedene Mengen an Wasser eingesetzt, um den Einfluss auf den Restgehalt an Fluor zu ermitteln.

HF-gewaschene SiC-Pulver wurden für Zeiten zwischen 1 h und 10 h in wasserfreiem Ethanol attritiert. Von den zehn Einzelproben wurden der Fluor-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt bestimmt. Da die Mahlkugeln der Attritormühle aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bestehen, gibt der Stickstoffgehalt Aufschluss über den Abrieb der Mahlkugeln. Es wurden sowohl 1 mm- als auch 2 mm-Mahlkugeln verwendet.

Um zu prüfen, wie stabil die HF-gewaschenen Pulver gegen eine erneute Oxidation sind, wurden sie in unterschiedlichen Medien für vier Tage ausgelagert, anschließend getrocknet und auf ihren Sauerstoffgehalt hin untersucht (Siehe Kapitel 4.1.2). Eine an Luft gelagerte Probe wurde zusätzlich nach neun Monaten gemessen.

### **3.6.2 Pulveraufbereitung und Grünkörperherstellung**

Die mit Flusssäure gewaschenen SiC-Pulver wurden in einem Verhältnis von 90 : 10 Vol-% mit Additiven gemischt. Für die Additive wurde ein Mischungsverhältnis von 60 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 40 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gewählt; alternativ wurde YAG als alleiniges Additiv verwendet. Der Volumengehalt der Additive wurde bei allen Pulvern mit 10 Vol-% konstant gehalten.

Attritiert wurde in wasserfreiem Ethanol für vier Stunden bei 1000 U/min. Die einzelnen Ansätze wurden mit Att1, Att3, Att4, Att6, Att8 und Att8.2 bezeichnet (Tab. 3.1) (Att2, Att5 und Att7 waren Chargen eines anderen Pulvers, die hier nicht diskutiert werden (siehe Kap. 6.1)). Die Ansätze unterscheiden sich in der Additivzusammensetzung und in der Größe der zum Attritieren verwendeten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mahlkugeln (1 und 2 mm Durchmesser).

Ein Ansatz mit  $\mu\text{-m}$ -großem SiC-Pulver wurde mit 2 mm-Mahlkugeln und YAG als Additiv attritiert. Nach dem Attritieren wurde das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer abdestilliert, die Wasserbadtemperatur betrug dabei 65°C. Zur vollständigen Trocknung der Pulver wurden diese noch für 48 Stunden bei ebenfalls 65°C im Trockenschrank (Fa. Heraeus) gelagert. Nach dem Trocknen und Sieben mit einem 32  $\mu\text{m}$ -Analysesieb wurden aus den Pulvern mittels kaltisostatischen Pressens (CIP) in zylindrischen Kautschukformen bei 240 MPa Grünkörper hergestellt. Ein Grünkörper wurde zum Vergleich durch Entzug des Lösungsmittels über eine Dialysemembran hergestellt (Osmose-Formgebung)<sup>28, 114</sup>, wobei der Feststoffgehalt des Schlickers bei 30 Vol-% und die resultierende Gründichte bei ca. 35 % der theoretischen Dichte lagen. Der Grünkörper wurde deshalb noch durch CIP nachverdichtet. Grünkörperuntersuchungen mittels REM wurden für die Ansätze Att1–Att3 durchgeführt.

Probenbezeichnung	SiC-Pulver-Lieferant	Additive	Mahlkugeldurchmesser
Att1	Nanoamor	$\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$	2 mm
Att3	Nanoamor	$\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$	1 mm
Att4	Nanoamor	YAG	1 mm
Att6	Nanoamor	$\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$	2 mm
Att8	Nanoamor	YAG	2 mm
Att8.2	Nanoamor	YAG	1 mm
$\mu\text{m}$ -Pulver	H. C. Starck	YAG	2 mm

Tab. 3.1: Übersicht über die Zusammensetzung und Attritierbedingungen der Pulverchargen.

### 3.6.3 Gasdrucksintern

Als Referenzmaterialien zu den sintergeschmiedeten Proben wurde von jeder Pulvercharge ein kaltisostatisch gepresster Grünkörper bei einer Temperatur von 1850°C in Stickstoff gasdruckgesintert (10 MPa  $\text{N}_2$ ). Das gewählte Sinterprogramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

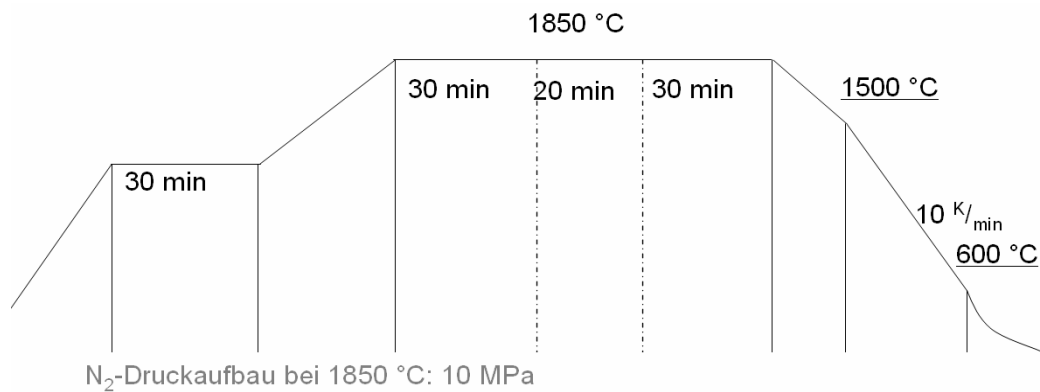


Abb. 3.1: Temperatur-Druckprofil für Gasdrucksintern.

### 3.6.4 Vorsintern und Sinterschmieden

Aus apparativen Gründen setzt der Pressstempel der verwendeten Heißpresse vor Versuchsbeginn mit einer Kraft von 10 kN auf den Proben auf. Bevor die also sintergeschmiedet werden können, müssen sie zur Verbesserung der Festigkeit vorgesintert werden. Während des Vorsinterns bei 1600 °C (Abb. 3.2) erhöht sich die relative Dichte von 50 % auf 70 %, ohne dass Kornwachstum stattfindet. Außerdem wird dadurch die Bruchgefahr beim Schleifen der Proben reduziert; die Stirnflächen der vorgesinterten Proben werden planparallel geschliffen, um Unebenheiten der Auflagefläche zum Pressstempel zu beheben, die zu einer ungleichmäßigen Druckverteilung innerhalb der Proben und somit zu inhomogenen Verdichtungsbedingungen führen würden. Im Anschluss an das Schleifen werden die Proben in Ethanol gewaschen und bei 60 °C im Trockenschrank 2 Tage ausgeheizt.

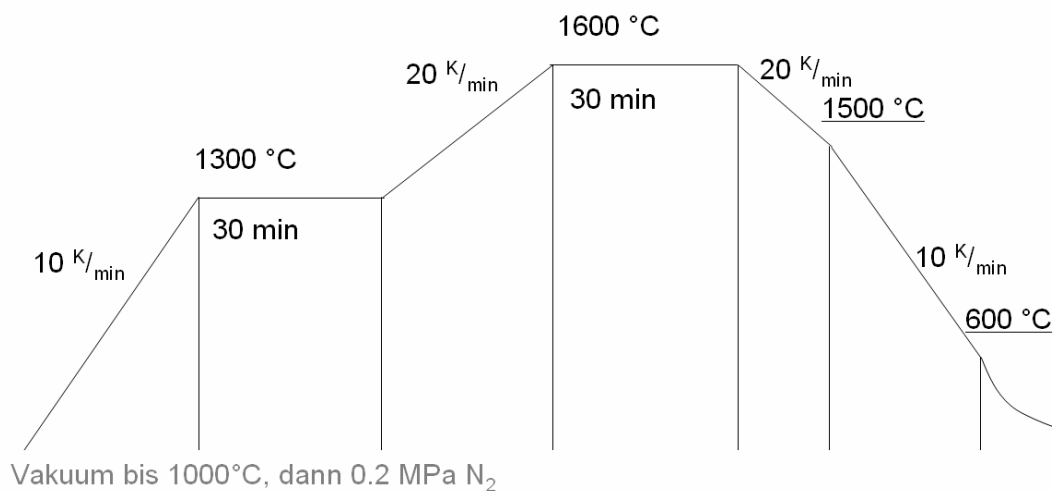


Abb. 3.2: Temperatur- und Druckprofil für das Vorsintern.

Das Sinterschmieden selber wird in einem graphitbeheizten Ofen (FCT Fine Ceramics Technology GmbH, Rödental) durchgeführt, in den eine uniaxiale Heißpresseinrichtung eingebaut ist. Die Presswerkzeuge für das Sinterschmieden sind die gleichen wie für das Heißpressen. Sie bestehen aus Graphit und werden vor dem Sintern mit einer Bornitridaufschlammung überzogen, damit die Probe nicht mit dem Stempel reagiert. Gesintert wird in Stickstoff mit variierenden mechanischen Drücken und Temperaturen. Der Pressvorgang wird lastgesteuert durchgeführt, d. h. die Vorschubgeschwindigkeit des Presswerkzeugs ergibt sich bei konstanter Last als Funktion der augenblicklichen Querschnittsfläche und Viskosität der Probe.

Abb. 2.6 zeigt schematisch das Presswerkzeug und die Probe (rot) vor und nach dem Sinterschmieden. Der anfängliche Probendurchmesser beträgt ca.  $2/3$  des Stempeldurchmessers. Der verwendete Druckbereich reicht von 20–90 MPa und der Temperaturbereich von 1600–1850 °C. Drei unterschiedliche Druckprofile für das Sinterschmieden sind in Abb. 3.3 angegeben (1. Druck von 1600 °C bis 1660 °C (bzw. 1720 °C) aufbauen und halten; 2. Druck erst bei Endtemperatur während der Haltezeit aufbauen; 3. Druck von 1600 °C bis 1660 °C (bzw. 1720 °C) aufbauen und während Haltezeit weiter ansteigen lassen).

Die Abmessungen und das Gewicht der Proben werden vor und nach dem Sinterschmieden bestimmt. Danach wird mit einer Diamantsäge der rissige und poröse Rand abgetrennt und verworfen.

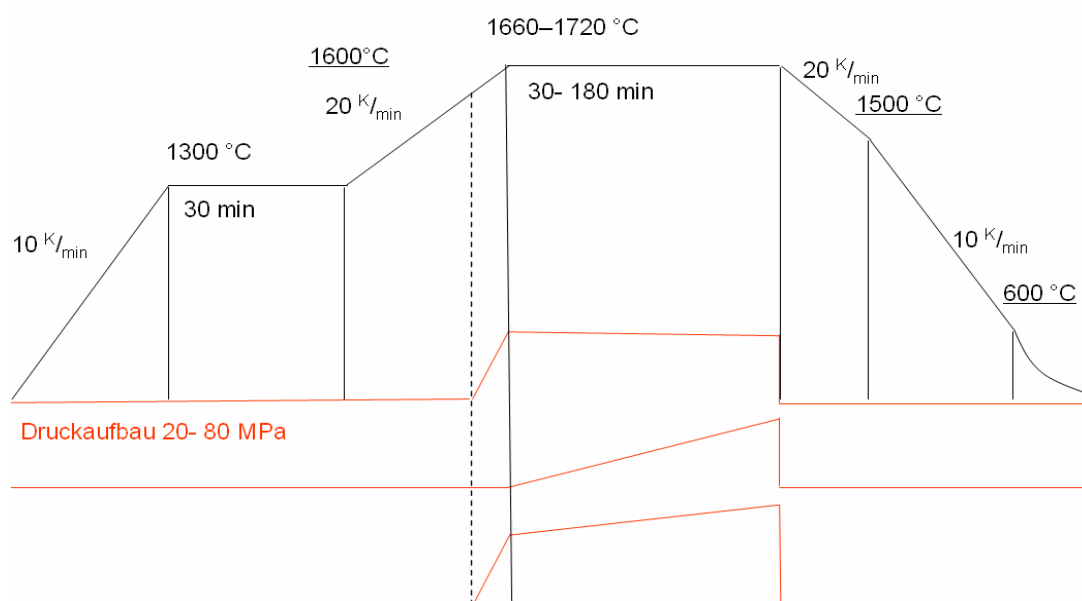


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Temperatur- und Druckverlaufes beim Sinterschmieden. Rot: unterschiedliche Druckaufbau-Bedingungen (siehe Text).

### 3.6.5 Dichtebestimmung nach Archimedes

Die Dichtebestimmung an gesinterten Proben wurde nach dem bereits erwähnten Abtrennen der Sinterhaut durchgeführt. Vorgesinterte Proben und Grünkörper wurden aufgrund ihrer Porosität vor der Dichtemessung lackiert, um das Eindringen des Wassers in die Proben zu verhindern. Für die lackierten Proben wird die Dichte  $\rho$  über die folgende Formel bestimmt:

$$\rho = (m_{\text{Luft}} * \rho_{\text{Wasser}}) / (m_{\text{II}} - m_{\text{IW}} - ((m_{\text{II}} - m_{\text{Luft}} / \rho_{\text{Luft}}) * \rho_{\text{Lack}})) \quad [6]$$

$m_{\text{II}}$ : Masse der lackierten Probe an Luft

$m_{\text{IW}}$ : Masse der lackierten Probe in Wasser

$\rho_{\text{Wasser}}$ : Dichte von Wasser (0.998 g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{\text{Lack}}$ : Dichte des verwendeten Lackes (1.35 g/cm<sup>3</sup>)

$m_{\text{Luft}}$ : Gewicht der Probe ohne Lack an Luft.

Für gesinterte Proben ohne offene Porosität wurde die Archimedes-Methode in der üblichen Weise angewandt. Die relative Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  ergibt sich aus dem Quotienten der Sinterdichte und der theoretischen Dichte  $\rho_{\text{th}}$ , wobei letztere aus den Dichten der eingewogenen Substanzen errechnet wird:

$$\rho_{\text{rel}} [\%] = (\rho_{\text{s}} / \rho_{\text{th}}) * 100. \quad [7]$$

Der Masseverlust MV, den die Proben während des Sinterns erfahren, wird über folgende Gleichung ausgerechnet:

$$\text{MV} [\%] = ((m_{\text{G}} - m_{\text{s}}) / m_{\text{G}}) * 100. \quad [8]$$

Dabei sind  $m_{\text{G}}$  und  $m_{\text{s}}$  die Massen vor bzw. nach dem Sintern.



## 3.7 Mechanische Messungen

### 3.7.1 Härte und $K_{Ic}$ - Wert

Die Härte wird nach Vickers bestimmt. Dabei wird eine quadratische Diamantpyramide als Belastungskörper verwendet. Vickershärten werden in Einheiten von  $N/m^2$  angegeben und nach DIN EN 14577-1 gemessen. Beim Auswerten benutzt man die Diagonale der mit der Last  $F$  erzeugten quadratischen Eindruckfläche, die als  $2a$  bezeichnet und am Mikroskop gemessen wird. Die Vickershärte ergibt sich dann als

$$H = F / (2a^2). \quad [9]$$

Aus der Länge  $c$  der bei spröden Proben von den Ecken des Vickerseindrucks ausgehenden Risse und dem Elastizitätsmodul  $E$  lässt sich zudem ein Bruchzähigkeitswert  $K_{Ic}$  berechnen. Unter der Annahme, dass ein halbkreisförmiges Rissystem vorliegt, kann folgende Formel verwendet werden<sup>93</sup>:

$$K_{Ic} = (0.016 \pm 0.0004) * (E/H)^{1/2} * F * c^{2/3}. \quad [10]$$

### 3.7.2 Bruchfestigkeit

Da die Proben, die durch Sinterschmieden hergestellt werden, zu klein für die klassischen Biegebruchversuche mit Drei- oder Vierpunktauflagern für stabförmige Proben sind, wurde ein Verfahren ausgewählt, mit dem zuverlässig auch kleine Probengeometrien gemessen werden können. Das an der Montanuniversität Leoben entwickelte Verfahren eignet sich speziell zur Prüfung von biaxialen Festigkeiten kleiner Proben<sup>94,95</sup>. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, an runden oder rechteckigen Proben bis hinunter zu einer Größe von  $2.6 \times 2.6 \text{ mm}^2$  zu messen. Die plättchenförmigen Proben werden mit der Unterseite auf drei Kugeln gelagert und auf der Oberseite mittig über eine weitere Kugel belastet. Ein typischer Versuchsaufbau ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Kugeln haben alle den gleichen Radius und bilden in der abgebildeten Position eine dreizählige Symmetrie. Der Versuchsablauf beginnt mit einer Vorlast von ca. 10 % der erwarteten Bruchlast, danach werden die Schablonen, die helfen, die Kugeln auszurichten, entfernt und die eigentliche Belastung senkrecht zur Probe angelegt. Gemessen wird die aufgebrachte Kraft als Funktion der Zeit. Die Kraft wird kontinuierlich erhöht, bis die Probe versagt. Zur Auswertung der Versuche

muss auf der Grundlage eines Finite-Elemente-Modells die Bruchlast in die Bruchfestigkeit umgerechnet werden<sup>1</sup>. Die Zahl der Bruchstücke einer Probe steigt tendenziell mit der Bruchfestigkeit. Alle Festigkeitsmessungen wurden mit Hilfe der Weibull-Statistik<sup>96, 99</sup> ausgewertet.

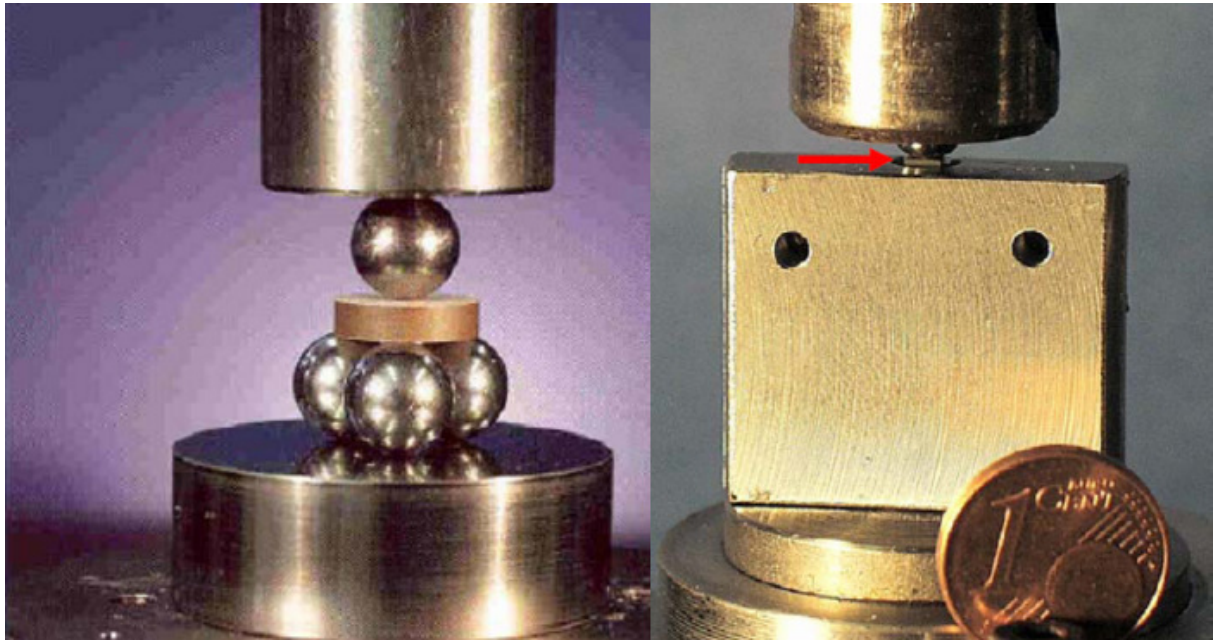


Abb. 3.4: Messvorrichtung für Festigkeitsmessungen an kleinen runden (links) bzw. rechteckigen Probengeometrien (rechts) nach R. Danzer et al.<sup>94-96</sup> (roter Pfeil zeigt auf die Probe).

Gemessen wurde an sintergeschmiedeten Proben mit den Sinteradditiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Serie Att6) und YAG (Att4). Als Referenz wurden kommerzielle mikrokristalline LPS-SiC-Proben bereitgestellt (EKA SiC T, ESK, Kempten). Diese Proben enthalten ebenfalls YAG als Sinteradditiv.

Aus Att4 wurden runde und aus Att6 rechteckige Proben präpariert. Bei den runden Probenscheiben wurden mit einem Hohlbohrer aus den Sinterkörpern Zylinder mit 5 mm Durchmesser ausgebohrt, die dann in 1 mm dünne Scheiben getrennt und geschliffen wurden. Um Oberflächenfehler zu vermeiden, wurden die Plättchen auf einer Seite mit 3  $\mu\text{m}$ -Diamantsuspension poliert. Die polierte Seite fungierte beim Festigkeitsversuch als Zugseite.

Bei den eckigen Proben (Att6) wurden auf Grund der geringeren Probenmenge Abmessungen von 2.6 x 2.6 x 0.1 mm gewählt. Die Präparation erfolgte durch

Heraussägen von Quadern aus den Sinterkörpern und anschließendes Zersägen in dünne Plättchen.

Insgesamt wurden 46 scheibenförmige Proben und 51 rechteckige Proben getestet. Alle Festigkeitsmessungen wurden mit einer Universalprüfmaschine Zwick Z010 durchgeführt, wobei die Kraft  $F$  von 200 N bis 5 kN variiert werden konnte.

Für die Ermittlung der Bruchspannung wird von einer homogenen Platte der Dicke  $t$  ausgegangen, so dass sich die Maximalspannung  $\sigma_{\max}$  an der Kraffteinleitungskugel der gegenüberliegenden Oberfläche wie folgt ausdrückt:

$$\sigma_{\max} = f * F/t^2 \quad [11]$$

Der dimensionslose Vorfaktor  $f$  wurde numerisch über eine FEM-Simulation mit einem kommerziellen Standardpaket (ANSYS 8.1) bestimmt. Die Poissonsche Zahl wurde als  $\nu = 0,18$  und der Elastizitätsmodul als  $E = 400$  GPa angenommen. Für eine höhere Genauigkeit wurde der Faktor  $f$  für jede einzelne Probe (in Abhängigkeit von der Dicke  $t$ ) berechnet.

### **3.7.3 Superplastische Verformung**

Die Versuche zur Hochtemperaturplastizität wurden in Kooperation mit Prof. F. Wakai am Tokio Institute of Technology durchgeführt. Es wurden Doppel-T-förmige Zugproben präpariert (Abb. 3.5). Da eventuelle Oberflächenfehler durch das Aufheizen an Luft ausheilen, wurde auf eine Politur der Oberflächen verzichtet. Getestet wurde bei Temperaturen von 1750–1850°C und mit einer konstanten Dehnrates von  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bis zum Bruch der Proben.

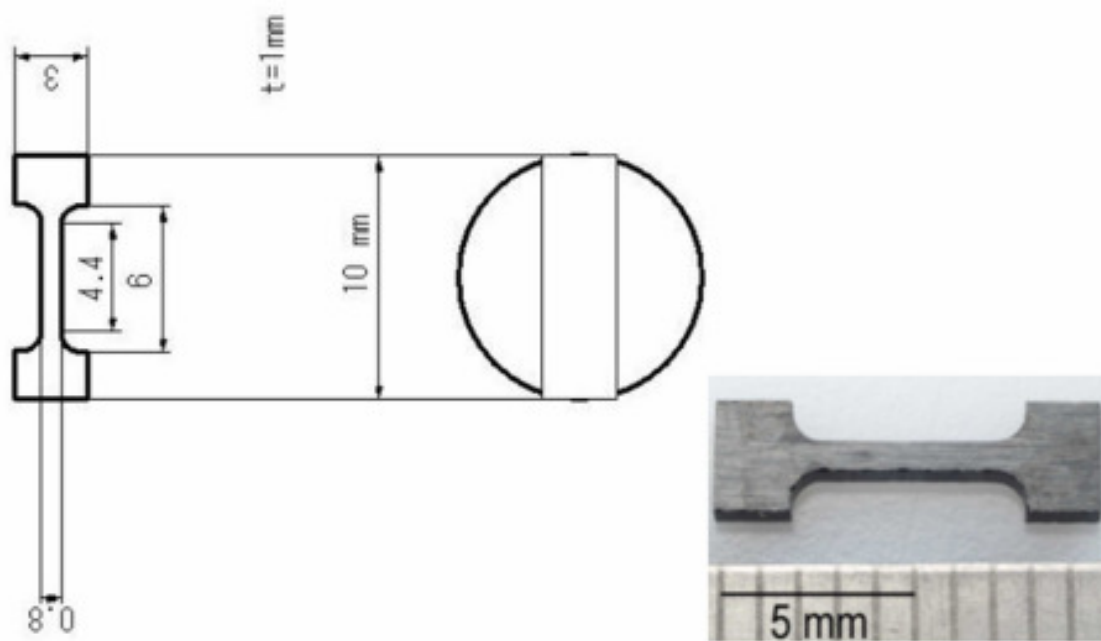


Abb. 3.5: Proben für die Superplastizitätsmessungen; links: Position der Präparation aus der Originalprobe. Rechts: Bild einer Probe vor dem Zugversuch.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Pulveraufbereitung und -charakterisierung

#### 4.1.1 Ausgangspulver und Elimination von Sauerstoff aus nanokristallinem SiC

Zur Durchführung der Experimente wurden kommerziell erhältliche Ausgangspulver  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Auer Remy),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG, Infermat) und SiC\_50 (Nanoamor) verwendet (siehe Kap. 3.1).

Nanoamor SiC\_50-Ausgangspulver besitzt eine durchschnittliche Korngröße von 50 nm und weist keinen freien Kohlenstoff auf, dafür aber einen Sauerstoffgehalt von mehr als 10 Masse-%. Um den Sauerstoffgehalt zu reduzieren, wurden unterschiedliche Säure- und Basenbehandlungen angewandt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.1 aufgelistet sind. Das Waschen der Pulver mit konzentrierter Flusssäure ist hiernach eindeutig der effektivste Weg, um  $\text{SiO}_2$  zu entfernen. Für die HF-Waschung hat sich ein Verhältnis von Pulver zu Säure von 2 mg : 1 ml als optimal herausgestellt. Wichtig ist in jedem Fall, dass das Pulver vollständig mit HF benetzt wird.

<b>Eliminierung der <math>\text{SiO}_2</math> Schicht durch:</b>	<b>Sauerstoffgehalt [Masse-%]</b>
(Lieferzustand)	> 10
Triethylamin	7.3
NaOH	5.3
$\text{NH}_3$	8.9
HF	< 1
900 °C / Vakuum	8.8

Tab. 4.1: Übersicht der verwendeten Basen und Säuren zum Eliminieren des Sauerstoffs in Nanoamor SiC\_50-Pulver.

Es hat sich allerdings auch gezeigt, dass immer ein Rest von Fluor in den Pulvern zurückbleibt; dies wurde systematisch untersucht. Der Einfluss des Spülens mit deionisiertem Wasser auf den Rest-Fluorgehalt in den Pulvern zeigt die in Abb. 4.1 dargestellte Messreihe, in welcher der Fluorgehalt mit zunehmender Wassermenge beim Nachspülen bestimmt wurde. Demnach sollten in HF gewaschene Pulver mit der 8-fachen Menge an deionisiertem Wasser nachgewaschen werden. Für die

vorliegende Arbeit wurden immer 500 g Pulver mit 250 ml 40 %iger HF gemischt und nach einer Stunde mit 4 l deionisiertem Wasser gespült. Die so erhaltenen Pulver haben einen durchschnittlichen Fluorgehalt von deutlich unter 0.2 Masse-%.

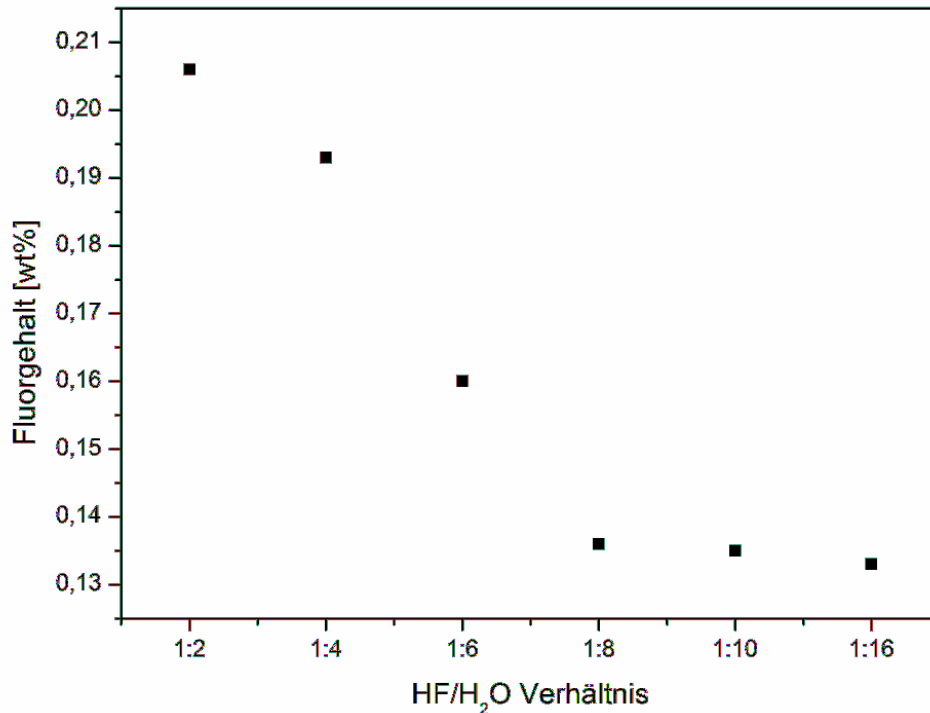


Abb. 4.1: Fluorgehalt HF-gewaschener Pulver in Abhängigkeit von der zum Neutralisieren eingesetzten Wassermenge.

Ein anderer Weg, den Fluorgehalt zu beeinflussen, besteht in längeren Attritierzeiten. Abb. 4.2 zeigt die Abhängigkeit des Fluorgehaltes als Funktion der Attritierzeit. Man sieht allerdings, dass die Reduktion des Fluorgehaltes durch Attritieren mit knapp 20 % nach 10 h deutlich geringer ausfällt als der Anstieg des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes im gleichen Zeitraum. Der Stickstoffeintrag kommt von den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mahlkugeln, die zum Attritieren verwendet werden. Pulver, das mit Mahl­kugeln mit 1 mm Durchmesser attritiert wurde, weist im Vergleich zu den standardmäßig verwendeten 2 mm-Mahlkugeln einen merklich höheren Abrieb auf.

Eine dritte Möglichkeit, den Fluorgehalt zu reduzieren, besteht im Ausheizen unter Schutzgas (Argon) bei 900 °C. Nach dem Ausheizen sinkt der Fluorgehalt von ursprünglich 0.43 auf 0.196 Masse-%, während der Sauerstoffgehalt von 0.7 auf 1.7 Masse-% ansteigt. Ein solcher Sauerstoffgehalt ist für das Flüssigphasensintern gerade noch tolerierbar.

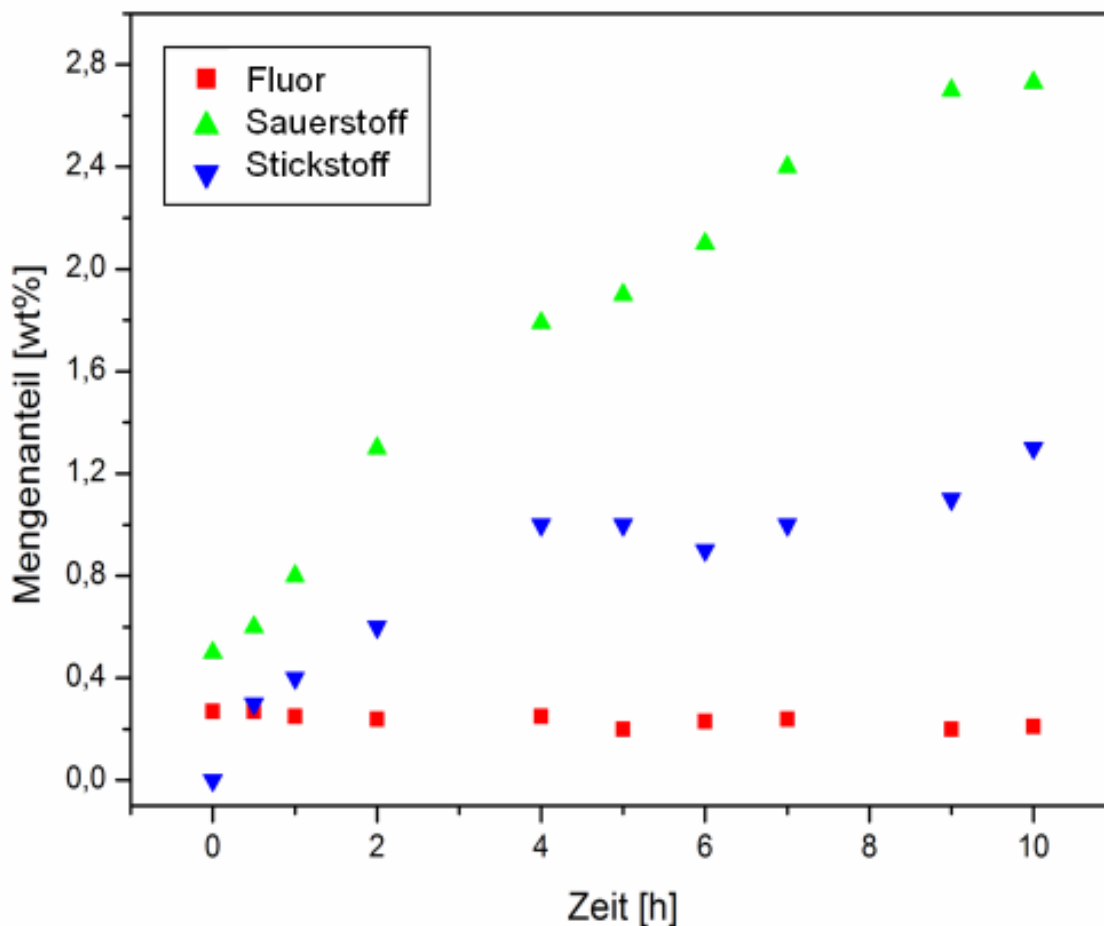


Abb. 4.2: Elementanalyse in Abhängigkeit von der Attritierzeit.

#### 4.1.2 Oberflächenmodifikation und Passivierung durch Fluorverbindungen

Bei der Verarbeitung von in HF gewaschenen Pulvern wurde der Oxidgehalt durch wiederholte Kontrollmessungen überwacht. Es stellte sich heraus, dass die Nanopulver unter Umgebungsbedingungen verhältnismäßig stabil gegen erneute Oxidation sind. Aus diesem Grund wurde eine Testreihe durchgeführt, bei der die Pulver in unterschiedlichen Medien für 4 Tage ausgelagert wurden, nämlich an Raumluft, in Wasser, in Ethanol, im Exsiccator (ohne Vakuum, nur mit Trockenmittel Silicagel), im Trockenschrank bei 65 °C (an Luft) und im Ofen bei Temperaturen von 150 °C und 300 °C (ebenfalls an Luft).

Hierbei stellt sich heraus, dass eine Temperaturerhöhung die Oxidationsbeständigkeit deutlich vermindert. Für die unterschiedlichen Lagerbedingungen bei Raumtemperatur konnte dagegen keine signifikante Oxidation gemessen werden, wie Tabelle 4.2 zeigt.

Auslagerungsmedium	Luft	Exsiccator	Ethanol	Wasser
Sauerstoffgehalt [Masse-%]	0.7	0.8	0.8	0.9

Tab. 4.2: Sauerstoffgehalt nach 4-tägiger Lagerung in unterschiedlichen Medien, Ausgangswert 0.7 Masse-%.

Abb. 4.3 vergleicht die Oxidation von Pulvern im Anlieferzustand mit solchen, die mit HF gewaschen wurden. Die in HF gewaschenen Pulver oxidieren deutlich weniger (Sauerstoffzunahme von <1 auf ca. 3 Masse-% bei 300 °C) als die Originalpulver (Oxidation von ca. 9 auf >12 Masse-% bei 75 °C). Demnach bildet sich bei der HF Behandlung offenbar eine Art Passivierungsschicht aus.

Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) zeigen, dass sich nach dem Waschen mit HF ein etwa 2 nm dünner Film auf der Oberfläche der Pulver ausgebildet hat, der Fluor enthält (vgl. Abb. 4.13 in Abschnitt 4.1.2.2).

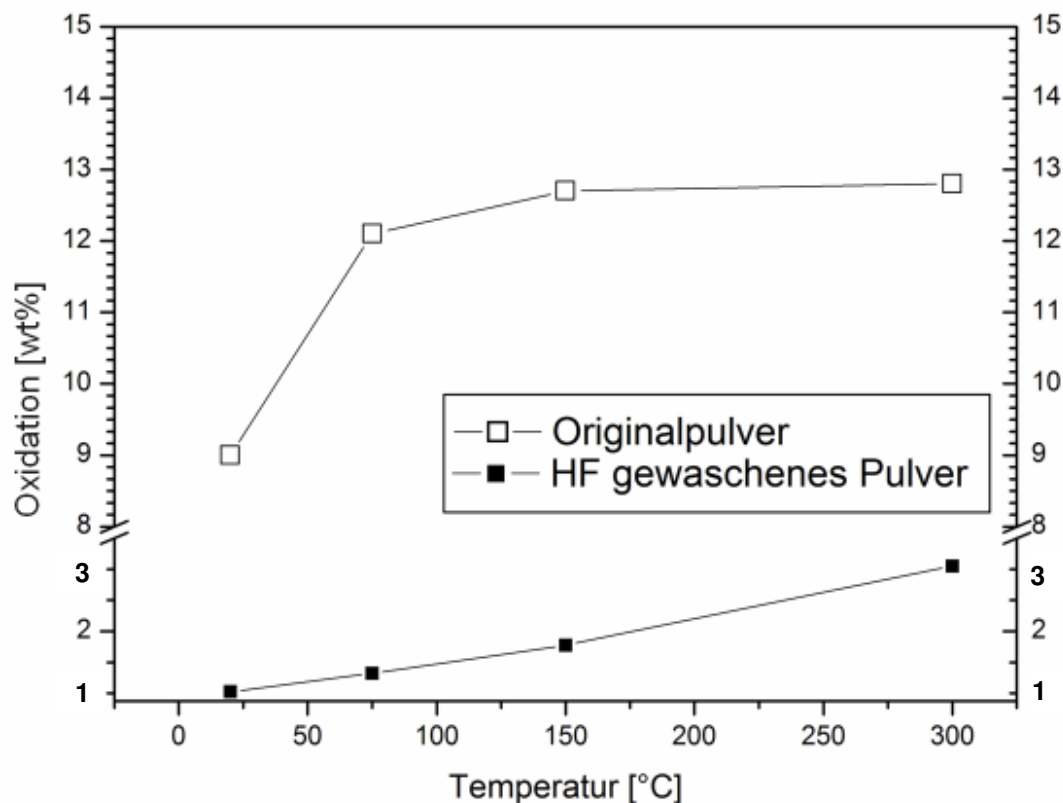


Abb. 4.3: Passivierungseffekt in unbehandeltem Pulver (Originalpulver) und mit HF gewaschenem Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Auslagerung an Luft für 4 Tage.



Bei mehrtägiger Auslagerung von Originalpulver und HF-gewaschenem Pulver in Wasser zeigt sich der Passivierungseffekt ebenfalls (Abb. 4.4).

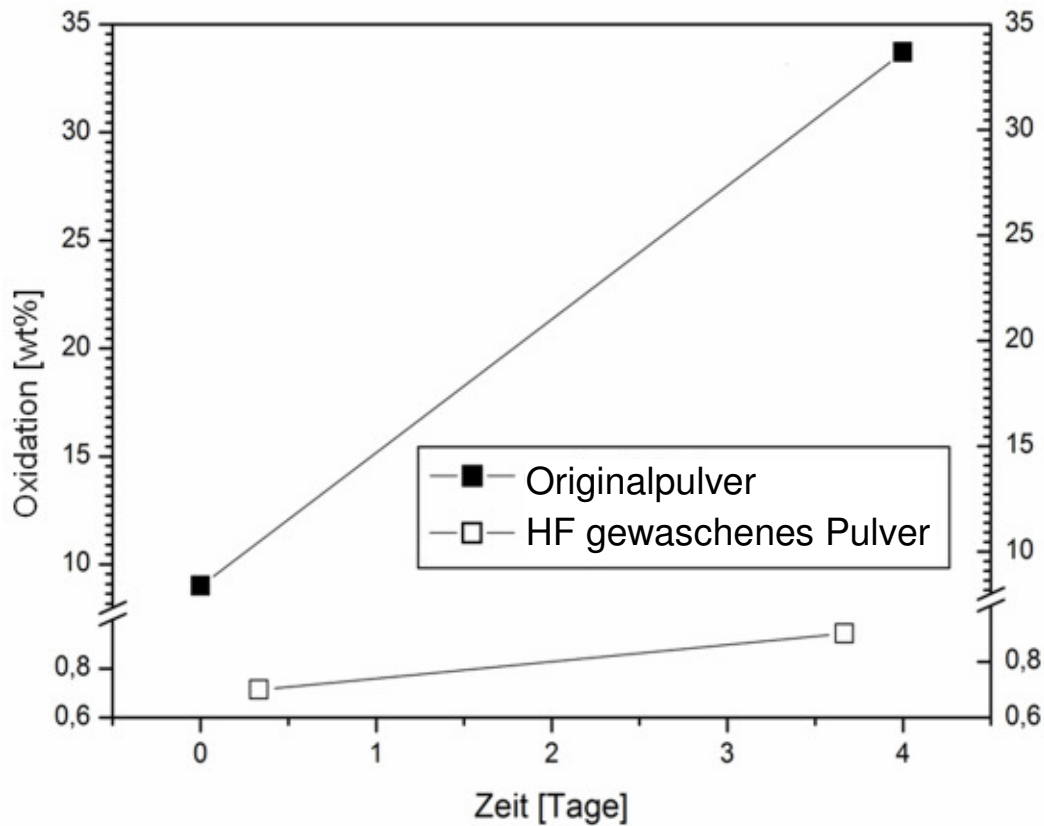


Abb. 4.4: Massezunahme von Original- und mit HF gewaschenem Pulver nach mehrtägiger Auslagerung in Wasser

#### 4.1.2.1 Mikroskopie

REM- und TEM-Untersuchungen an SiC<sub>50</sub>-Pulvern im Anlieferungszustand (Abb. 4.5) und nach einer HF Behandlung (Abb. 4.6) werden im Folgenden diskutiert. Abb. 4.5 zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers im Anlieferungszustand. Neben den ca. 50 nm großen SiC-Teilchen erkennt man eine Reihe bis 500 nm großer Teilchen, die mittels EDX als SiO<sub>2</sub> identifiziert werden können. Sie lösen sich bei der HF-Behandlung auf, was in Abb. 4.6 erkennbar ist. In Abb. 4.5 und 4.6 ist zusätzlich die mit dynamischer Lichtstreuung (Zetasizer, Malvern Instruments) gemessene Korngrößenverteilung des jeweiligen Pulvers gezeigt. Im Falle des Originalpulvers ist die Größenverteilung bimodal mit einem zusätzlichen Maximum bei ca. 500 nm. Zusätzlich ist das Hauptmaximum der Verteilung gegenüber der nominellen Teilchengröße von 50 nm zu höheren Werten hin verschoben, was auf Agglomerate

hinweist, welche die der Messung vorausgehende Ultraschallbehandlung überdauern.

TEM-Aufnahmen zeigen eine mehrere Nanometer dicke, amorphe SiO<sub>2</sub>-Schicht auf der Oberfläche der einzelnen SiC-Partikel (Abb. 4.7), die teilweise hydrolysiert und für die Agglomeratbildung verantwortlich ist (Abb. 4.8). Agglomerate dieser Art sind üblicherweise „hart“ in dem Sinne, dass sie bei der Formgebung nicht wieder zerstört werden können und deshalb zu Grünkörper-Defekten führen<sup>28</sup>. Vergleicht man diesen Befund mit TEM-Aufnahmen von in HF gewaschenen Pulvern, so zeigt sich, dass die Dicke der amorphen Oberflächenschicht von ca. 7 nm auf 2 nm sinkt und die harten Agglomerate nicht mehr vorhanden sind (Abb. 4.9). Zusätzlich wird eine kohlenstoffreiche amorphe Phase beobachtet, die mit dem Elektronenstrahl wechselwirkt und „abdampft“.

Auch für die gewaschenen Pulver wurden Messungen der Teilchengrößenverteilung durchgeführt, die mit den Beobachtungen im REM übereinstimmen.

Als Modell wurde bei der Auswertung der Zetasizer-Messungen mit Originalsoftware von Malvern Instruments die sogenannte NNLS-Verteilung verwendet; ähnlich gute Resultate lieferte in einigen Fällen die Contin-Verteilung.

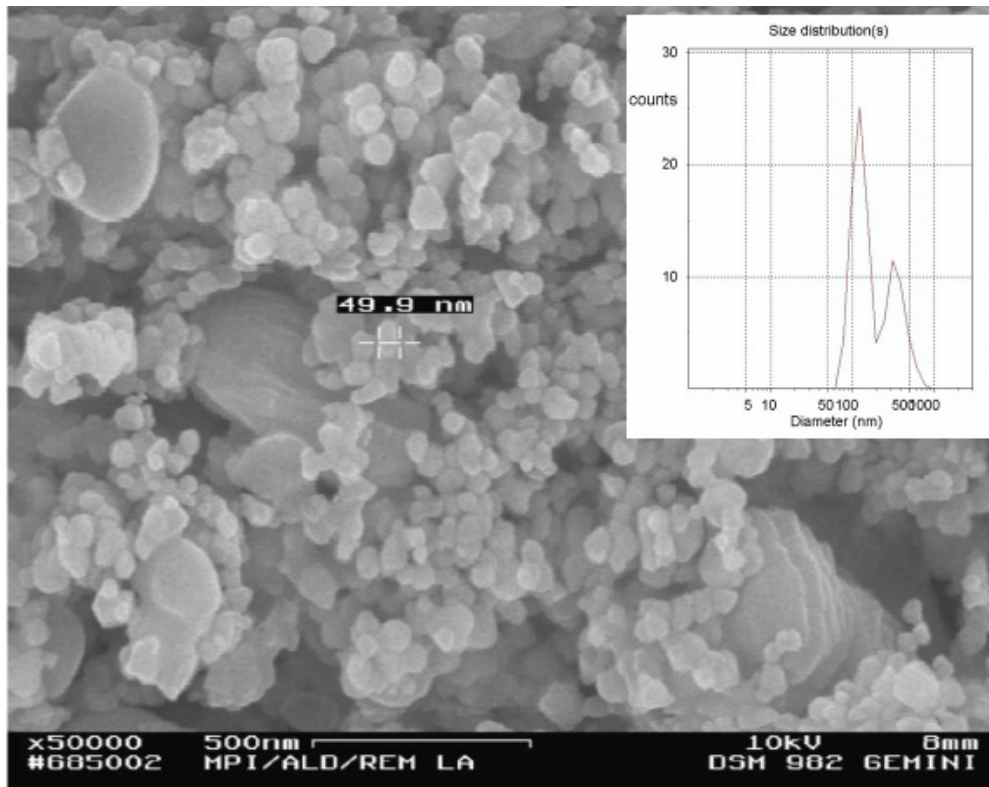


Abb. 4.5: REM-Aufnahme von nanokristallinem SiC (unbehandelt). Oben rechts: Teilchengrößenverteilung des Pulvers („Zetasizer“-Messung).

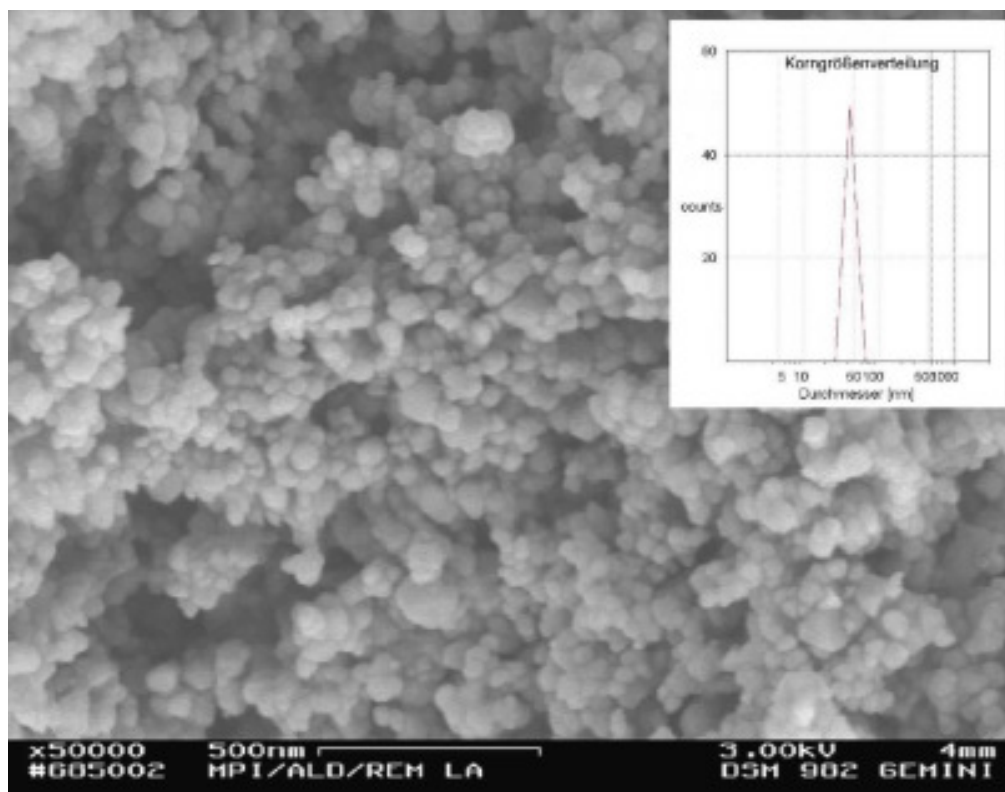


Abb. 4.6: REM-Aufnahme des HF-gewaschenen nanokristallinen SiC-Pulvers. Oben rechts: Teilchengrößenverteilung des Pulvers („Zetasizer“-Messung).

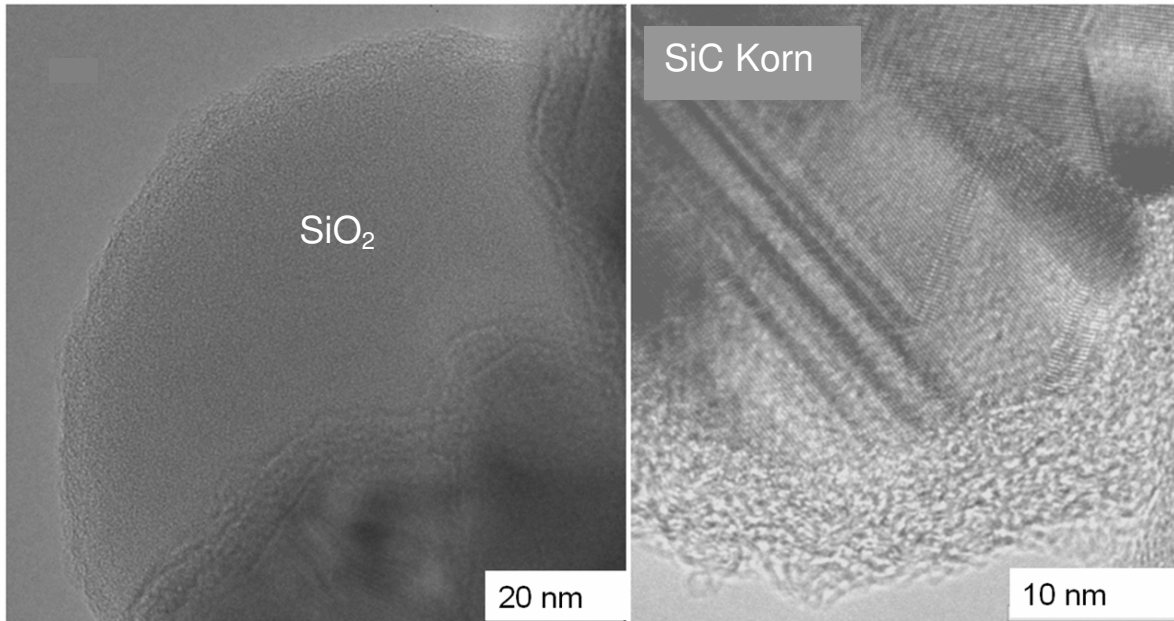


Abb. 4.7: TEM-Aufnahmen von nanokristallinem SiC (unbehandelt). Links: einzelnes SiO<sub>2</sub>-Teilchen; rechts: amorphe SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht auf einem SiC-Teilchen.

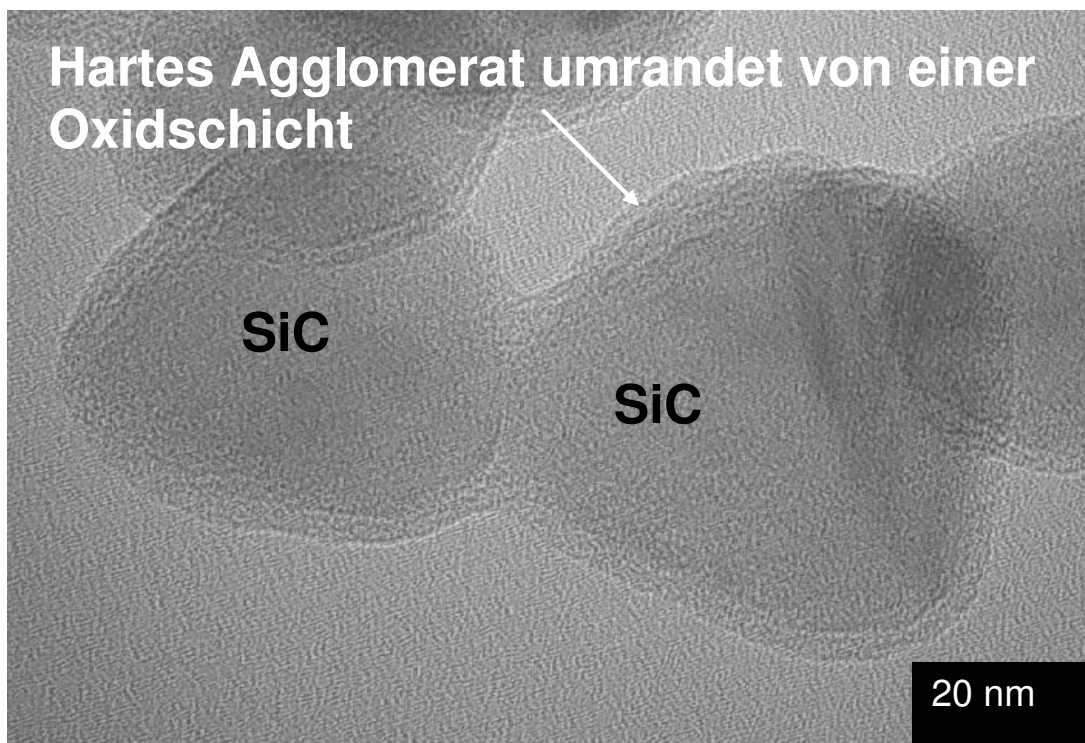


Abb. 4.8: Unbehandeltes Pulver; SiO<sub>2</sub>-Schicht umgibt zwei SiC-Körner (= hartes Agglomerat).

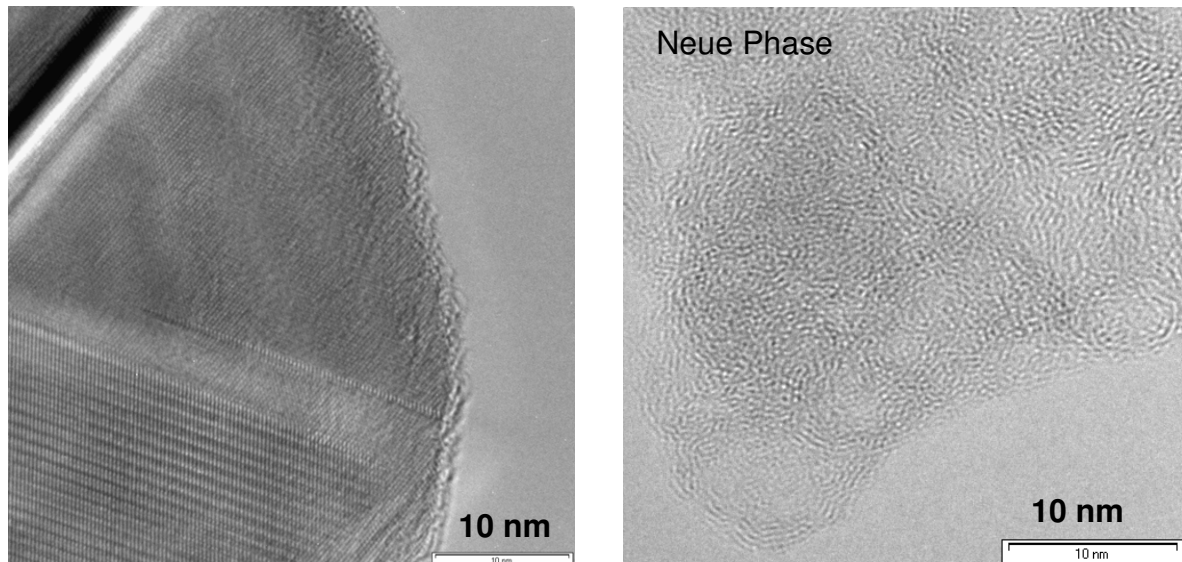


Abb. 4.9: TEM-Aufnahmen eines in HF gewaschenen SiC-Pulvers. Links: SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht. Rechts: amorphe, kohlenstoffreiche Phase, die sich zwischen den SiC Körnern im mit HF gewaschenen Pulver befindet.

#### 4.1.2.2 XPS

Abb. 4.10-4.13 zeigen mit Gausskurven gefittete XPS-Messungen in den Bereichen der Bindungsenergien von C, O, Si und F, die jeweils an Originalpulver (grün), HF-gewaschenem Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt (rot, blau) und einer in Argon ausgeheizten Variante des Pulvers mit dem höheren Fluorgehalt durchgeführt wurden.

Die gemessenen Bindungsenergien für drei der Pulver (im Lieferzustand, mit 0.46 Masse-% F und 0.13 Masse-% F) sind in Tabelle 4.3 aufgeführt; die in Tabelle 4.4 zusammengestellten Literaturwerte wurden dazu verwendet, die gemessenen Bindungsenergien chemischen Verbindungen zuzuordnen. Bei den XPS-Messungen traten Aufladungseffekte auf, die bewirken, dass die gemessenen Bindungsenergien um bis zu 1,5 eV zu höheren Werten verschoben sind.

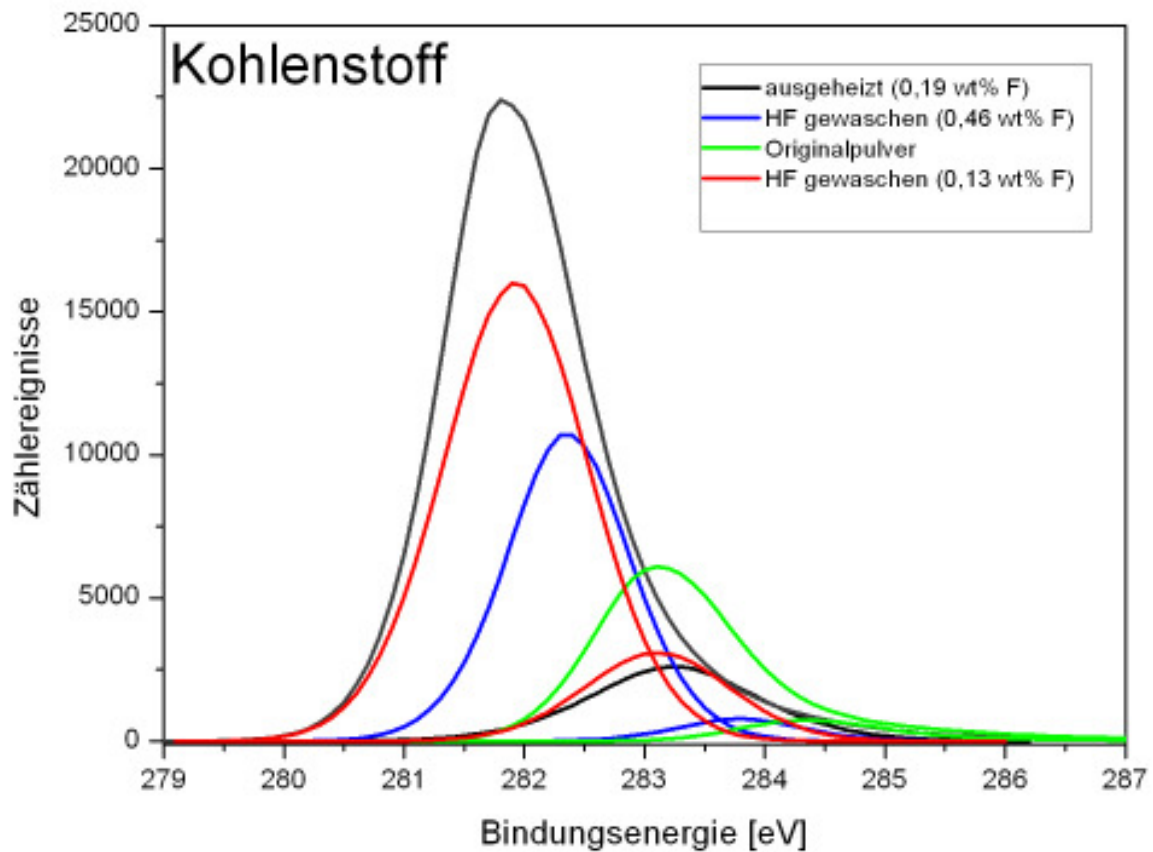


Abb. 4.10: XPS-Kohlenstofflinien von vier SiC-Pulvern.

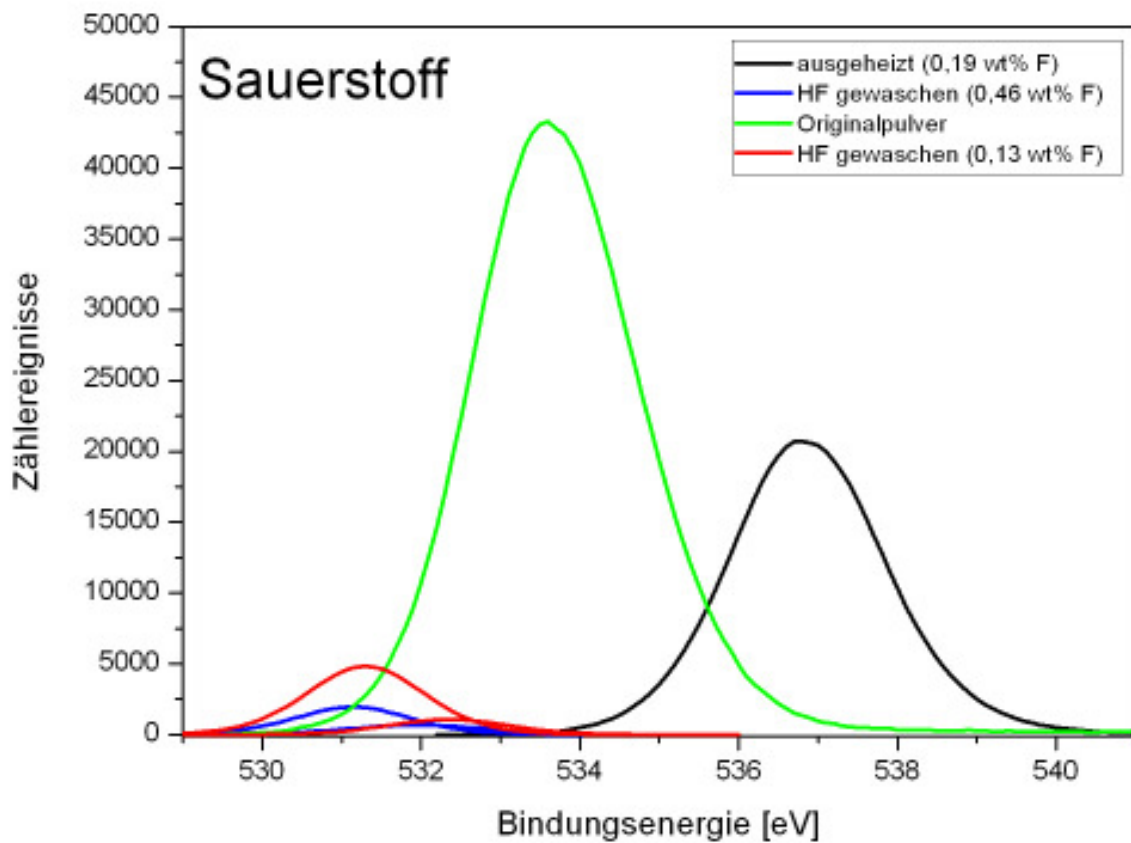


Abb. 4.11: XPS- Sauerstofflinien von vier SiC-Pulvern.



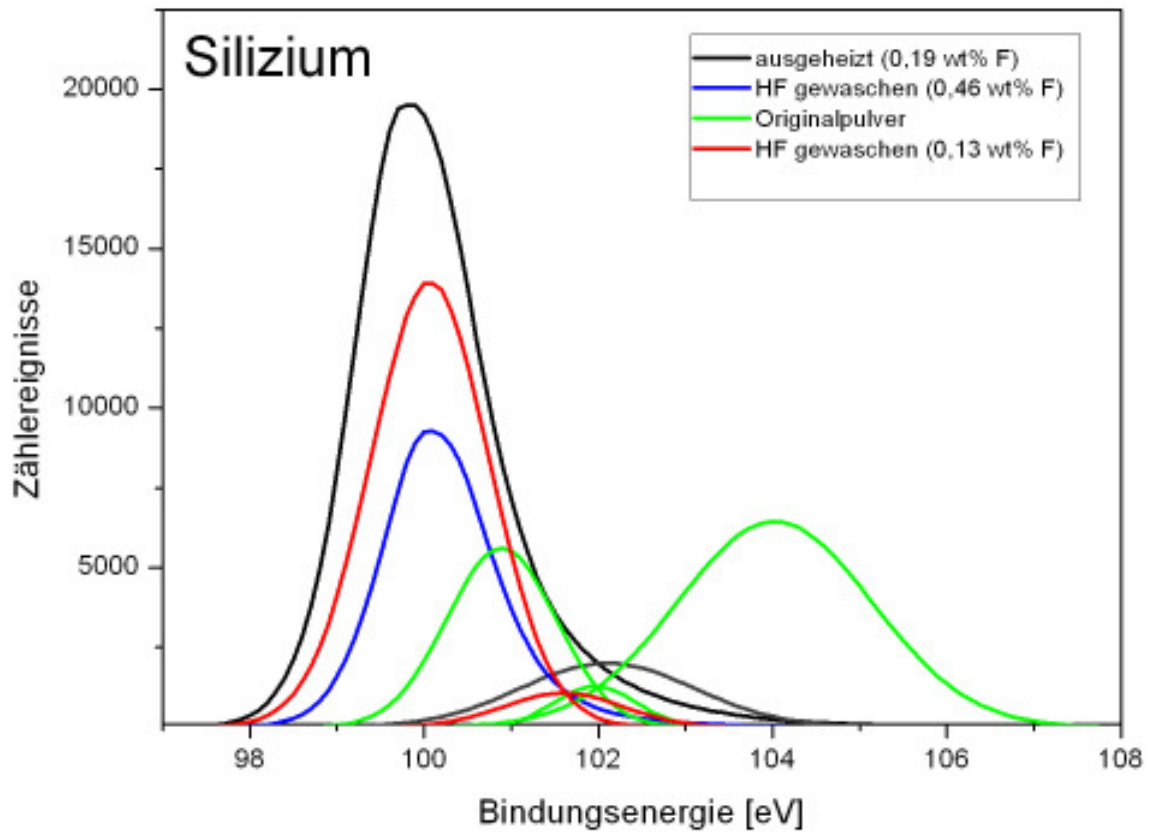


Abb. 4.12: XPS-Siliziumlinien von vier SiC-Pulvern.

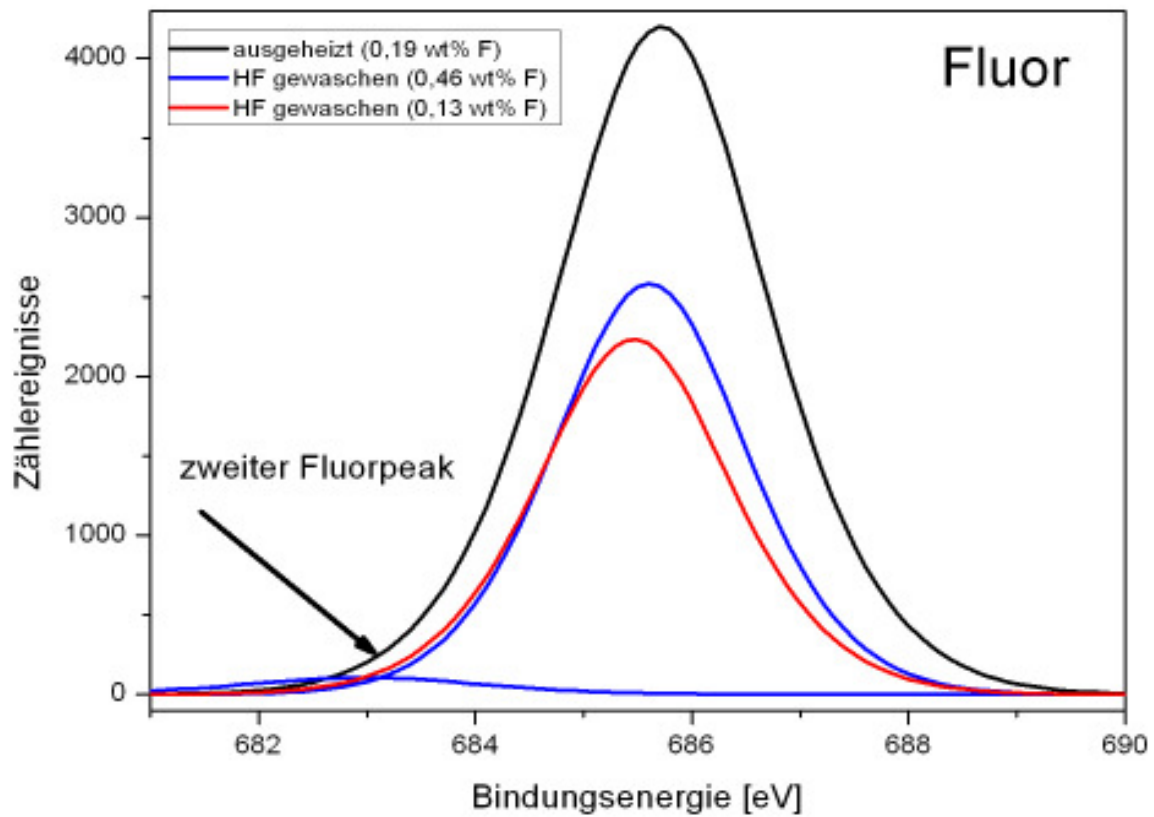


Abb. 4.13: XPS-Fluorlinien von drei HF-behandelten SiC-Pulvern (Originalpulver ist fluorfrei).

Probe	Si	C	O	F
Originalpulver	103/102/101.3	283.1/284.3	533.5	-
HF/ 0.46 Masse-% F	99.75	282/283.4	530.9/535.3	682.9/685.6
HF/ 0.13 Masse-% F	100/101.6	282.2/283.4	531.5/532.1	685.8
HF/ 0.46 Masse-% F/ 0.19 Masse-% F nach Ausheizen	99.9/102.2	282/283.4	536.9	684.2

Tab. 4.3: Gemessene Bindungsenergien in eV. Farbcodierung siehe Text.

Die Farbcodierung in Tabelle 4.3 steht für folgende Spezies: **schwarz: Kohlenwasserstoffe aus der Umgebung; grün: Verbindungen mit OH-Gruppen; rot: SiC; blau: SiO<sub>2</sub>; hellblau: SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>; Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>2</sub>; orange: Fluorverbindungen, verträglich mit SiF<sub>3</sub>.**

Mittels DTA (Kapitel 4.1.2.4) wurde Wasserstoff detektiert, der mit XPS nicht erfasst werden kann. Offen bleiben die genauen Bindungsverhältnisse des Fluors, da in der verfügbaren XPS-Literatur kaum Angaben über C-F Bindungen gemacht werden.

Verbindung	Si	C	O	F
SiO <sub>2</sub>	102.5-103.5	-	532.2	-
SiO <sub>3</sub> C	102.1-102.2	283.7	532.8-533.5	-
SiO <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	101.2-101.6	283.7	532.8-533.5	-
SiOC <sub>3</sub>	100.2-100.3	283.7	532.8-533.5	-
SiC	99.5-100.1	282.5	-	-
Si <sub>4</sub> C <sub>4-x</sub> O <sub>2</sub> (x<2) <sup>[86]</sup>	101.5	283.5-285	533	-
SiF <sub>3</sub>	102	-	-	685-689
SiF	100.6	-	-	689
CF	-	289	-	?
CCF	-	284.4	-	?
COF	-	286.4	?	?
CC	-	282.6	-	-



C (Graphit)	-	284.5	-	-
C-O	-	287.6	-	-
C-O-H	-	286.3	?	-
COOH	-	289.2	?	-
H <sub>2</sub> O	-		536	-

*Tab. 4.4: Bindungsenergien nach der Zusammenstellung von Soche, Hornetz<sup>86</sup> und Önneby<sup>69</sup>. Die Bindungsenergien der CF-Verbindungen sind in der Literatur weitgehend unbekannt.*

Nach der Literatur nimmt für Si-O-C-Verbindungen die Bindungsenergie des Si mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ebenfalls ab, so dass SiC bei knapp 100 eV und SiO<sub>2</sub> bei bis zu 103.5 eV liegt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den vorliegenden Messungen: im Originalpulver wird kein SiC erfasst, da die Eindringtiefe von maximal 5 nm nicht ausreicht, um die Oxidschicht an der Pulveroberfläche zu durchdringen. Es zeigt sich aber auch, dass es sich dabei nicht um reines SiO<sub>2</sub> handelt, sondern um Si-O-C-Phasen mit unterschiedlicher Stöchiometrie. Für die in HF gewaschenen Pulver stimmt die Position des SiC-Signals mit den Literaturwerten überein. In den beiden Pulvern mit mittlerem Sauerstoffgehalt liegen neben SiC verschiedene Oxycarbide vor. Die Energien der nach Maßgabe des Fluor-Spektrums ebenfalls vorhandenen Si-F-Bindungen fallen mit denen der Si-O-C-Phasen zusammen.

### 4.1.2.3 Zetapotenzial

Ergebnisse der Zetapotenzialmessungen an SiC- und Sinteradditivpulvern in wässriger Suspension sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Kenntnis des IEP der Sinteradditive ist wichtig für die Analyse von Messungen an den attritierten, Sinteradditiv enthaltenden Proben SiC-Proben. Der isoelektrische Punkt (IEP) des unbehandelten Pulvers SiC\_50 entspricht im wesentlichen dem von SiO<sub>2</sub> (~ pH 3); er wird demnach von der SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht dominiert. Einen wesentlich höheren IEP zeigen in HF gewaschene SiC-Pulver.

Pulver	SiC_50 Originalzustand	SiC_50 HF-gewaschen	YAG	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IEP bei pH	4.1	7.7 (6-8)	6.5	9	9

Tab. 4.5: Übersicht der isoelektrischen Punkte (IEP) der Ausgangspulver.

In Abbildung 4.14 sind die gemessenen Zetapotenzialkurven dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe unterschiedlicher in HF gewaschener Pulver mit Fluorgehalten von 0.133 bis 0.25 Masse-% verdeutlicht, dass der Fluorgehalt keinen wesentlichen Einfluss auf die pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials bzw. der Oberflächenladung der Pulver hat. Der Plateauwert des Zetapotenzials im sauren Bereich ist gegenüber dem des unbehandelten Pulvers deutlich erhöht. Dagegen führt nachträgliches Ausheizen oder Attritieren der in HF gewaschenen Pulver zu isoelektrischen Punkten und zu Plateauwerten der Oberflächenladung, die zwischen denen des Originalpulvers und der in HF gewaschenen Pulver liegen. In Abb. 4.14 besitzen die Pulverchargen „HF 16.12“ (schwarz), „HF 21.03“ (blau) und „3I“ (grau) alle einen unterschiedlichen Fluorgehalt, aber den gleichen isoelektrischen Punkt. Die 3I-Probe entspricht der Charge aus dem Versuch „Fluorgehalt in Abhängigkeit des HF/H<sub>2</sub>O-Verhältnisses“ (Abb. 4.1). Die roten und gelben Punkte stehen für ein ausgeheiztes bzw. ein attritiertes Pulver. Sowohl Attritieren als auch Ausheizen führt, wie in Kapitel 4.1.2.1 dargestellt, zu einem reduzierten Fluorgehalt. Als Referenz sind in grün die Zetapotenzialwerte des unbehandelten Pulvers eingezeichnet.

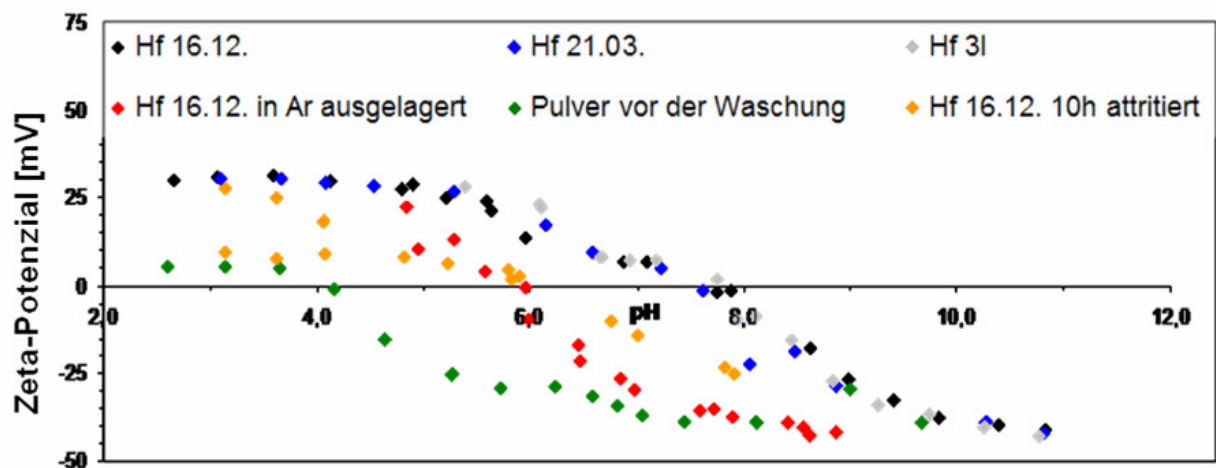


Abb. 4.14: Zetapotenzialkurven für eine unbehandelte und unterschiedliche in HF gewaschene SiC-Proben.

Wie sich das Zetapotenzial bei attritierten Pulvern verhält, die neben SiC zusätzlich Sinteradditive enthalten, zeigt Abbildung 4.15. Es handelt sich dabei um ein YAG-haltiges Pulver auf der Basis des SiC-Pulveransatzes "HF 16.12" (mit hohem Fluorgehalt). Nach Attritierzeiten von 4 und 8 h wurde ein Fluorgehalt von 0.25 (Att8.0) bzw. 0.15 Masse-% (Att8.2) gemessen. Wie bei dem attritierten Pulver in Abb. 4.14 nimmt der IEP durch das Attritieren ab. Diese beiden Pulver (Att8.0 und 8.2) dienen auch zur Untersuchung des HF-Einflusses auf das Sintern (siehe Kapitel 4.2).

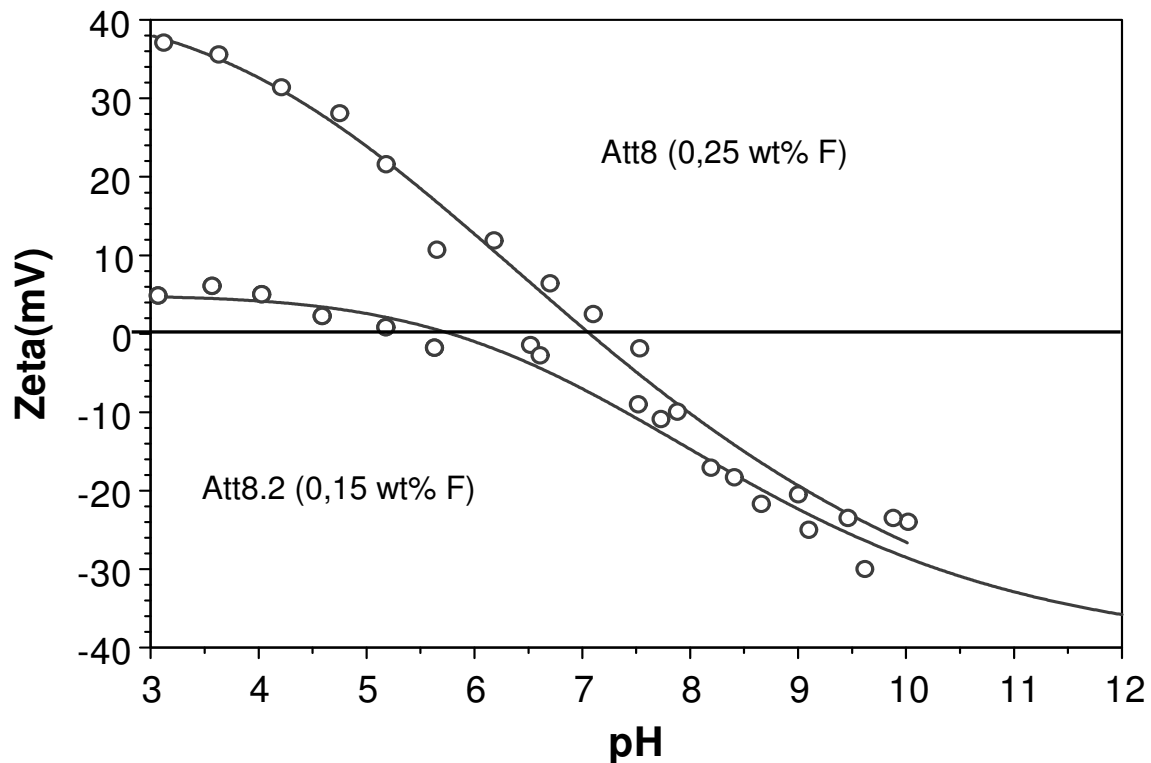


Abb. 4.15: Zetapotenzialkurven zweier attritierter SiC-Pulver mit YAG-Sinteradditiv und Fluorgehalten von 0.25 Masse-% und 0.15 Masse-%.

#### 4.1.2.4 Thermische Analyse

Mittels simultaner thermischer Analyse – Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Differenzkalorimetrie (DTA) – wurden der Masseverlust und der endotherme bzw. exotherme Reaktionscharakter verschiedener in HF gewaschener und nachträglich behandelter Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und mit entsprechenden Ergebnissen des Originalpulvers verglichen. Durchgeführt wurden diese Messungen zunächst in Sauerstoff (Abb. 4.16 - 4.19).

Allgemein fällt auf, dass unabhängig von der Art des Pulvers und der Probenvorbereitung das DTA-Signal ab ca. 300 °C ansteigt (exotherme Reaktion) und ab 800 - 850 °C steil abfällt und schließlich negativ wird (endotherme Reaktion). Die TG-Signale zeigen, dass alle Pulver bis 50 °C Masse in Form von Wasser verlieren. Danach steigt die Masse bei allen SiC-Proben außer bei dem attritierten Pulver bis 450 °C an. Letzteres weist eine Massezunahme nur bis 200 °C auf. Oberhalb der Grenztemperatur von 450 °C bzw. 200 °C verlieren die Proben erneut an Masse. Da in Sauerstoff gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Masseanstieg um eine Oxidation und beim darauf folgenden Masseverlust um eine

Zersetzungsreaktion des Oxids handelt. Der Masseanstieg ist am geringsten beim Originalpulver, das ja bereits >10 Masse-% Sauerstoff enthält.

Die TG- und DTA-Messungen in Abb. 4.20 und 4.21 wurden in Stickstoff durchgeführt, enthalten also keinen Oxidationseffekt. Zusätzlich wurden SiC-Proben mit YAG-Sinteradditiv untersucht. Das DTA-Signal aller drei Proben ist bis ca. 500 °C leicht negativ und steigt dann bis ca. 800 °C stark an. Für die attritierte Probe Att8 und das in HF gewaschene reine SiC-Pulver beobachtet man bereits ab 300 °C einen leichten Anstieg der Masse. Im Unterschied dazu setzt der Anstieg bei der Probe Att8.2, die bis auf einen geringeren Fluoridgehalt mit der Probe Att8 identisch ist, erst bei 500 °C ein. Bei ca. 1000 °C beschleunigt sich der Massezuwachs.

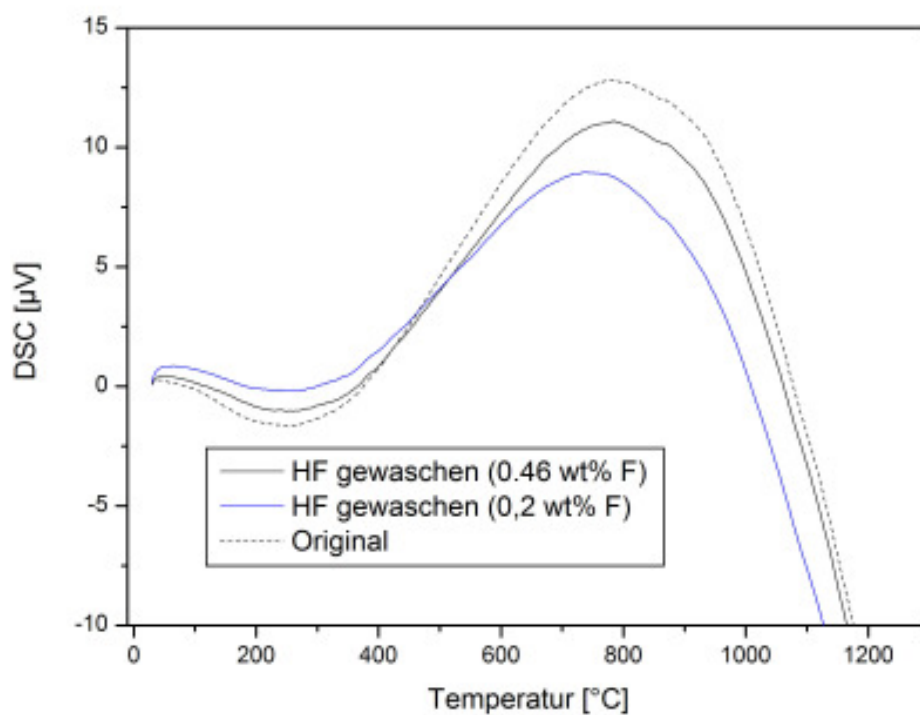


Abb. 4.16: DTA-Kurven für nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt.

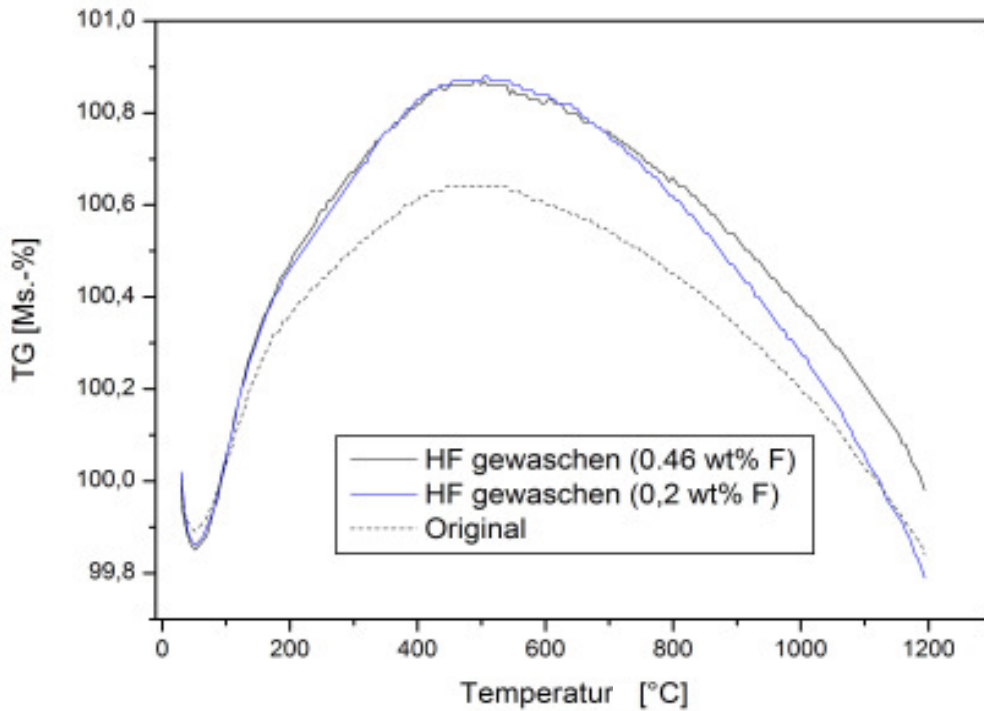


Abb. 4.17: TG-Kurven für nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt.

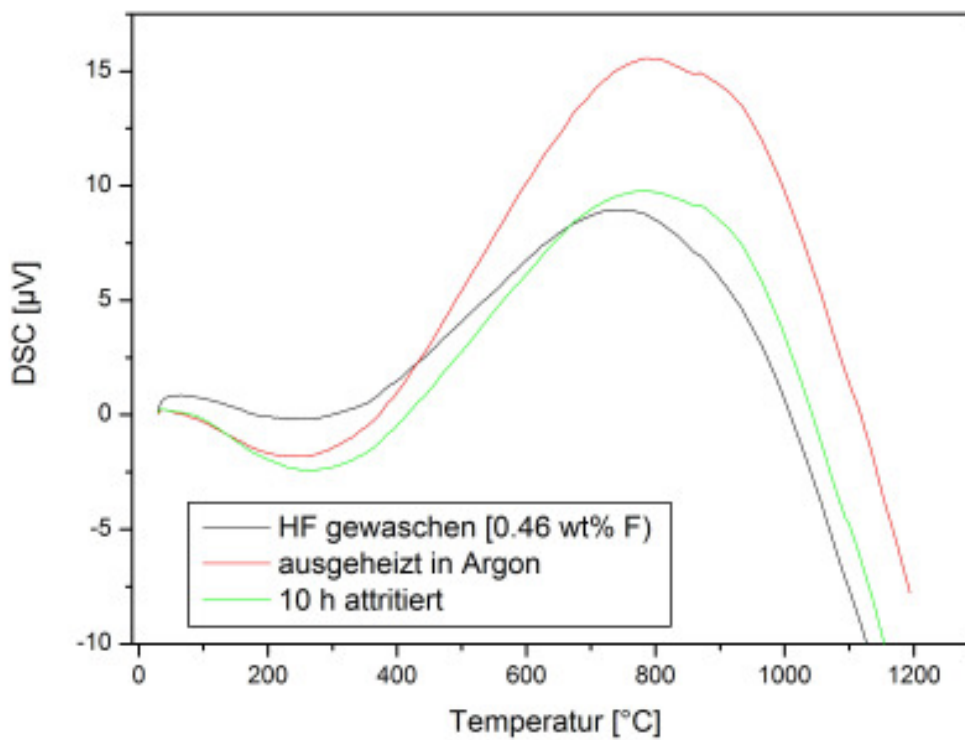


Abb. 4.18: DTA-Kurven für nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt, wobei der Gehalt einmal durch Attritieren und einmal durch Ausheizen reduziert wurde.

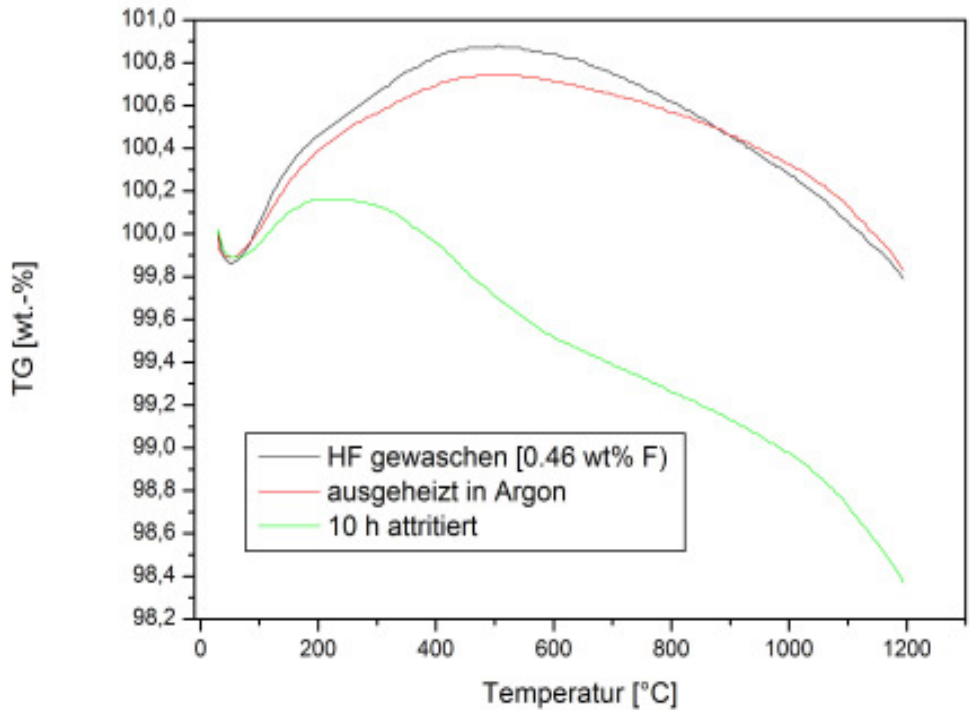


Abb. 4.19: TG-Kurven für nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt, wobei der Gehalt einmal durch Attritieren und einmal durch Ausheizen reduziert wurde.

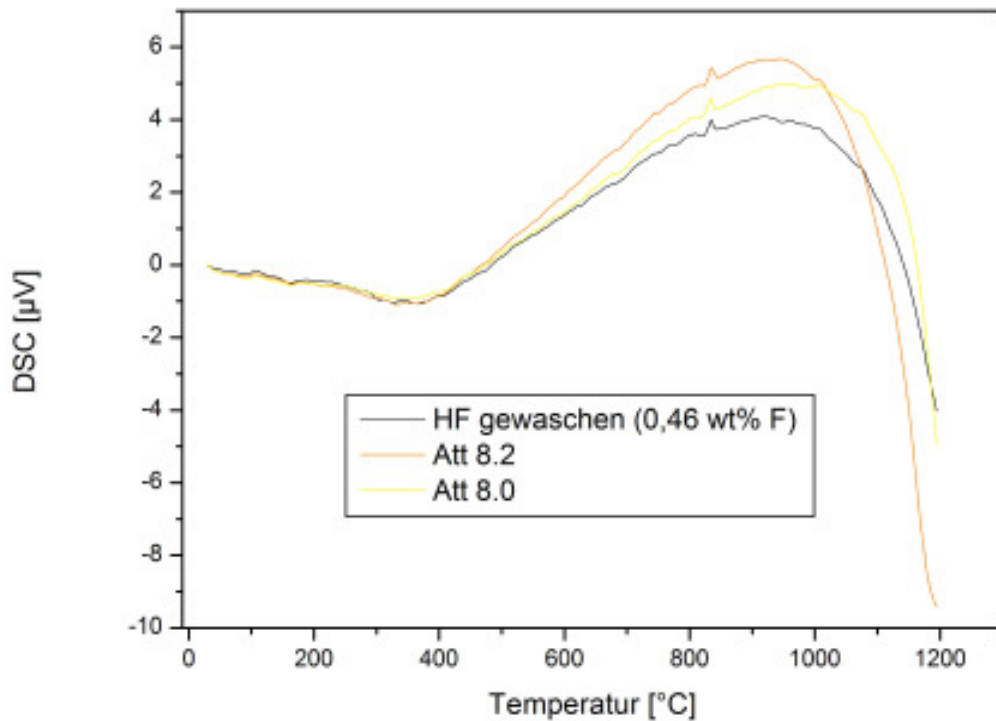


Abb. 4.20: DTA-Kurven zweier attritierter nanokristalliner SiC-Pulver mit YAG-Sinteradditiv mit unterschiedlichen Fluorgehalt im Vergleich zu einem in HF gewaschenen SiC-Pulver.

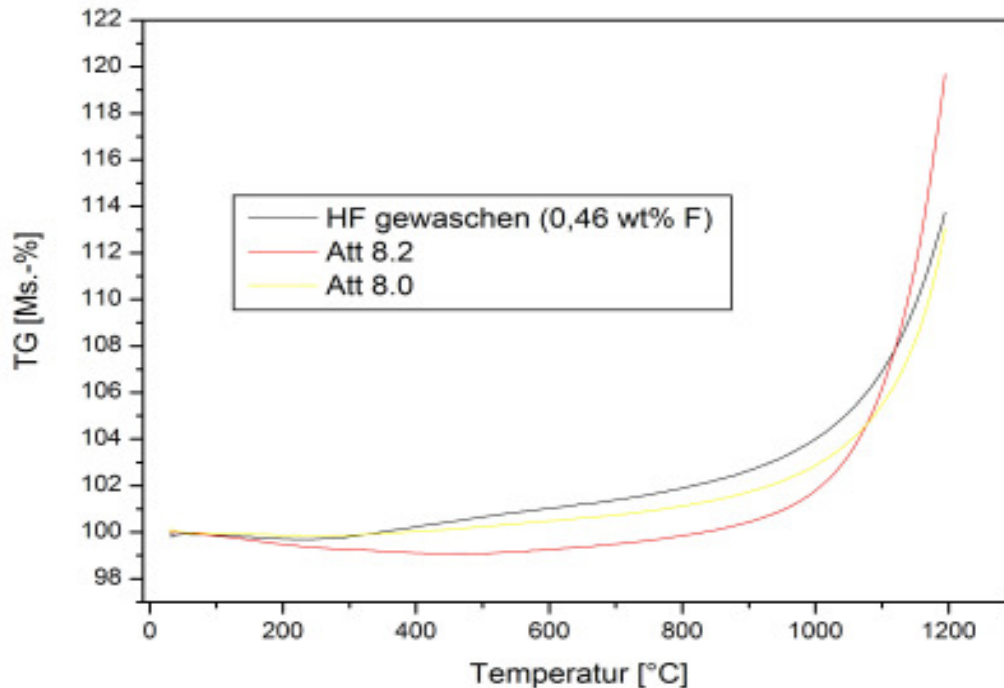


Abb. 4.21: TG-Kurven zweier attritierter nanokristalliner SiC-Pulver mit YAG-Sinteradditiv mit unterschiedlichen Fluorgehalt im Vergleich zu einem in HF gewaschenen SiC-Pulver.

#### 4.1.2.5 Massenspektren

Charakteristische Verläufe einzelner Massesignale als Funktion der Temperatur sind in Abb. 4.22–4.26 gezeigt. Allgemein fällt auf, dass das HF- und das SiF<sub>4</sub>-Signal stark korreliert sind, genau wie das CO- und das CO<sub>2</sub>-Signal. Das SiF<sub>4</sub>-Messsignal ist ein Artefakt, das auftritt, wenn Fluorverbindungen aus der Probe abdampfen. Fluor reagiert mit der Quarzkapillare des Massenspektrometers zu SiF<sub>4</sub>, das ein sehr flüchtiges Gas ist. Man kann diese Methode ganz allgemein zum Nachweis von Fluor in einer Probe benutzen<sup>97</sup>. Die DSC- und TG-Messungen<sup>98</sup> wurden simultan durchgeführt und wurden deshalb bis auf die in Abb. 4.26 aufgeführte Probe in Sauerstoff durchgeführt. Das HF-Signal ist nur bei den in Sauerstoff gemessenen Proben zu sehen; bei den in Stickstoff gemessenen Proben wurde deshalb nur das SiF<sub>4</sub>-Signal aufgetragen.

Breite Maxima in den Fluorsignalen beginnen bei 250°C und bei 850°C und sind für die Probe mit 0.46 Masse-% F deutlich ausgeprägter als bei der mit 0.2 Masse-% F. Als Referenz dient die fluorfreie Originalprobe. Die Signale ab 250°C und 850°C korrelieren mit den DTA- und TG-Messungen (Abb.4.16 und 4.17).



Additivhaltige Proben (Abb. 4.26) zeigen zusätzlich einen drastischen Signalsprung bei ca. 1000°C.

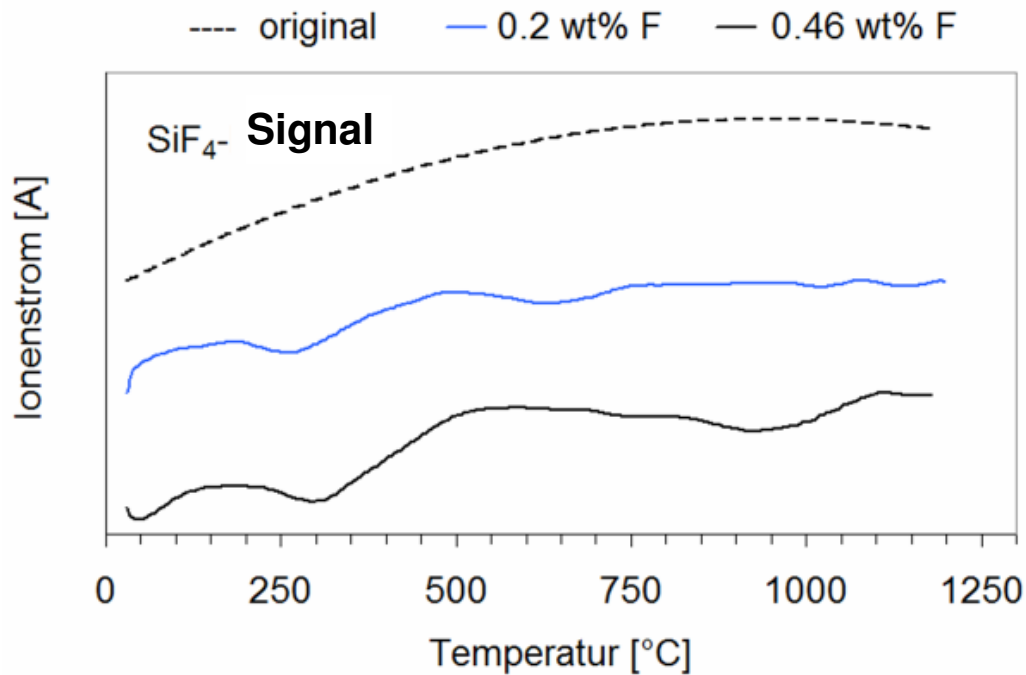


Abb. 4.22: Massenspektroskopische Detektion von Fluor (Signal: SiF<sub>4</sub>) für drei nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichen Fluorgehalt. Anwachsende Signalstärke in negativer y-Richtung.

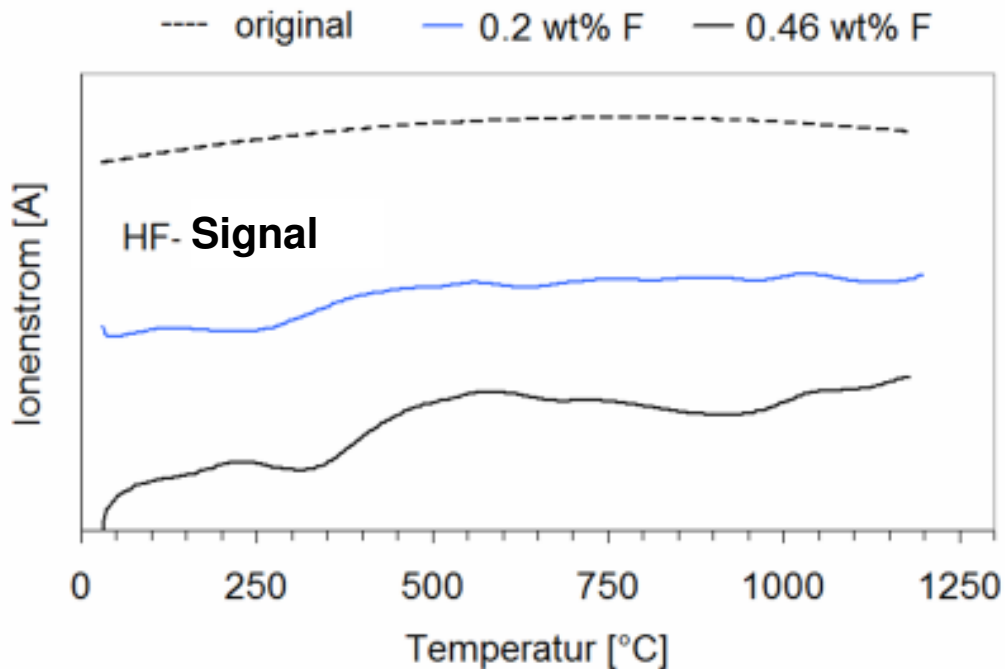


Abb. 4.23: Massenspektroskopische Detektion von Fluor (Signal: HF) für drei nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichen Fluorgehalt. Anwachsende Signalstärke in negativer y-Richtung.

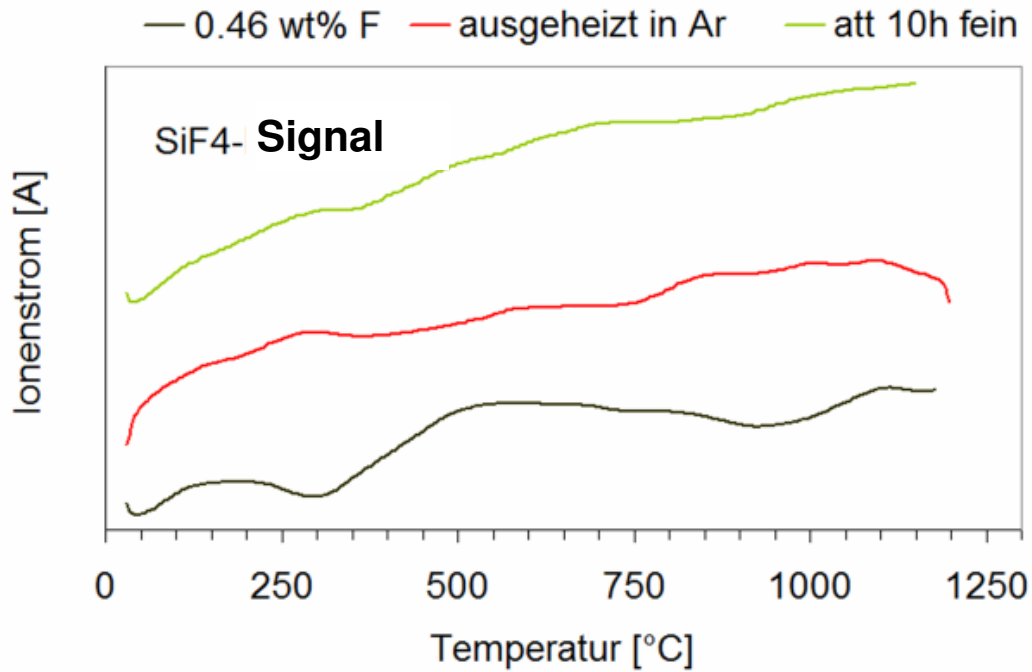


Abb. 4.24: Massenspektroskopische Detektion von Fluor (Signal: SiF<sub>4</sub>) für drei unterschiedlich behandelte nanokristalline SiC-Pulver. Anwachsende Signalstärke in negativer y-Richtung.

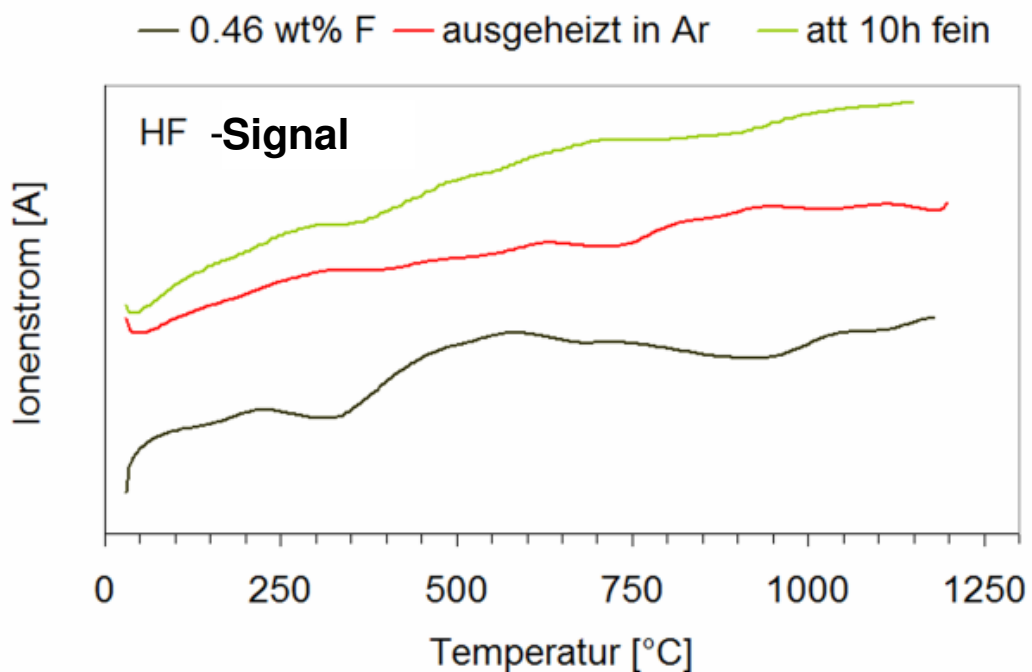


Abb. 4.25: Massenspektroskopische Detektion von Fluor (Signal: HF) für drei unterschiedlich behandelte nanokristalline SiC-Pulver. Anwachsende Signalstärke in negativer y-Richtung

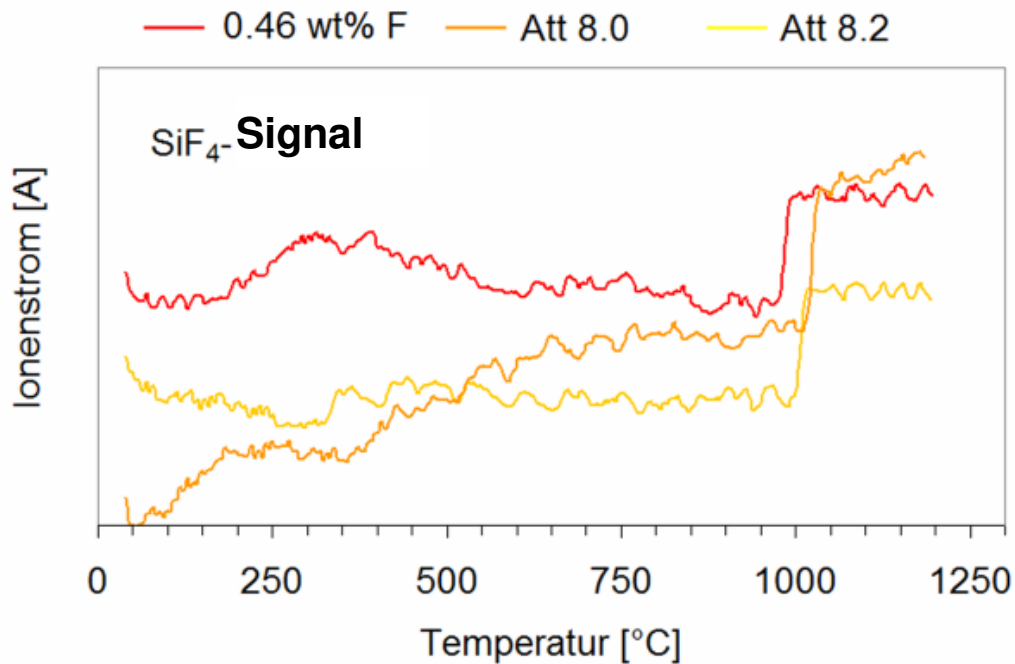


Abb. 4.26: Massenspektroskopische Detektion von Fluor (Signal: SiF<sub>4</sub>) für ein in HF gewaschenes und zwei mit Additiven versetzte nanokristalline SiC-Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt. Anwachsende Signalstärke in negativer y-Richtung (Messung in Stickstoff).

#### 4.1.2.6 Attritieren

Einen Überblick über die untersuchten Pulveransätze sowie die dazugehörigen Analysenergebnisse und Verarbeitungsbedingungen gibt Tabelle 4.6.

Alle Proben wurden in wasserfreiem Ethanol und mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mahlkugeln attritiert. Das SiC-zu-Additiv-Verhältnis betrug dabei 90 : 10 Vol-%. Aus früheren Arbeiten<sup>1</sup> ist bekannt, dass die Sinterkinetik bei dem gewählten molaren Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 60 : 40 maximal ist.

Die Chargen Att1 und Att3 wurden hauptsächlich zur Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens verwendet. Für die mechanischen Messungen wurden die Proben Att6 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinteradditiv) und Att4 (YAG-Additiv) verwendet. Die Chargen Att8 und Att8.2 dienen zur Untersuchung des Fluoreinflusses auf Pulver- und Verdichtungseigenschaften.

Name	Att1	Att3	Att4	Att6	Att8	Att8.2
Additive	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YAG	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YAG	YAG
Mahlkugeln	2 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2 + 1 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Mahlmedium	Wasser- freies Ethanol	Wasser- freies Ethanol	Wasser- freies Ethanol	Wasser- freies Ethanol	Wasser- freies Ethanol	Wasser- freies Ethanol
Mahldauer [h]	4	4	4	4	4	8
Sinter- Temperaturen [°C]	1600/ 1630/ 1660/ 1700/ 1720	1660/ 1690/ 1720	1660/ 1720	1660/ 1720/ 1850	1720	1700/ 1720
Druck [MPa]	0/ 20/ 40/ 50/ 60/ 90	0/ 40/ 60/80	40/ 60	40/ 60/ 90	40/ 60	40/ 60
Sinterzeit [min]	60	30/ 60/ 180	60	60	60	60
IEP [pH]	7.9	5	4.8	7	7.5	5.3
BET- Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	45.3	45.5	49.6	46.1	39.6	50.3
Oxidgehalt [Masse-%]	5.2	6.4	6.7	5.5	5.3	6.8
Fluorgehalt [Masse-%]	0.15	0.16	0.16	0.14	0.25	0.15
Stickstoffgehalt [Masse-%]	0.2	0.3	0.4	0.14	0.1	0.6

Tab. 4.6: Übersicht über Verarbeitungsbedingungen und Analysenergebnisse der hergestellten Pulveransätze.

Die BET-Messungen der attritierten Pulver weisen für die YAG-haltigen SiC-Proben etwas höhere spezifische Oberflächen aus als für die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -haltigen; nur die Att8-Pulvercharge, die allerdings einen deutlich höheren Fluorgehalt zeigt, weicht hiervon ab. Die niedrigste BET-Oberfläche findet man somit beim höchsten Fluorgehalt.

Unabhängig von der Art der Additive können einige allgemeine Aussagen zum Attritierprozess gemacht werden. Anhand des leicht variierenden Stickstoffgehaltes lässt sich zeigen, dass der Abrieb unter Verwendung feinerer Mahlkugeln (1 mm) fast doppelt so hoch ist wie mit gröberen (2 mm). Der höhere Stickstoffgehalt geht Hand in Hand mit einem höheren Sauerstoffgehalt. Beide Werte haben einen Einfluss auf das Zetapotenzial (vgl. Abb. 4.14).

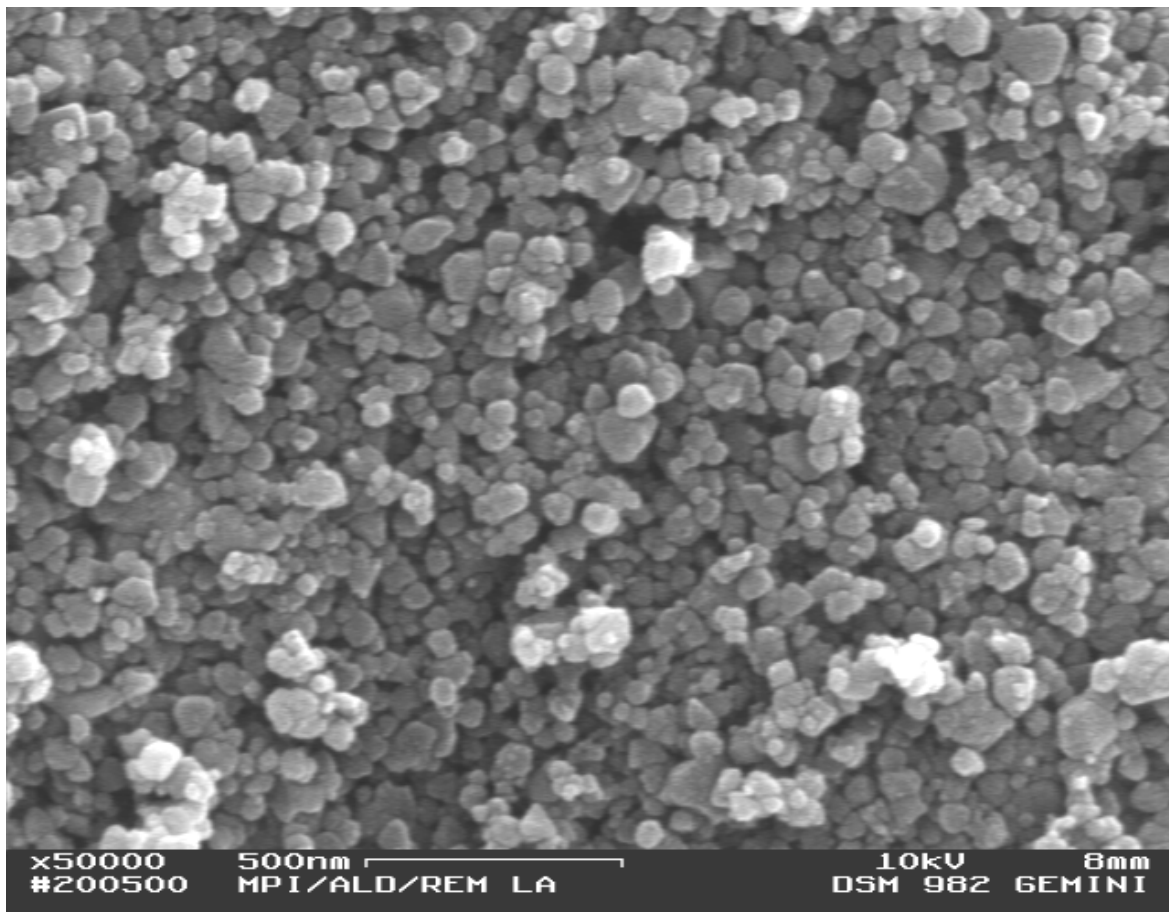


Abb. 4.27: REM-Aufnahme von attritierten SiC-Pulvern mit YAG-Additiv (Att8.2).

#### 4.1.2.7 Grünkörperherstellung

Die beiden REM-Rückstreuerelektronenbilder Abb.4.28 zeigen kaltisostatisch gepresste und durch osmotisch induzierte Verfestigung<sup>65</sup> hergestellte Grünkörper im Vergleich. Die yttriumhaltigen Sinteradditive erscheinen durch den Ordnungszahl-

kontrast hell. Für den durch Pressen hergestellten Grünkörper ist die Verteilung der Additive sehr homogen. Außerdem führt das kaltisostatische Pressen trotz der geringen Schüttdichte der nanoskaligen Pulver zu vergleichsweise hohen Gründichten über (50 % der theoretischen Dichte), was darauf hinweist, dass die Pulverkonditionierung durch Attritieren in wasserfreiem Ethanol und anschließendes Trockensieben zu weichen, durch den Pressvorgang wieder auflösbaren Agglomeraten führt<sup>28</sup>.

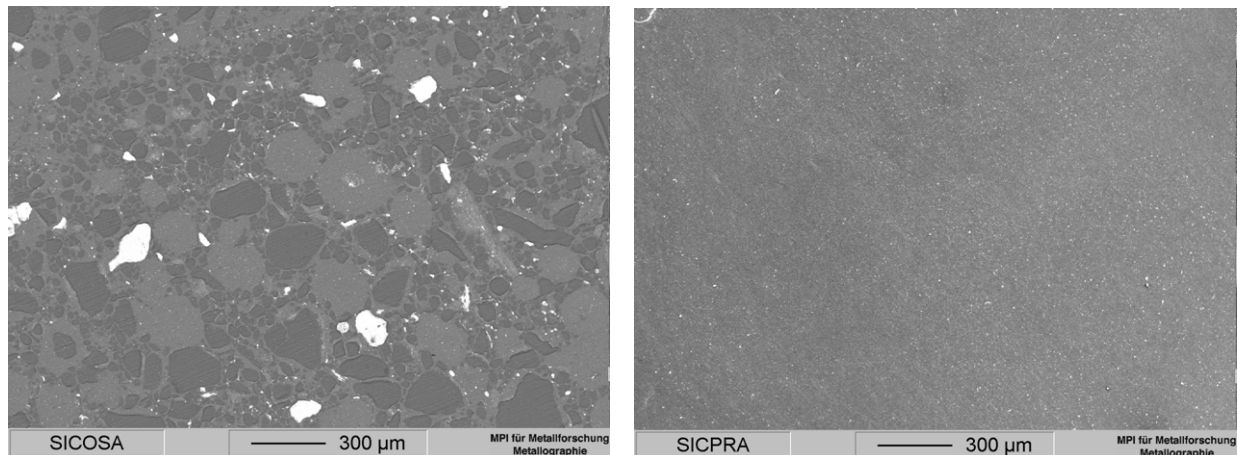


Abb. 4.28 REM-Rückstreuelektronenbilder eines Osmose-verfestigten Grünkörpers (links) und eines kaltisostatisch gepressten Grünkörpers (rechts).

Im Gegensatz hierzu besitzt der osmotisch verfestigte Grünkörper in Abb. 4.28 (links) eine äußerst inhomogene Phasenverteilung auf einer Längenskala von 300 µm. Yttrium und damit die Sinteradditive sind in den hell erscheinenden Bereichen konzentriert. Bei der Gründichte erreicht man auf diesem Wege nur Werte um 35 % der theoretischen Dichte. Auf der Grundlage der unerwartet positiven Ergebnisse durch kaltisostatisches Pressen wurden weitere mögliche Formgebungsverfahren für die nanokristallinen Pulver nicht weiter verfolgt.

## 4.2 Hochtemperaturverdichten der nanokristallinen Pulver

### 4.2.1 Gasdrucksintern

Um einen Überblick über das Sinterverhalten von SiC-Nanopulvern mit flüssigphasenbildenden Sinteradditiven zu bekommen, wurden die Pulverchargen Att1 - Att6 außer durch Sinterschmieden auch durch Gasdrucksintern verdichtet. Dies führt zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Korngröße, Korngrößenverteilung und Dichte. Trotz markantem Kornwachstum war es beim Gasdrucksintern nicht möglich, eine relative Dichte von 97 % zu überschreiten. Die

vereinzelt verbleibenden Restporen liegen dabei im  $\mu\text{m}$ -Bereich (Abb. 4.29, kleines Bild) und können auch durch längere Haltezeiten oder höhere Sintertemperaturen nicht eliminiert werden. Das große Bild in Abbildung 4.29 zeigt, dass neben den Poren durchaus ausgedehnte dichte Bereiche existieren, in denen auch die Phasenverteilung homogen ist. Außerdem ist zu erkennen, dass sich plattenförmige Körner ausgebildet haben, was auf die  $\beta$ -zu- $\alpha$ -SiC-Umwandlung zurückzuführen ist<sup>1</sup>. Die durchschnittliche Korngröße solcher Proben liegt unabhängig von der Art und Menge der Sinteradditive bei 200 nm und größer. Ebenfalls auffällig sind Bereiche, in denen Riesenkorngrowth in Kombination mit lokalen Additivansammlungen zu beobachten ist

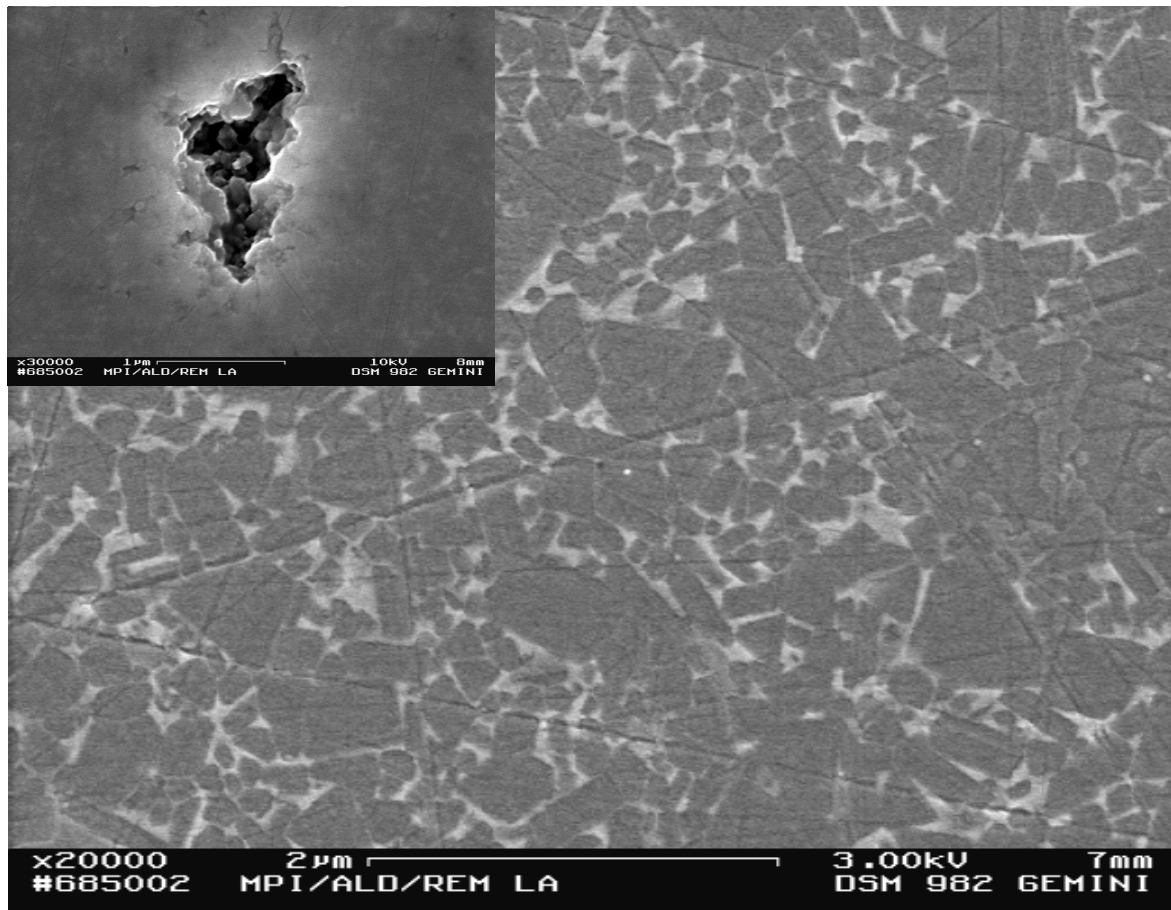


Abb. 4.29: REM-Aufnahme von gasdruckgesinterten SiC mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Additiv. Gesintert bei  $1850^\circ\text{C}$  und 10 MPa Stickstoffdruck. Kleines Bild: Pore.

#### 4.2.2 Vorsintern als Vorbereitung zum Sinterschmieden

Vor dem Sinterschmieden werden die Proben bei  $1600^\circ\text{C}$  in Stickstoff vorgesintert. Dabei schmilzt die Flüssigphase partiell auf und verteilt sich gleichmäßig zwischen den SiC-Körnern, was zu einer höheren mechanischen Festigkeit der Formkörper

führt. Notwendig ist dies aus zwei Gründen. Erstens setzt der Stempel der zum Sinterschmieden verwendeten uniaxialen Heißpresse mit einer Kraft von ca. 10 kN auf der Probe auf, was einen lediglich verpressten Grünkörper zerstören würde. Zweitens erleichtert das Vorsintern das Planparallelschleifen der Proben vor dem Sinterschmieden. Ein beidseitiges Planparallelschleifen garantiert später beim Sinterschmieden eine gleichmäßige Druckverteilung.

Die vorgesinterten Proben zeigen eine relative Dichte von etwa 70 % und einen Masseverlust von ca. 3.5 Masse-%.

Die Gefüge der vorgesinterten Proben sind unabhängig vom Additivsystem homogen, sowohl bezüglich der Additiv- als auch der Porenverteilung. Die einzige Probencharge mit geringerer Homogenität (durch einen Anteil übergroßer Poren) basiert auf Att8-Pulver, das aber – als mögliche Ursache – einen deutlich höheren Fluorgehalt aufweist als die anderen Pulverchargen (siehe Abschnitt 4.1.2.6).

### **4.2.3 Sinterschmieden**

Für das Sinterschmieden (vgl. Abschnitt 3.6.4) wurden als erstes die Parameter Druck, Temperatur und Zeit so optimiert, dass die Gefüge vollständig verdichtet waren und möglichst wenig Kornwachstum zeigten (Pulverchargen Att1 bis Att6). Weiter wurde der Einfluss des Fluorgehaltes bzw. des HF-Waschens auf das Sinterverhalten evaluiert (Chargen Att8 und Att8.2). Das Sinterschmieden spröder keramischer Materialien beruht auf einer Hochtemperaturverformung durch Korngrenzengleiten (beziehungsweise, im Falle der Verdichtung mit Flüssigphase, durch viskoses Fließen der Sekundärphase an den Korngrenzen) und ist deshalb ausschließlich für ultrafeine Pulver möglich<sup>28</sup>. Ein Sinterschmiede-Versuch mit  $\mu$ -Pulver bei 1720 °C und 60 MPa führte zum Zerschneiden der Probe.

#### **4.2.3.1 Einfluss von Druck und Temperatur**

Tabelle 4.7 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Sinterschmiede-Experimente. Die Stauchung in z-Richtung wird dabei nach folgender Formel berechnet:

$$\epsilon_z = \ln(L/L_0) \quad , \quad [9]$$



wobei  $L$  die Ausgangshöhe und  $L_0$  die Probenhöhe nach der Verformung ist (vgl. Abb. 4.30; rechts die vorgesinterte, planparallel geschliffene Probe und links die Probe nach dem Sinterschmieden).

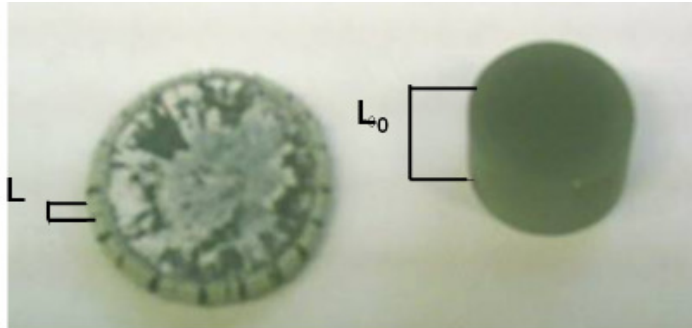


Abb. 4.30: Nanokristalline SiC-Proben vor (rechts) und nach dem Sinterschmieden (links).  $L_0$  entspricht ca. 10 mm,  $L$  entspricht ca. 3 mm).

In der Abb. 4.30 rührt die weiße Schicht auf der sintergeschmiedeten Probe von Bornitrid her, das zum Schutz vor Reaktionen zwischen Probe und Graphittiegel auf die Probenoberfläche aufgetragen wird. Bornitrid reagiert nicht mit der Probe, während Kohlenstoff bei der Sintertemperatur zur Reduktion der Sinteradditive und damit zu einem erhöhten Masseverlust führen kann.

Sinterschmieden führt zu Zugbelastungen und deshalb zu Rissen im Randbereich der Proben. Dieser unvollständig verdichtete Randbereich, in dem auch Poren verbleiben, wurde daher vor den weiteren Untersuchungen abgetrennt und verworfen. Weitere Einzelheiten der Dichteverteilung in den Proben nach dem Sinterschmieden wurden durch Mayo<sup>34,36</sup> beschrieben. Die Druckverteilung beim Sinterschmieden ist nicht völlig homogen. Während an den Auflageflächen die höchsten Drücke anliegen, wird die Peripherie der Probe eher leicht entlastet. Wie sich dies auf die Verformung und damit auch auf die Dichte auswirkt, ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Die Abbildung zeigt drei Proben mit unterschiedlichen Stauchungsgraden. Die unterschiedlichen Farben der Schliefflächen entsprechen Dichteunterschieden: dunkle Bereiche sind vollständig verdichtet, während die helleren Bereiche Dichtewerte von 92 - 95 % aufweisen. Bei Stauchungsgraden im Bereich von  $\epsilon_z = 0,4$  werden die Proben nur unvollständig verdichtet (links), während mit einer Stauchung von  $\epsilon_z = 0,73$  eine vollständige Verdichtung erzielt werden kann (rechts).

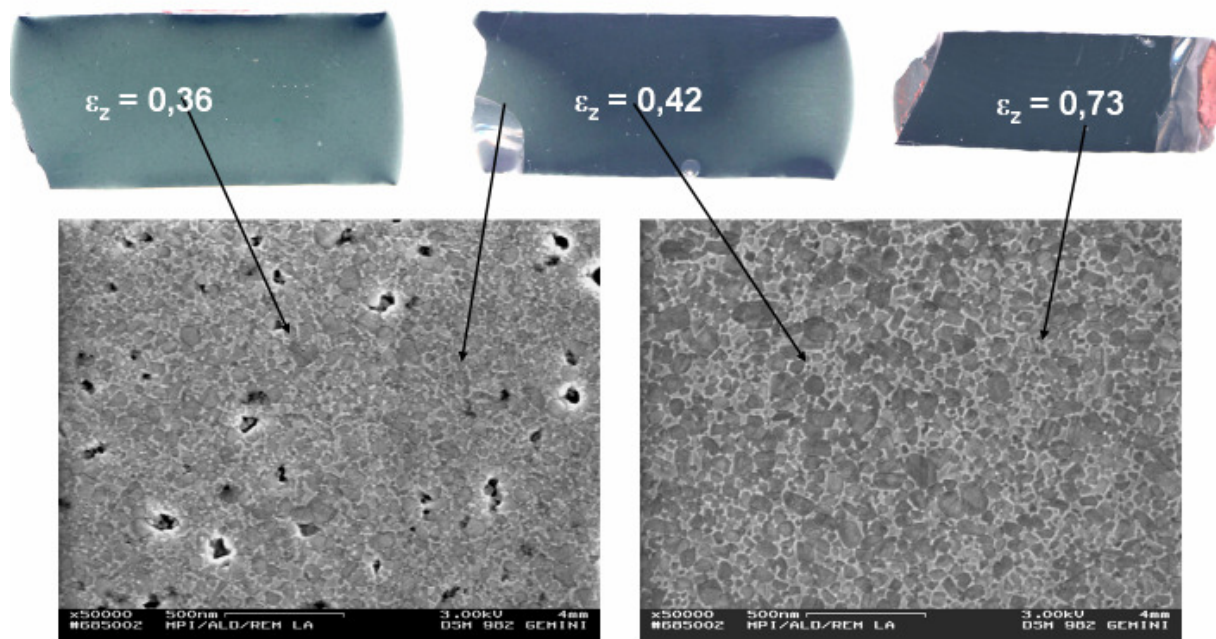


Abb. 4.31: Dichtegradienten in sintergeschmiedeten Proben und dazugehörige Gefügeausprägungen (Beispielbilder) bei unterschiedlichen Verformungsgraden.

Probenreihe	$\epsilon_z$	$\epsilon_r$	$\epsilon_z/\epsilon_r$	Temperatur [°C]_Druck [MPa]	Dichte [%]
Att1	0.86	-		1660_90	100
Att1	0.32	0.03	10.66	1630_20	92
Att3	0.44	0.11	4	1660_40	95
Att3	0.63	0.25	3.5	1720_40	99
Att3	0.94	0.30	3.13	1720_60	100
Att3	0.63	0.16	3.75	1660_80	96
Att6	1.19	0.46	2.59	1850_40	98
Att6	0.85	0.38	2.24	1720_60 (60 min)	100
Att6	0.82	0.25	3.28	1720_60 (30 min)	100
Att6	0.77	0.22	3.5	1660_90	99
Att6	0.86	0.28	3.1	1660_90 (+)	96
Att6	1.14	0.44	2.6	1720_60 (+)	96
Att4	0.64	0.12	5.3	1720_40	99
Att4	0.36	0.11	3.3	1660_60 (+)	100
Att4	0.95	0.34	2.8	1720_60 (+)	100

Att4	0.74	0.22	3.36	1720_60 (+)	100
Att4	0.41	0.05	10.25	1660_60	95
Att6	0.83	0.36	2.3	1720_60	100
Att6	0.78	0.38	2.05	1720_60	100
Att6	0.81	0.38	2.13	1720_60	100
Att6	0.75	0.27	2.77	1720_60	100
Att6	0.7	0.27	2.59	1720_60	100
Att6	0.77	0.28	2.75	1720_60	100
Att6	0.73	0.28	2.61	1720_60	100
Att8	1.04	0.43	2.41	1720_40	97
Att8	0.75	0.42	1.79	1720_60	96
Att8.2	1.16	0.5	2.32	1720_60	97
Att8.2	0	0	0	1720_0 (drucklos gesintert)	ca. 92
Att8.2	1.04	0.45	2.31	1720_40	100
Att8	1.2	0.64		1720_60	97
$\mu\text{m-SiC}$ mit YAG	1.27	0.69	1.84	1850_60	97
$\mu\text{m-SiC}$ mit YAG		-		1720_40	zerbröselt

Tab. 4.7: Überblick Sinterschmiede-Experimente an SiC. Rot: Proben mit YAG-Additiv. Schwarz: Proben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Additiv. Sinterschmiede-Zeit 45 min, soweit nicht anders angegeben. Ein (+) bedeutet, dass der Druck während der Haltezeit weiter erhöht wurde.

Vollständig verdichtete und nanokristalline Gefüge konnten mit optimierten Sinterschmiede-Parametern für alle Pulver außer dem hoch fluorhaltigen Pulver Att8 erreicht werden.

Abbildung 4.32 zeigt die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur und Abbildung 4.33 diejenige vom Druck. Es ist offensichtlich, dass mit steigender Temperatur und steigendem Druck auch die Enddichte ansteigt. Trägt man die Dichte gegen die Temperatur auf, so resultieren zwei druckabhängige Kurven, und trägt man die Dichte gegen den Druck auf, so resultieren zwei temperaturabhängige Kurven, die

jeweils nicht zusammenfallen. Wenn jedoch die Dichte über der Verformung aufgetragen wird, wie in Abbildung 4.34 gezeigt, so fallen die Kurvenverläufe für unterschiedliche Temperaturen (1660°C und 1720°C) zusammen. Die gleiche Beobachtung gilt auch für unterschiedliche Drücke. Damit erweist sich der Verformungsgrad (bzw. die Stauchung in z-Richtung) als ein geeigneter unabhängiger Parameter zur Beschreibung der Verdichtung beim Sinterschmieden. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Sinterschmiedeeexperimente unter konstanter Last durchgeführt werden und die Verformung deshalb von der temperaturabhängigen Viskosität der Flüssigphase in den Proben bestimmt wird. Die Verformung bei einer gegebenen Kombination aus Druck und Temperatur ist damit auch vom Sinteradditiv abhängig. Für unterschiedliche Additivsysteme müssen die Sinterparameter daher separat optimiert werden. Bei Verwendung von YAG sind offensichtlich Temperaturen von 1720°C und Drücke von 60 MPa zielführend, um eine möglichst feinkörnige Mikrostruktur zu erhalten. Unterhalb 1720°C ist die Flüssigphase nicht niederviskos genug. Für das  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Additiv genügt eine Temperatur von 1660°C, wenn der Druck dementsprechend hoch gewählt wird. Korngröße und Korngrößenverteilung (Kapitel 4.2.3.3) werden dabei am stärksten von der Temperatur und der Haltezeit beeinflusst. Sowohl höhere Temperaturen als auch längere Haltezeiten führen zu mehr Diffusion und somit zu Kornwachstum.

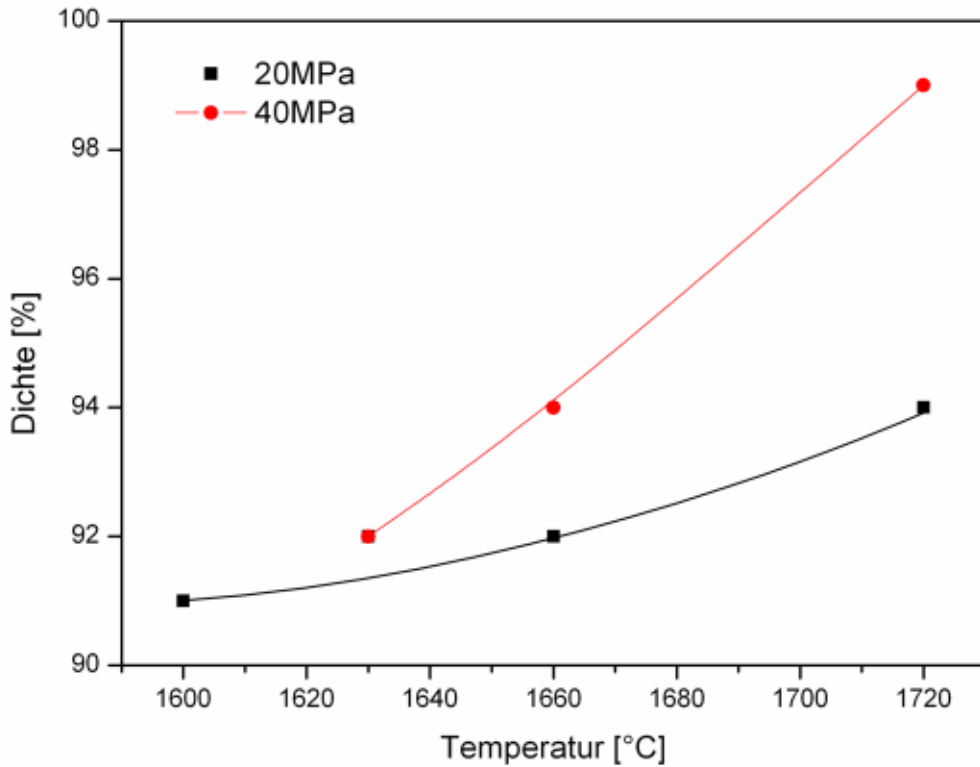


Abb. 4.32: Einfluss der Sinterschmiede-Temperatur auf die Enddichte für unterschiedliche uniaxiale Drücke.

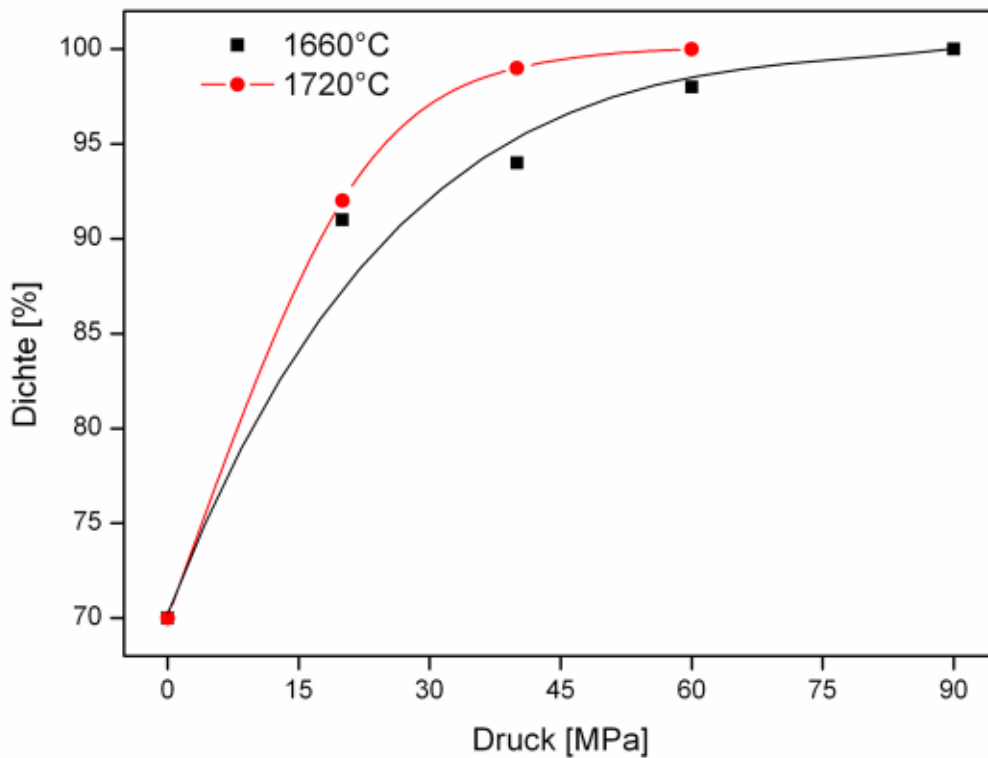


Abb. 4.33: Einfluss des uniaxialen Druckes auf die Enddichte bei unterschiedlichen Sinterschmiede-Temperaturen.

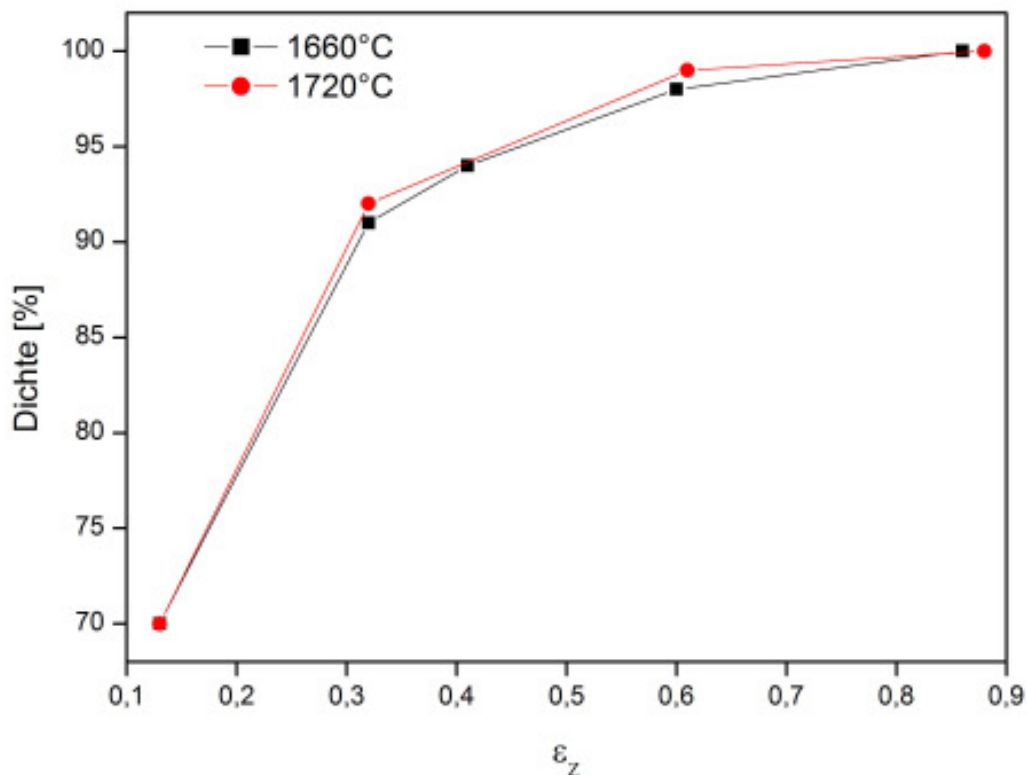


Abb. 4.34: Abhängigkeit der erreichten Enddichte vom Verformungsgrad in z-Richtung für unterschiedliche Sinterschmiede-Temperaturen.

#### 4.2.3.2 Gefüge

Ein typisches rasterelektronenmikroskopisches Gefügebild einer sintergeschmiedeten nanokristallinen SiC-Keramik ist in Abbildung 4.35 wiedergegeben.

Das Gefüge ist homogen und ohne erkennbare Textur in Bezug auf die Pressrichtung. Die mittlere Korngröße variiert stark mit der Temperatur und der Haltezeit und liegt für Abbildung 4.35 bei  $d_{50} = 60$  nm. Die Temperatur- und Druckbedingungen waren in diesem Fall 1660°C und 90 MPa.

Nach dem Vorsintern bei 1600°C besitzt die Probe eine relative Dichte von 70 %, wobei sich die Porengröße im Bereich der Korngröße bewegt. Es handelt sich dabei um offene Porosität. Der Masseverlust beträgt bis 1600°C ca. 1.6 %, was ungefähr der Hälfte des Gesamt-Masseverlustes entspricht. Nach dem Sinterschmieden, also nach vollständiger Verdichtung, beträgt der Masseverlust um 3.2 %.

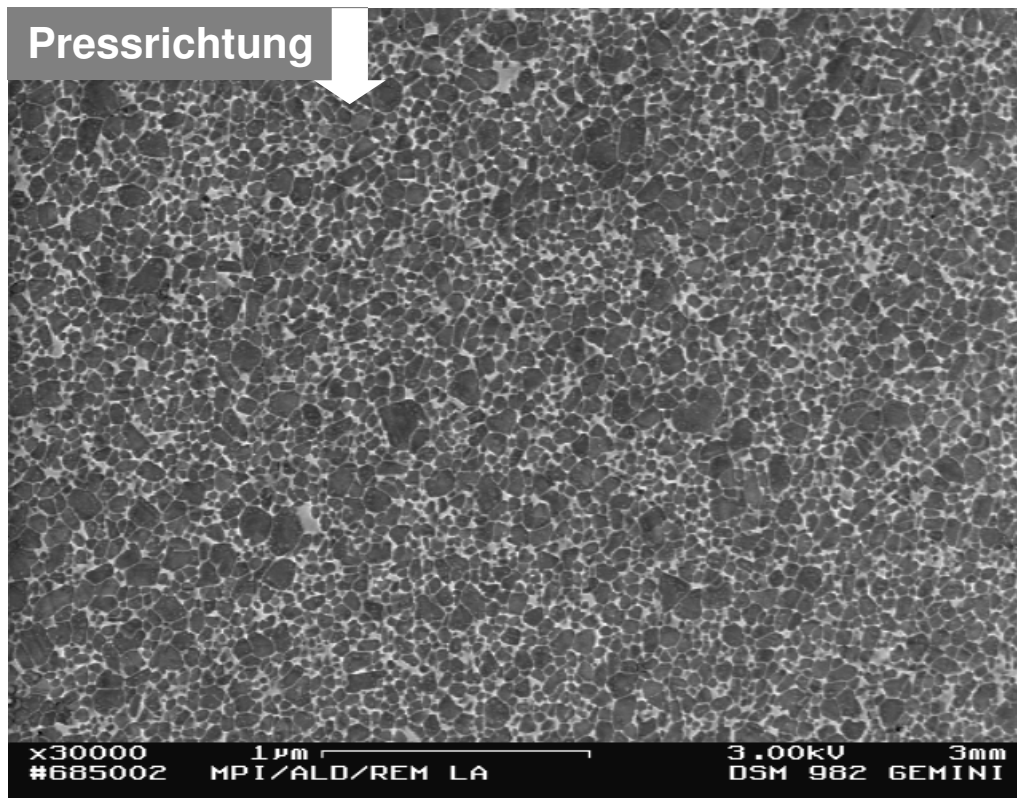


Abb. 4.35: REM Aufnahme eines typischen, durch Sinterschmieden hergestelltes Nano-SiC-Gefüge (Probenserie Att1, 1660 °C/ 90 MPa).

Wie schon erwähnt, ist die beim Sinterschmieden erreichte Dichte der Proben in erster Linie eine Funktion des erzielten Verformungsgrades; hohe Dichten können entweder durch Druck- oder Temperaturerhöhung erhalten werden. Die Parameterwahl hat allerdings einen deutlichen Einfluss auf die Gefügefinesse: höhere Drücke führen zu keiner deutlichen Veränderung des Gefüges (insbesondere ist keine Orientierungstextur oder Formanisotropie der Körner zu erkennen). Die Temperatur wirkt sich hingegen deutlich auf die mittlere Korngröße bzw. auf die Korngrößenverteilung aus. Um diesen Einfluss herauszuarbeiten, wurden quantitative Auswertungen von Gefügebildern mit Hilfe der Linearanalyse durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3.2). Für die folgende Diskussion werden die hieraus resultierenden mittleren Sehnenlängen als Maß für die mittlere Korngröße verwendet.

Dabei werden Unterschiede in der Korngröße bzw. der Korngrößenverteilung für unterschiedliche Temperaturen oder Sinterzeiten beobachtet. Zwischen dem beim Sinterschmieden angelegtem Druck und der Korngröße kann dagegen kein Zusammenhang festgestellt werden. Die Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen exemplarisch zwei Korngrößenverteilungen von Proben, die mit unterschiedlichen

Druck-Temperatur-Kombinationen zu nahezu theoretischer Dichte verdichtet wurden. Die zugehörigen mittleren Korndurchmesser ergeben sich zu 55 nm bzw. 75 nm.

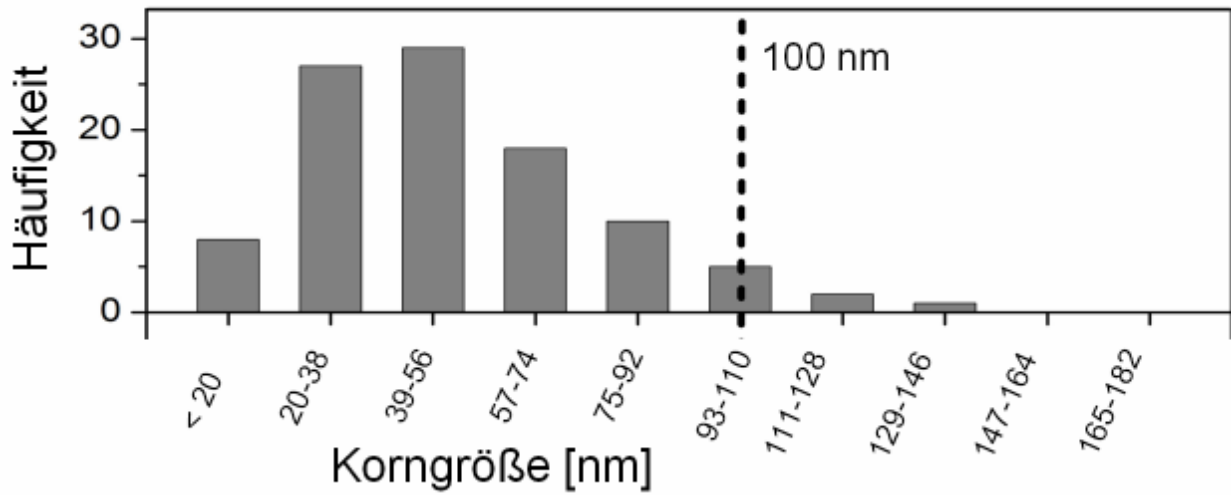


Abb.: 4.36: Korngrößenverteilung nach dem Sinterschmieden bei 1660 °C / 90 MPa.

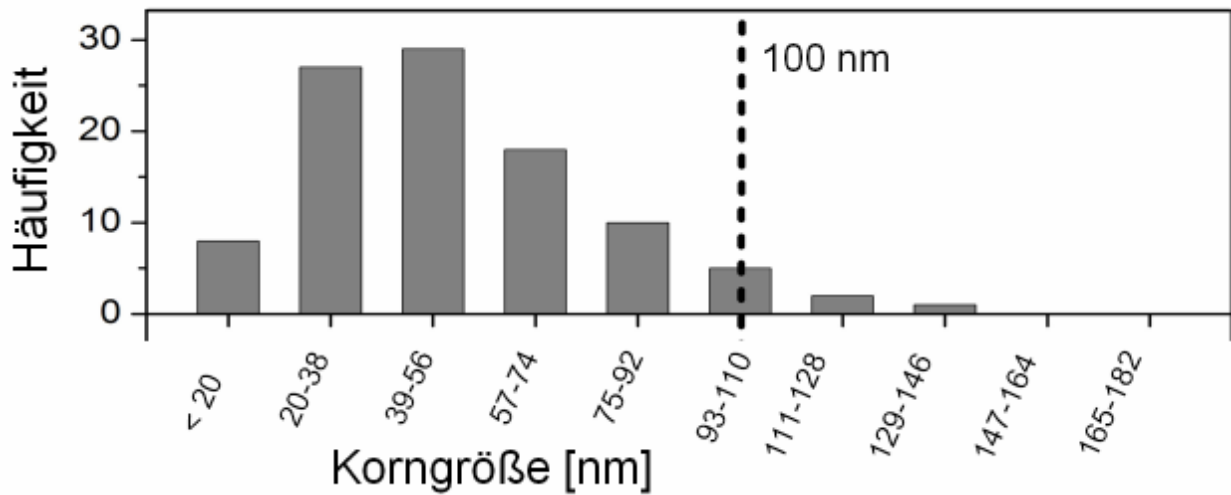


Abb. 4.37: Korngrößenverteilung nach dem Sinterschmieden bei 1720 °C / 60 MPa.



#### 4.2.3.3 Einfluss der Sinterzeit

Drei Proben der Serie Att3 (Tab. 4.7) wurden bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen 30, 60 und 180 min gesintert. Die mittlere Korngröße als Funktion der Haltezeit ist in Graphik 4.38 abgebildet, und die Abbildungen 4.39–4.42 zeigen die dazugehörigen rasterelektronenmikroskopischen Gefügebilder und eine TEM-Aufnahme von Korngrenzenbereichen.

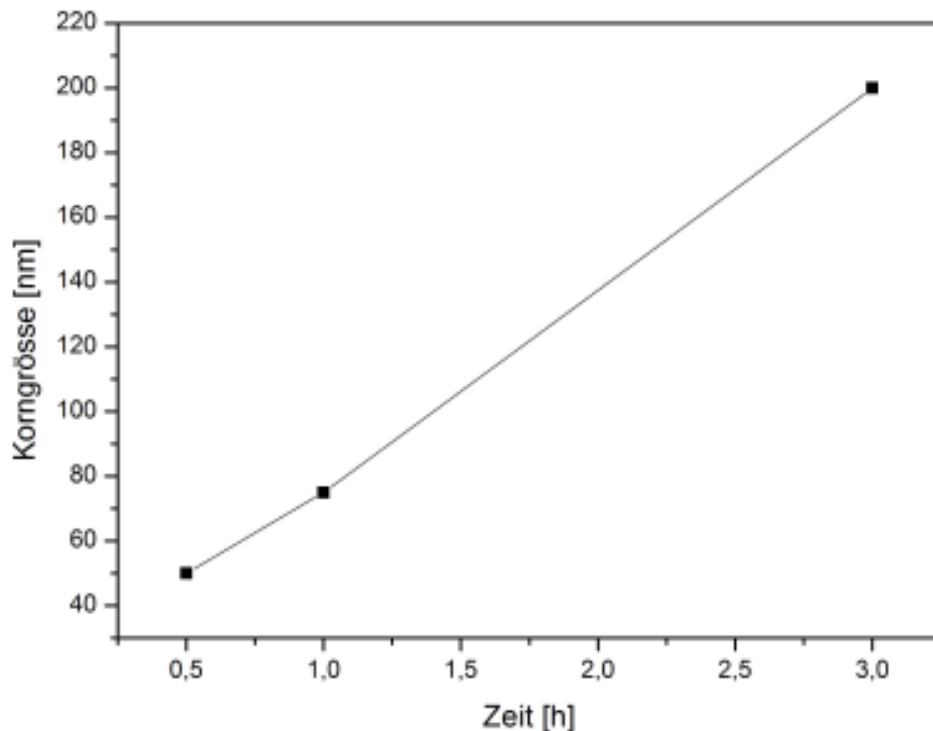


Abb. 4.38: Korngrößenanstieg von nanokristallinem LPS-SiC mit der Sinterzeit.

Mit dieser Probenreihe kann gezeigt werden, dass zu höheren Haltezeiten hin die Korngröße allmählich von 50 auf 200 nm steigt; wobei sich der Anteil an großen Körnern und damit die Form der Korngrößenverteilung drastisch mitverändert. Nach 30 min (Abb.4.39) beträgt der Volumenanteil der Körner > 100 nm nach Maßgabe der quantitativen Bildanalyse weniger als ein 1/3, bei einer Dichte von 93 % th.D.. Bei solch geringeren Haltezeiten ist die erstarrte Flüssigphase nach dem Abkühlen noch amorph, wie eine Untersuchung mittels hoch auflösender Transmissionselektronenmikroskopie zeigt (Abb. 4.40). Das dazugehörige Röntgendiffraktogramm (Abb. 4.43) bestätigt, dass neben SiC keine weiteren kristallinen Phasen vorhanden sind. Abb. 4.41 zeigt das Gefüge nach 60 min Haltezeit und Abb. 4.42 den Extremfall nach 180

min Haltezeit. Dieses Gefüge weist einen hohen Anteil an Körnern mit einem Durchmesser von 200 nm und mehr auf. Nach dieser Sinterzeit ist die Sekundärphase an Tripelpunkten auskristallisiert; dort findet sich insbesondere  $\text{Al}_3\text{Y}_5\text{O}_{12}$  (YAG) (Abb. 4.44). An den Grenzflächen zwischen zwei SiC Körnern konnten hingegen keine Korngrenzenfilme gefunden werden (Abb.4.45). Das Röntgendiffraktogramm (Abb 4.46) bestätigt die Kristallisation von YAG als Sekundärphase.

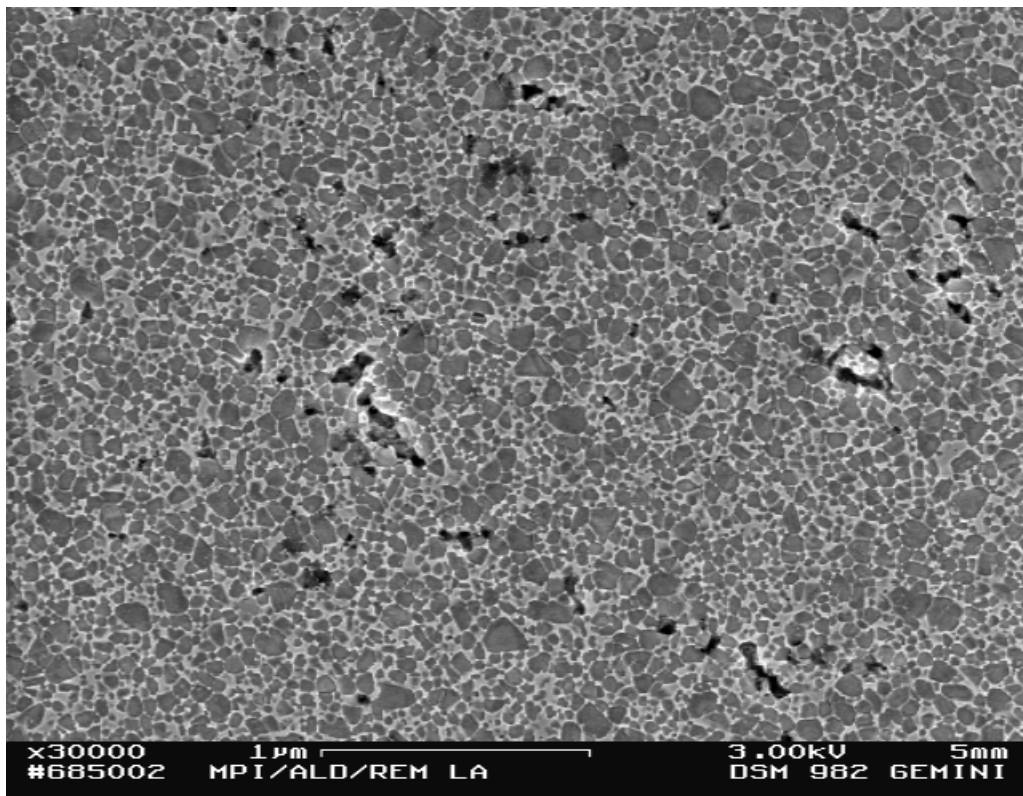


Abb. 4.39: REM-Aufnahme eines LPS-SiC-Gefüges nach dem Sinterschmieden mit 30 min Haltezeit (Probenserie Att3, 1720 °C/ 40 MPa).

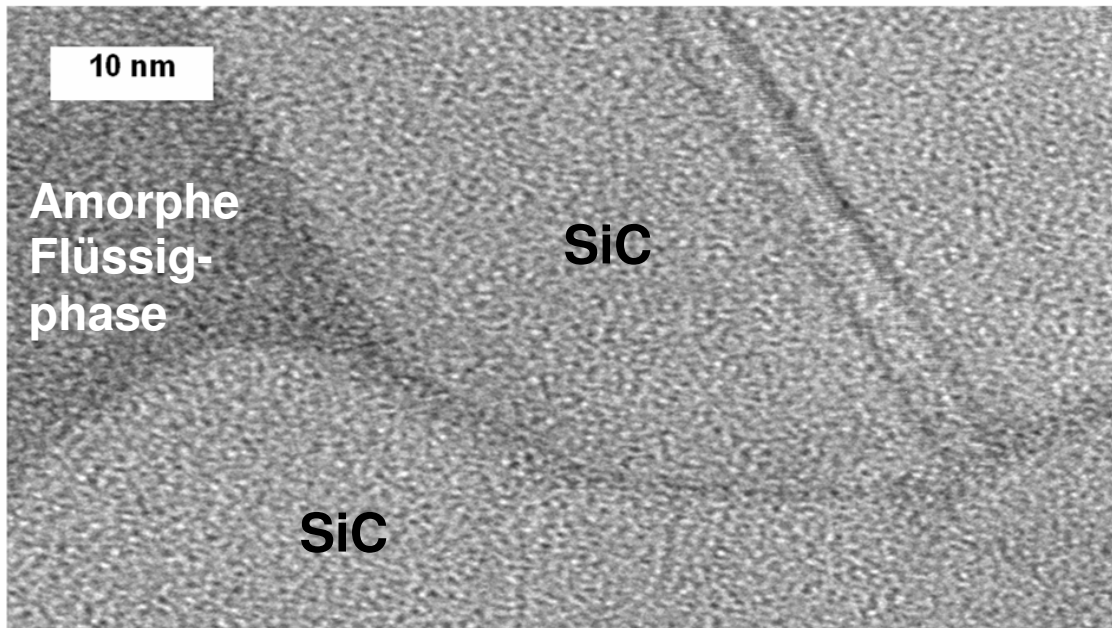


Abb. 4.40: TEM-Aufnahme des Gefüges nach 30 min Haltezeit (Probenserie Att3, 1720 °C/ 40 MPa).

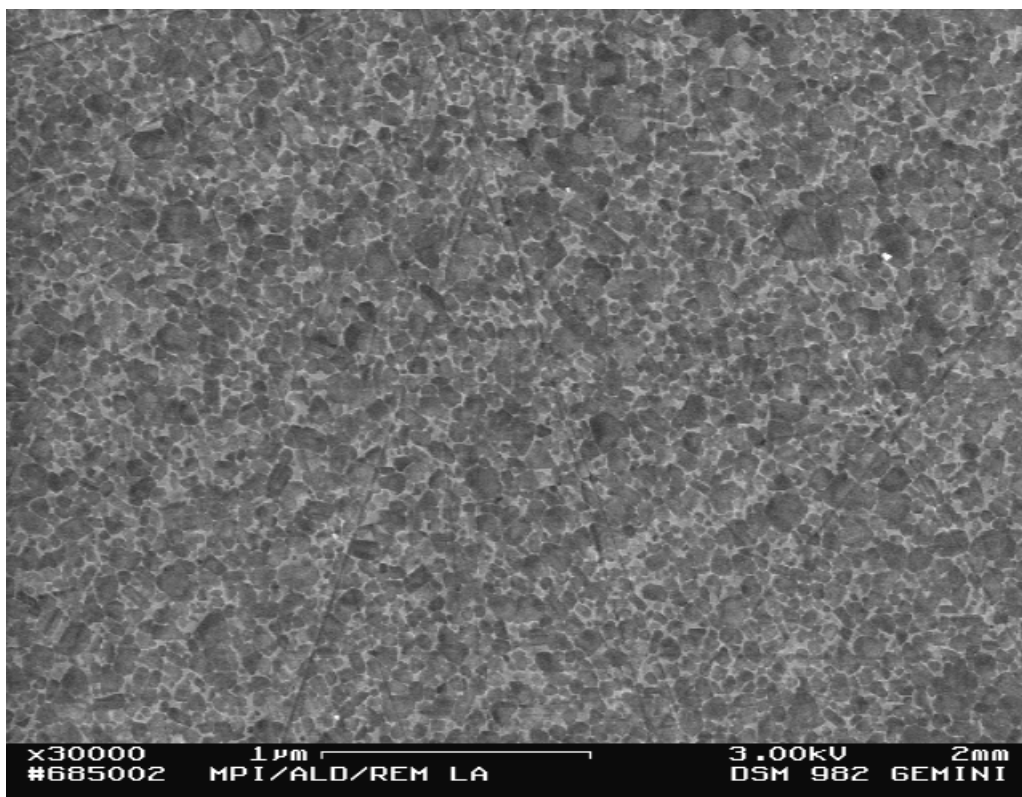


Abb. 4.41: REM-Aufnahme des Gefüges nach 60 min Haltezeit (Probenserie Att3, 1720 °C/ 40 MPa).

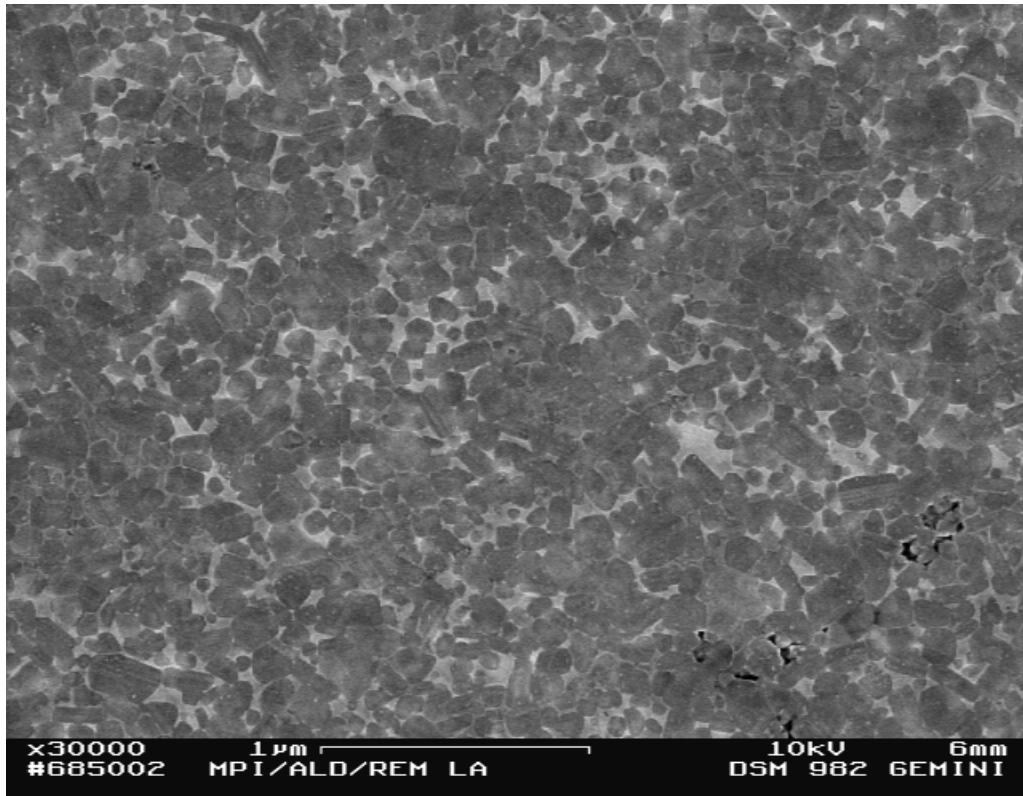


Abb. 4.42: REM-Aufnahme des Gefüges nach 180 min Haltezeit (Probenserie Att3, 1720 °C/ 40 MPa).

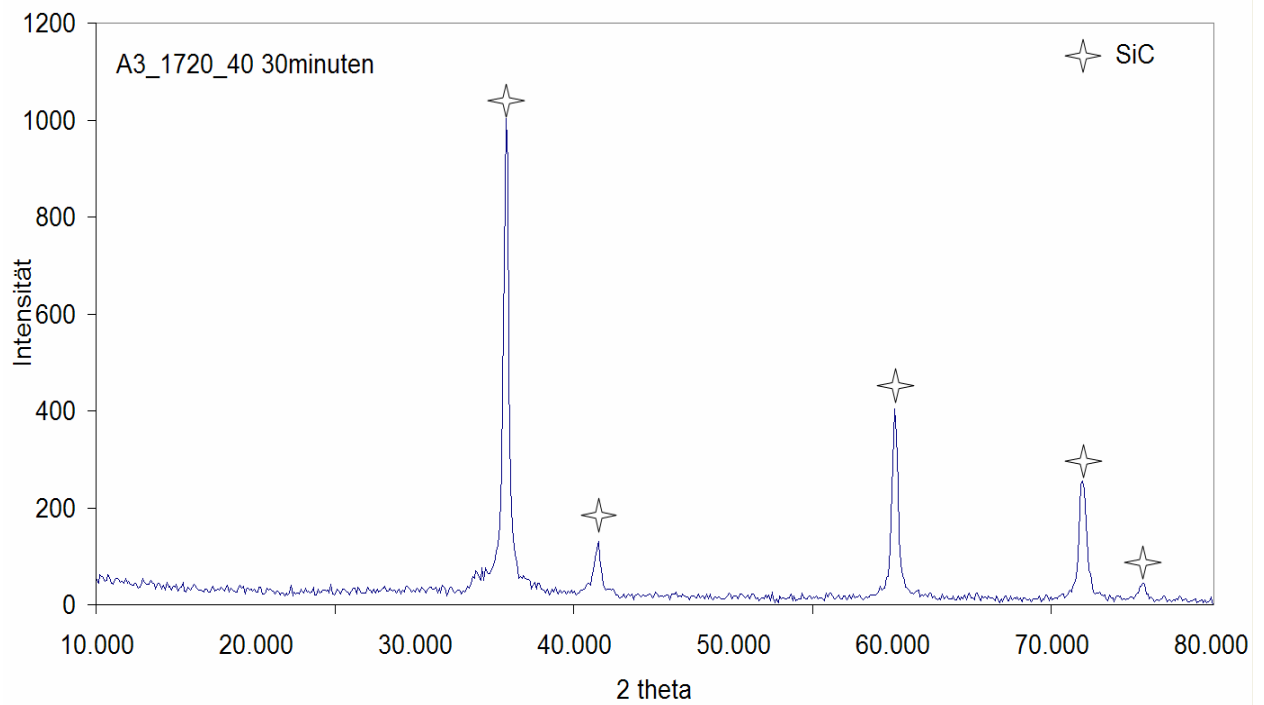


Abb. 4.43: XRD-Scan nach Sinterschmieden mit 30 min Haltezeit (Probenserie Att3, 1720 °C/ 40 MPa).



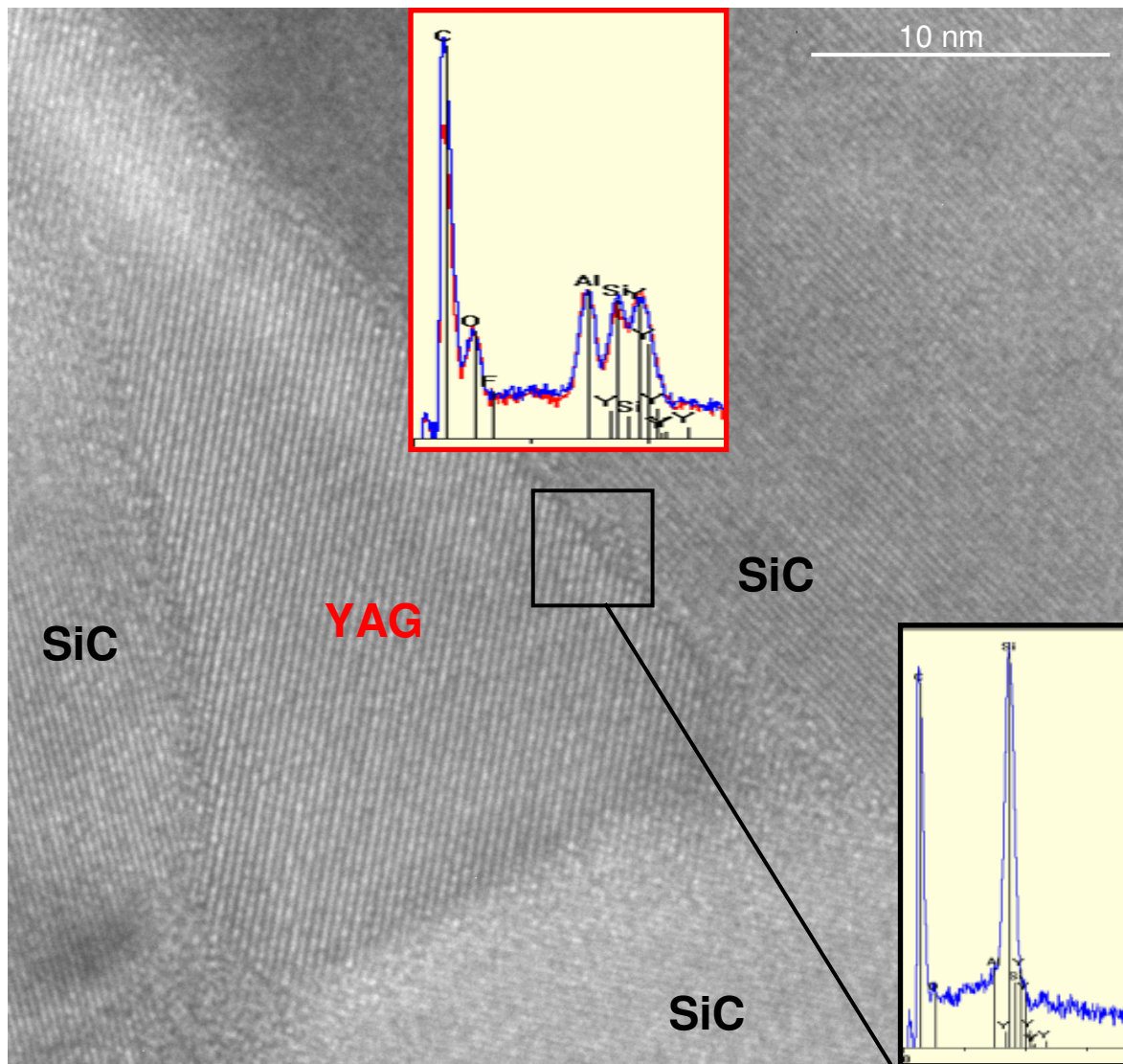


Abb. 4.44: TEM-Aufnahme eines kristallinen Tripelpunktes und EDX-Punktanalysen von SiC-Kornbereich und Tripelpunktphase .

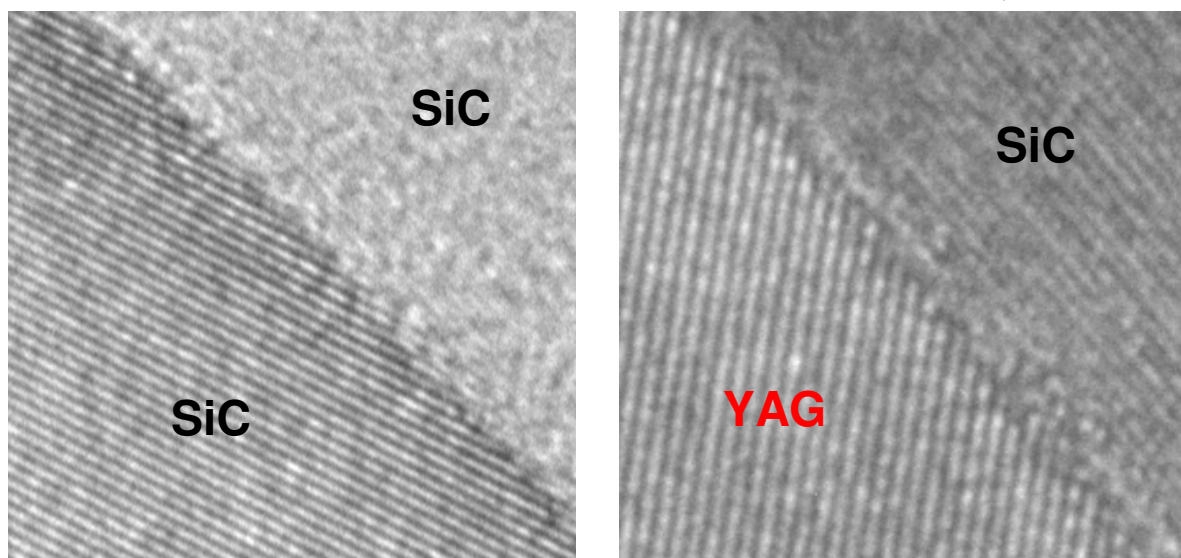


Abb. 4.45: „Saubere“ SiC/SiC- und SiC/YAG-Grenzflächen ohne intergranuläre Phasen.

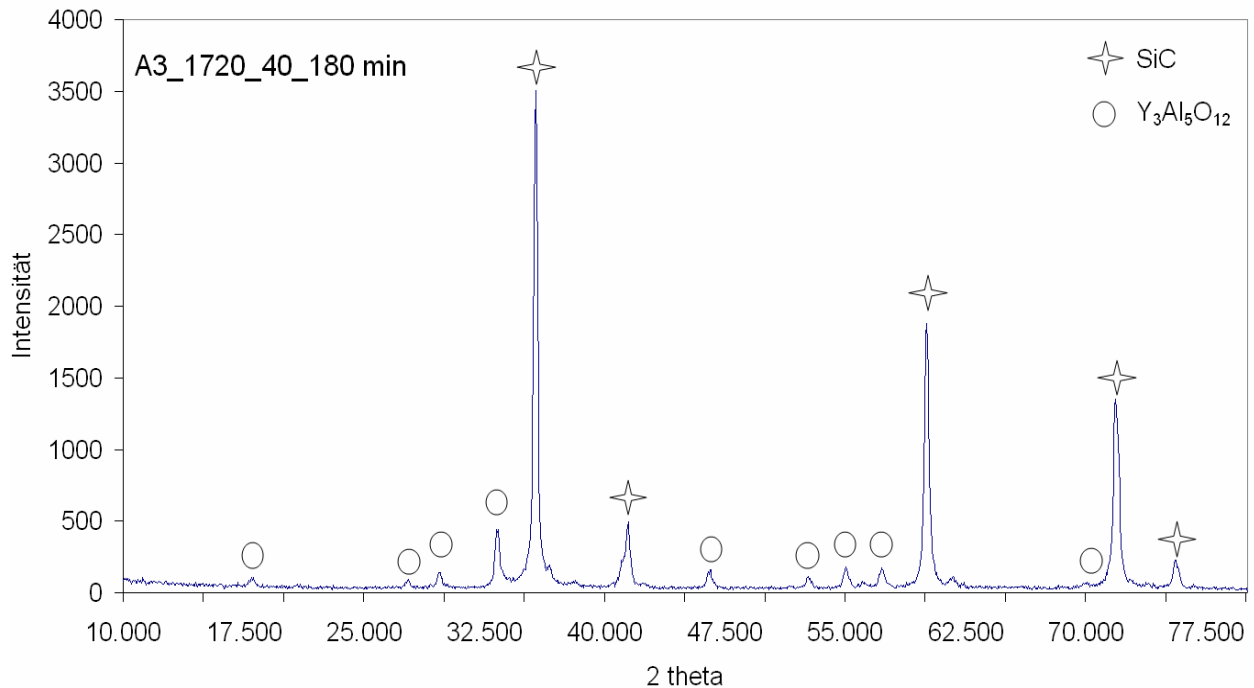


Abb. 4.46: XRD-Scan nach dem Sinterschmieden mit 180 min Haltezeit. Neben SiC ist auch YAG enthalten.

#### 4.2.3.4 HF-Einfluss

Aus der Serie von Proben mit unterschiedlichem Fluorgehalt wurden Att8 (0.25 Masse-% Fluor) und Att8.2 (0.15 Masse-% Fluor) intensiv auf ihr Sinterverhalten hin untersucht.

Abb. 4.47 und 4.48 zeigen REM- und TEM-Aufnahmen der Proben im vorgesinterten Zustand. Demnach können aus den REM-Bildern der beiden Proben signifikante Unterschiede entnommen werden, vor allem in der Porengröße und Porenverteilung. Die Probe mit dem höheren Fluorgehalt (Att8) weist wesentlich größere Poren auf (im  $\mu\text{m}$ -Bereich). Die dazugehörige TEM-Aufnahme zeigt, dass diese Poren mit einer amorphen, kohlenstoffreichen Phase „gefüllt“ sind. Die fluorärmere Probe Att8.2 hat hingegen nicht nur wesentlich feinere Poren, diese sind auch „leer“. (Die amorph erscheinende Schicht an der Porenoberfläche ist auf Kontamination der Probe unter dem Elektronenstrahl zurückzuführen: die Pore wächst mit steigender Betrachtungszeit zu).

Nach dem Sinterschmieden dieser vorgesinterten Proben bei 1720°C und 60 MPa zeigen die Gefügebilder, dass die großen Poren z.B. bei der Probe Att8 nicht eliminiert wurden (Abb. 4.49). Vielmehr findet man Poren im  $\mu\text{m}$ -Bereich über die ganze Probe verteilt, d.h. sowohl am Rand als auch in der Mitte der Probe. In TEM-

Aufnahmen lässt sich am Rand solcher Poren eindeutig Graphit detektieren (Abb. 4.49, kleines Bild). Der Graphit ist kristallisiert und findet sich vorzugsweise auch in Tripelpunkten zwischen den SiC-Körnern, wo er die Flüssigphase ersetzt.

Bei der Probe mit dem niedrigeren Fluorgehalt (Att8.2) ist dies nicht der Fall. In diesem Fall ist ein homogenes vollständig verdichtetes Gefüge ohne Poren und Graphit und mit einer amorphen Sekundärphase zu beobachten (Abb. 4.50).

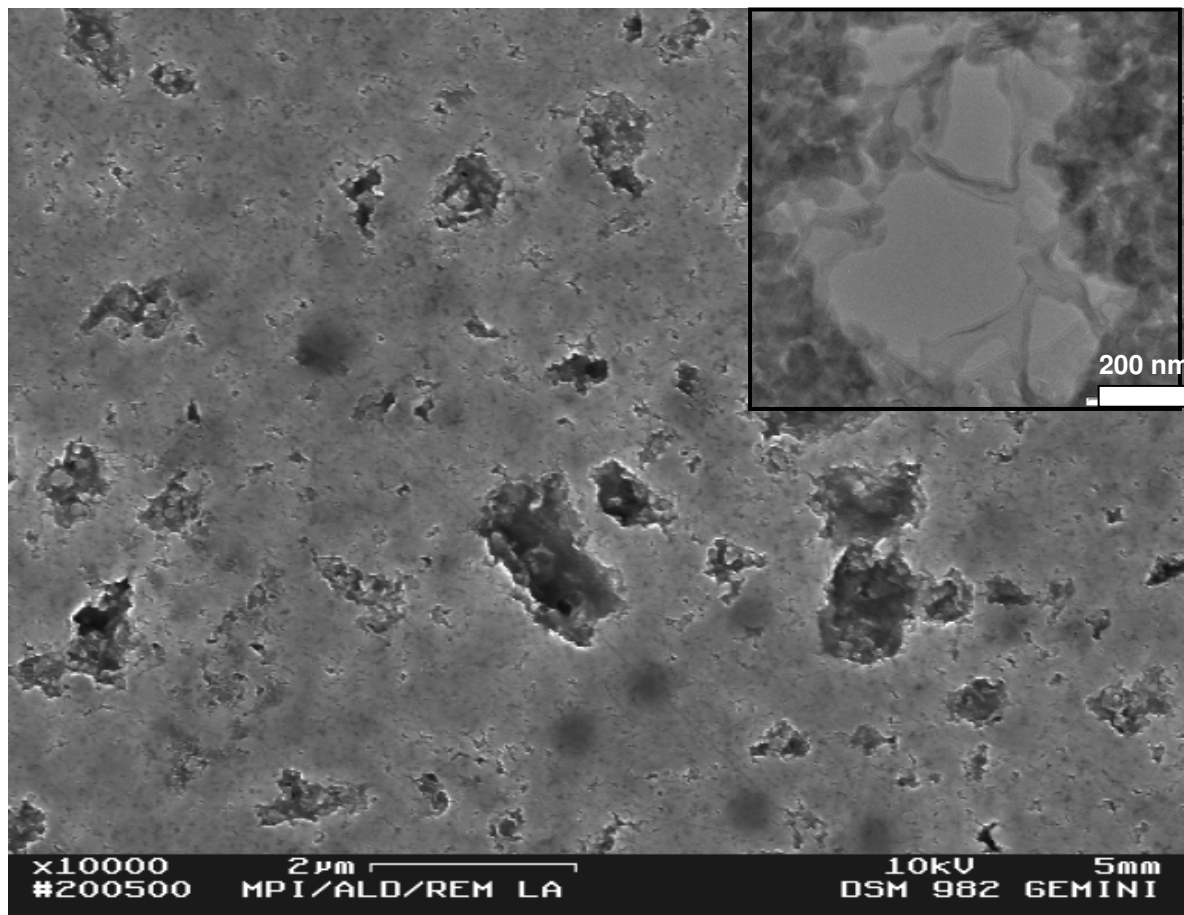


Abb. 4.47: REM-Aufnahme des Gefüges der vorgesinterten Probe Att8 mit einem hohen Fluorgehalt. Kleines Bild: TEM-Aufnahme einer Pore .

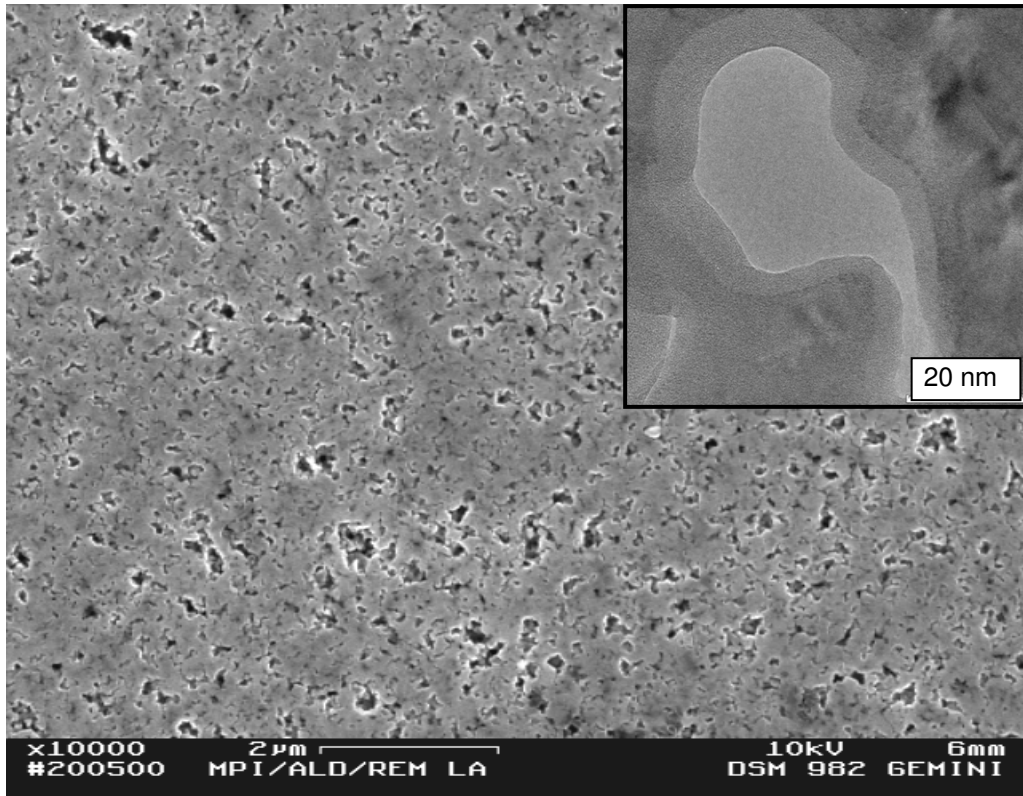


Abb. 4.48: REM-Aufnahme des Gefüges der vorgesinterten Probe Att8.2 mit einem niedrigeren Fluorgehalt. Kleines Bild: TEM-Aufnahme einer Pore.

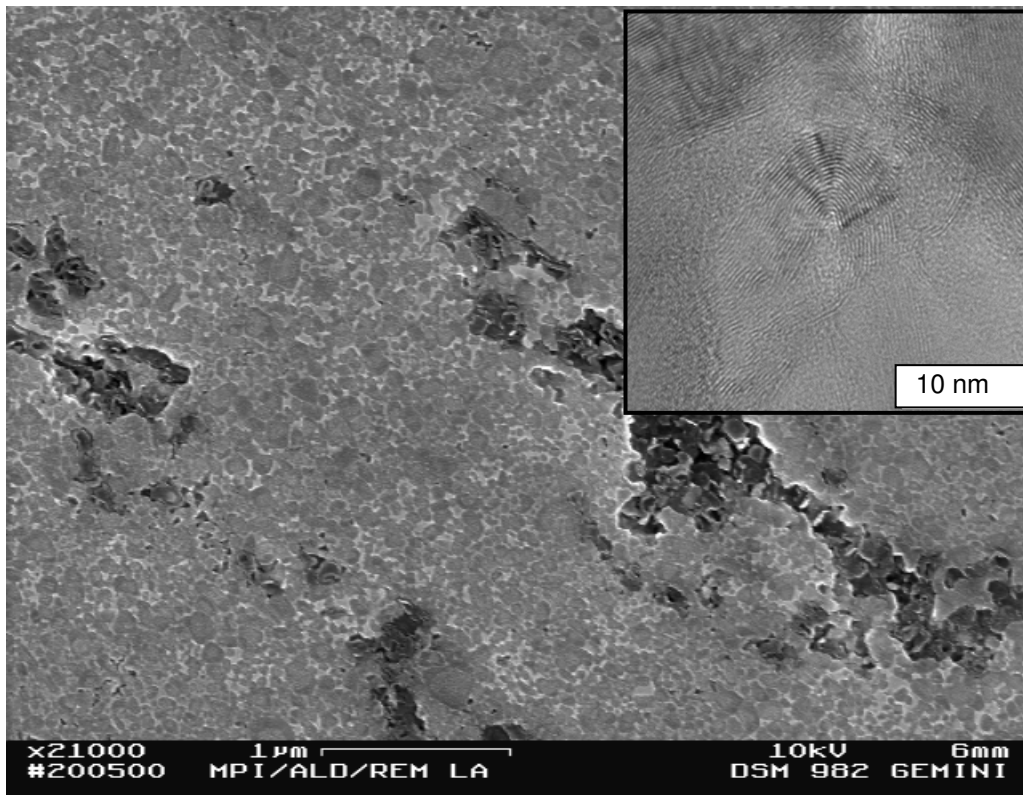


Abb. 4.49: REM-Aufnahme des Gefüges der Probe Att8 mit einem hohen Fluorgehalt nach Vorsintern und Sinterschmieden. Kleines Bild: TEM-Aufnahme von Graphit der am Rand der Pore kristallisiert.



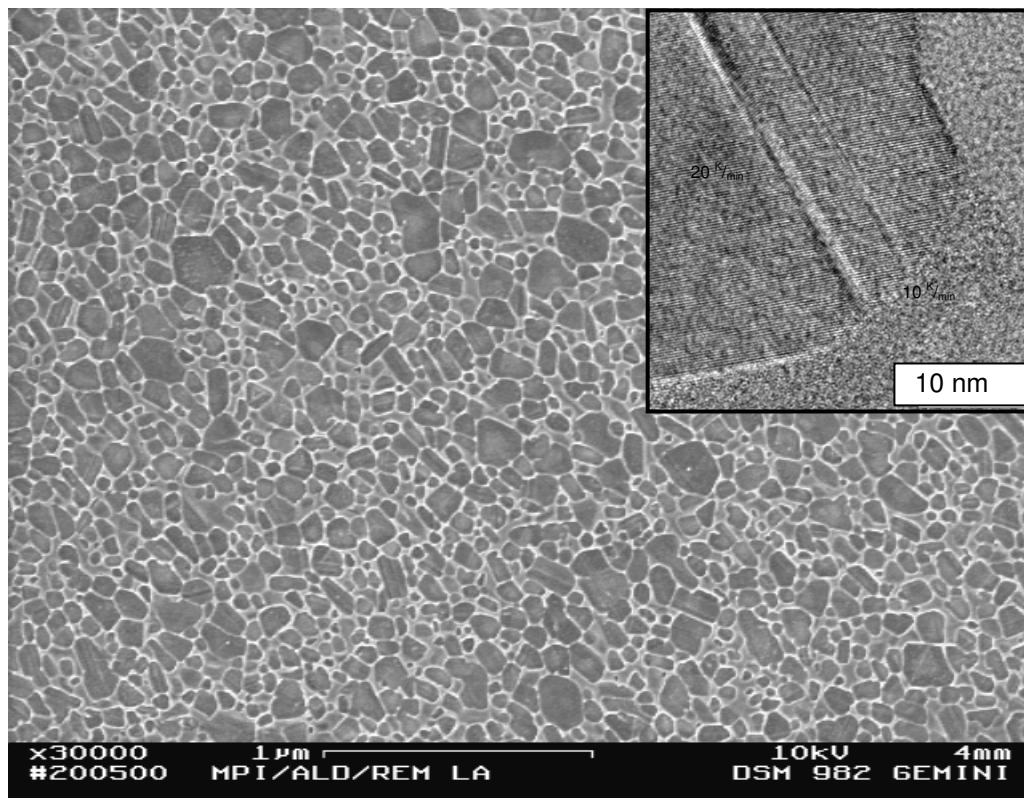


Abb. 4.50: REM-Aufnahme des Gefüges der Probe Att8.2 mit einem niedrigeren Fluorgehalt nach Vorsintern und Sinterschmieden. Kleines Bild: TEM-Aufnahme zeigt SiC und amorphe Phase.

#### 4.2.3.5 EDX-Analysen

Abb. 4.51 zeigt die chemischen Veränderungen (Si/C- und Y/Al-Verhältnisse) für Proben aus den unterschiedlich fluorhaltigen Serien Att8 und Att8.2, und zwar ausgehend vom additivhaltigen Pulver über das Vorsinterstadium bis zum Sinterschmieden bei steigenden Temperaturen. Es fällt auf, dass nach dem Sinterschmieden bei 1720 °C/ 60 MPa die fluorreiche Probe ein deutlich erhöhtes Y/Al-Verhältnis von ca. 1.8 aufweist. Bei der Probe Att8.2 mit niedrigem Fluorgehalt bleiben dagegen sowohl das Si/C- als auch das Y/Al-Verhältnis über alle Temperatur- und Druckbedingungen hinweg konstant.

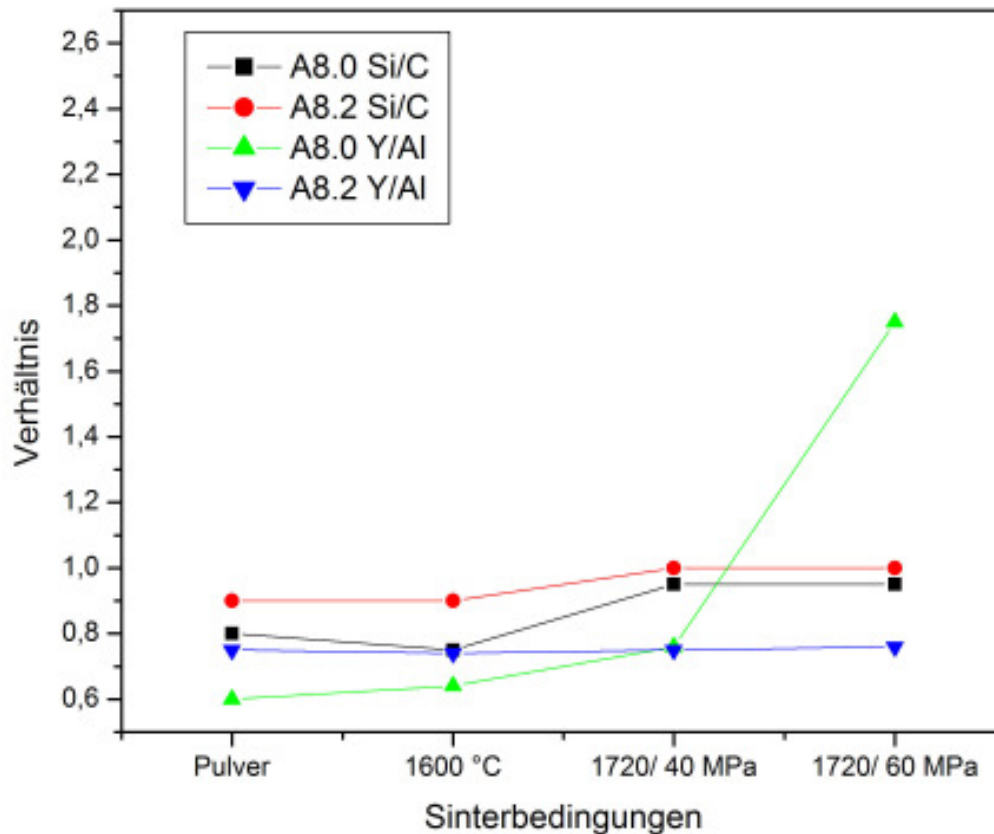


Abb. 4.51: Chemische Veränderung der Proben Att8.0 und Att8.2 bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen.

Alle sintergeschmiedeten Proben wurden sowohl in der Mitte als auch am Rand bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht und die Ergebnisse in Atomprozent ins Verhältnis gesetzt. Auffällig ist, dass das Si/C-Verhältnis der Pulver und der bei 1600 °C vorgesinterten Probe deutlich kleiner als eins ist. Vom idealen Y/Al-Verhältnis für  $\text{Al}_3\text{Y}_5\text{O}_{12}$  (YAG), das 0.6 beträgt, weichen die untersuchten Proben teilweise stark nach oben ab. Die Abbildungen 4.52 und 4.53 zeigen wie erwartet einen inhomogenen Verlauf der Zusammensetzung von der Mitte zum Rand. Diese chemische Variation geht Hand in Hand mit der Höhe der Restporosität, wobei die Dichte im äußeren Bereich grundsätzlich etwas geringer ist.

Das Si/C-Verhältnis (Abb. 4.52) ändert sich für alle Proben nur geringfügig, wobei der Randbereich kohlenstoffärmer ist als die Mitte. Die Ausgangspulver haben nach der HF-Behandlung einen leichten Überschuss an Kohlenstoff, der beim Sintern verschwindet. Man beobachtet (Abb. 4.53), dass die chemische Zusammensetzung beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiv (Att3 und Att6) einen stärkeren Gradienten aufweist als beim

YAG-Additiv (Att4 und Att8.2). Att8, das einen hohen Fluorgehalt aufweist, weist den stärksten Gradienten auf.

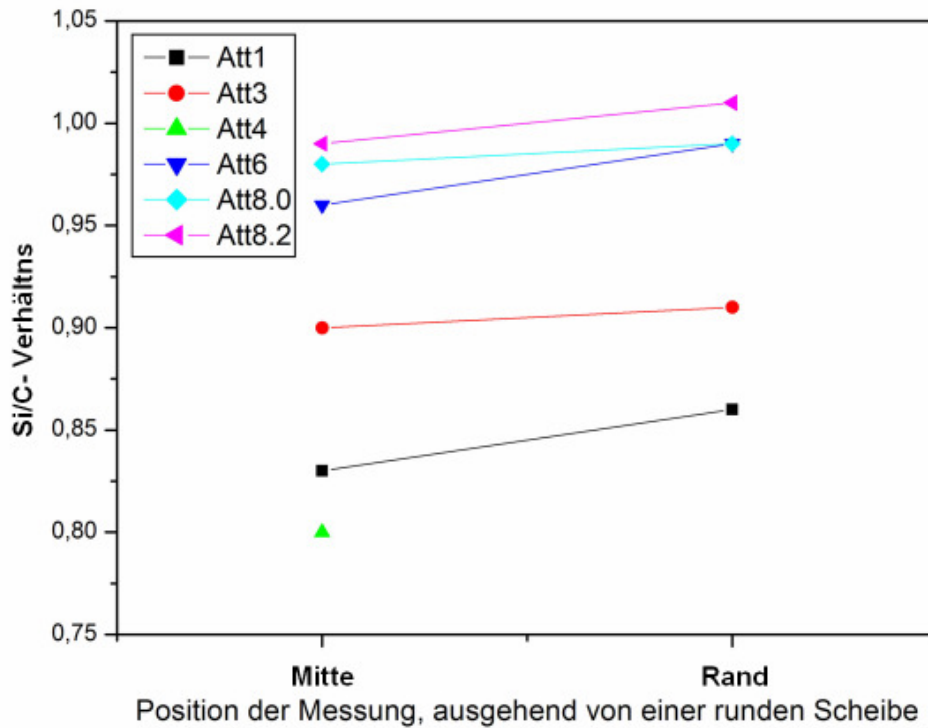
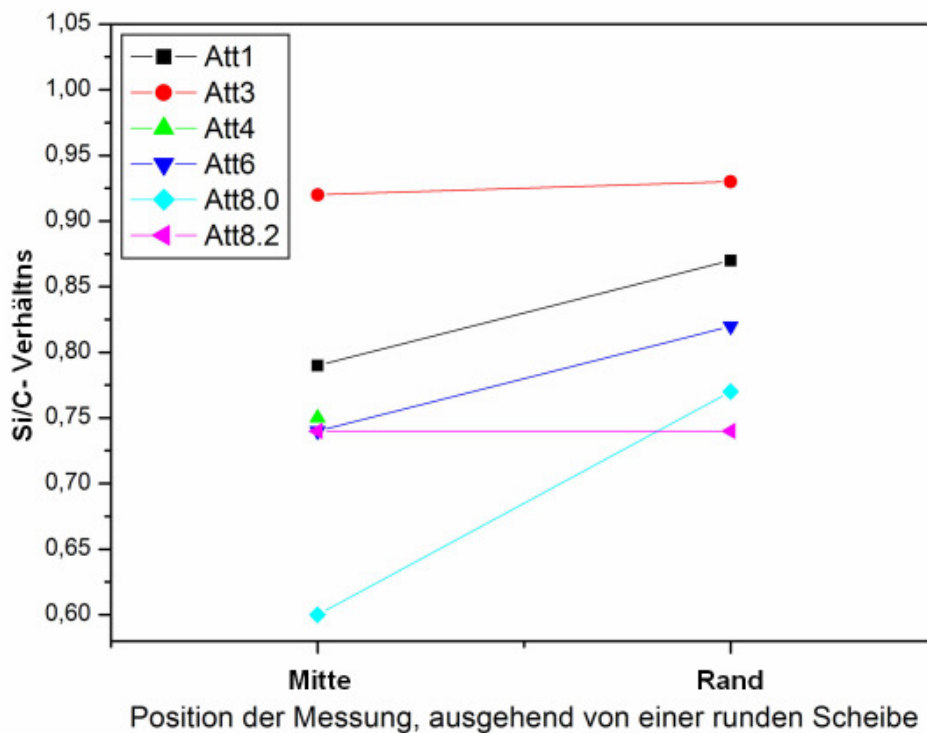


Abb. 4.52: Gradient im Si/C-Verhältnis zwischen Probenmitte und -rand



4.53: Gradient im Y/Al-Verhältnis zwischen Probenmitte und -rand

Abb.

## 4.3 Mechanische Eigenschaften

### 4.3.1 Härte und Bruchzähigkeit

Die Vickershärte und die nach dem Vickerseindruck-Verfahren ermittelte Bruchzähigkeit ( $K_{Ic}$ ) für die unterschiedlichen Proben sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Werte zeigen keine ausgeprägte Korrelation der Härte mit den Herstellungsbedingungen. Einen typischen Härteabdruck in einer nanokristallinen SiC-Probe zeigt Abbildung 4.54.

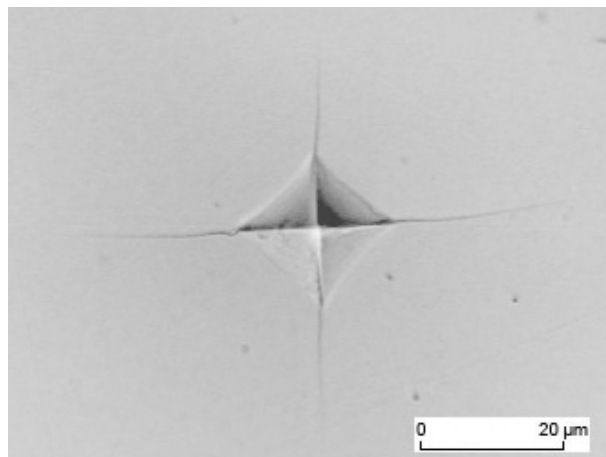


Abb.4.54: Härteeindruck in nanokristallinem LPS-SiC.

Probe	Bruch- zähigkeit [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Vickers- härte [MPa]	Rel. Dichte [%]	Temp- eratur [°C]	Press- druck [MPa]	Kommentar
Att1	2.3	1503	92	1720	0	
Att1	3.2	2402	98	1720	50	
Att1	2.4	2410	100	1660	90	
Att3	2.7	2030	99	1720	40	
Att3	2.3	2103	98	1720	60	
Att3	2.9	1903	100	1720	60	
Att3	2.3	2027	97	1660	60	
Att3	2.4	2183	99	1720	40 (+)	
Att4	3	2015	100	1720	60 (+)	
Att4	2.4	1865	100	1720	60 (+)	
Att4	2	1925	93	1720	60 (+)	

Att4	1.5	1200	90	1720	60	Messung am porösen Rand der Probe
Att6	2.3	2120	97	1720	40	Heißgepresst
Att6	2.4	1941	97	1720	60	30 min Haltezeit
Att6	2.6	1819	99	1720	60	60 min Haltezeit
Att6	2.5	2160	99	1720	60	
Att6	2.7	1888	99	1660	90	
Att6	2.5	2099	96	1660	90 (+)	
Att8.0	2.0	2002	96	1720	60	Hoher Fluorgehalt
Att.8.2	2.5	2004	100	1720	60	Niedriger Fluorgehalt

Tab.4.8: Härte- und Bruchzähigkeitswerte der SiC-Proben. Rot = Serie Att1, blau = Att3, gelb = Att4, grün = Att6, magenta = Att8. (+) bedeutet, dass der Druck während der Haltezeit weiter erhöht wurde.

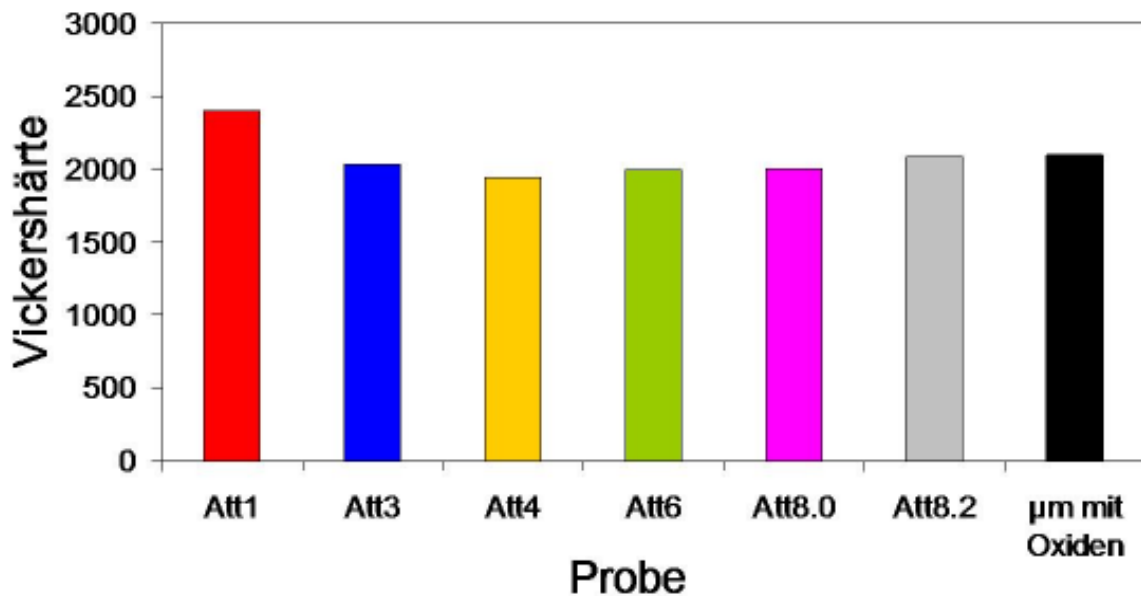


Abb.4.55: Härtewerte für vollständig verdichtete Proben der unterschiedlichen Serien.

Abbildung 4.55 stellt einen Vergleich zwischen Härtemessungen an Proben mit mindestens 99 % Th. D. dar. Einzige Ausnahme ist die Probe Att8, die unter den

untersuchten Bedingungen nur auf maximal 96 % Th. D. verdichtet werden konnte. Die Probe aus  $\mu\text{m-SiC}$ -Pulver enthält 10 Vol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Additive und ist mit der nanokristallinen Probe mit dem gleichen Sinteradditiv zu vergleichen. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Härte beobachtet werden.

Der gemessene  $K_{Ic}$ -Wert scheint in einigen Fällen von der Sinterdichte abzuhängen und liegt für nanokristalline Proben mit mindestens 99 % Th. D. bei  $2.7 \pm 0.3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Abbildung 4.56 zeigt, dass die Rissausbreitung in den Proben intergranular erfolgt, was bei allen nanokristallinen Proben der Fall war.

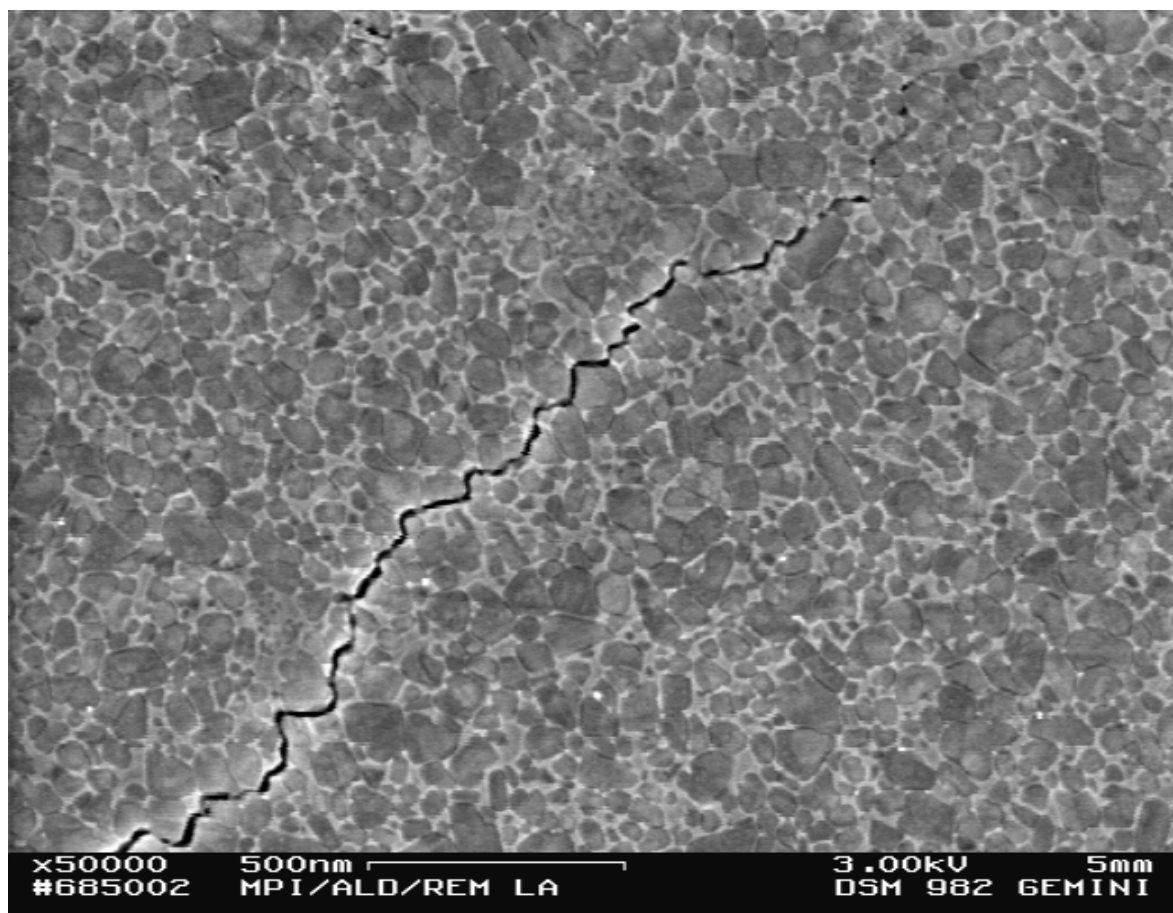


Abb. 4.56: Intergranulare Rissausbreitung in nanokristallinem LPS-SiC.

### 4.3.2 Bruchfestigkeit

Getestet wurden bei 1720°C und 60 MPa hergestellte dichte Proben mit YAG als Additiv. Im Falle der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Additive wurden rechteckige Proben verwendet, die teilweise schon beim Einspannen in die Apparatur Probleme bereiteten (Ausbrüche an Ecken und Kanten). Die an diesen Proben gemessenen Festigkeiten streuten sehr stark. Das Phänomen der ausgebrochenen Kanten (muschelartig/glasiger Bruch) war zuvor nur von Siliziumwafern bekannt.

Die Ergebnisse der Bruchfestigkeitsmessungen sind in der Tabelle 4.9 aufgeführt. Das mikrokristalline Referenzmaterial ist EkaSiC T der Firma ESK, bei dem es sich um ein flüssigphasengesintertes Material mit einem Additivanteil von 6 Vol-% handelt. Abbildung 4.57 zeigt die Festigkeitsverteilungen beider Materialien im Vergleich. Die Linien entsprechen dabei den nach der Maximum-Likelihood-Methode berechneten Weibullgeraden und den damit verbundenen Vertrauensintervallen. Die höchste Einzelfestigkeit wurde mit 1500 MPa bei einer Probe der Charge Att6 gemessen. Ungefähr 25 % der Proben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Additiv erreichen einen Wert von über 1000 MPa. Für die YAG-Proben beträgt der Maximalwert 1090 MPa.

Betrachtet man die Mittelwerte (Tab. 4.10), so liegt die charakteristische Festigkeit der Nanoproben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Additiv (Serie Att6) mit 887 MPa über diejenigen der Referenzproben von ESK (835 MPa). Die mittlere Festigkeit der YAG-Proben (Att4) beträgt 729 MPa. Die Festigkeitswerte der Nanokeramiken streuen stark; ihr Weibullmodul beträgt 4 im Vergleich zu 13 für das ESK-Material.

Auffällig ist auch, dass die Bruchflächen der Nanokeramiken glasig erscheinen und nicht matt und stumpf wie die der ESK-Proben (Abb. 4.58 oben). Abbildung 4.59 vergleicht REM-Bilder von Bruchflächen der ESK- (links) und der nanokristallinen SiC-Proben (rechts). Untersucht man die einzelnen Proben fraktographisch, so stellt man fest, dass sich die bruchauslösenden Defekte der Nanoproben nicht im Inneren sondern an der Probenoberfläche befinden (Abb. 4.58). Insbesondere sind es Kratzer und Ausbrüche, die bei der Probenpräparation entstehen. Die Proben werden nach einer Standardmethode für mikrokristallines LPS-SiC nach dem Schneiden und Schleifen bis auf 3  $\mu\text{m}$  poliert. Nach dieser Behandlung sind also auch bei den Einzelproben mit Festigkeitswerten  $> 1$  GPa die bruchauslösenden Defekte noch Oberflächendefekte.

<b>Probenbez.</b>	<b>F [N]</b>	<b>Anzahl Bruchstücke</b>	<b><math>\sigma_i</math> [MPa]</b>
E1	202.9	3	615.26
E6	220.0	4	667.11
E18	225.3	3	676.41
E9	229.3	5	693.00
E12	243.0	4	736.85
E5	240.7	4	744.63
E7	248.0	4	754.52
E15	254.4	5	766.31
E14	243.3	4	789.08
E19	244.5	4	792.97
E25	263.6	6	794.03
E23	261.6	5	801.22
E13	270.7	4	820.85
E24	271.7	6	821.15
E3	270.1	6	827.25
E16	280.4	6	836.28
E11	273.5	5	846.10
E21	278.8	5	853.90
E10	280.7	4	859.72
E17	286.9	4	861.35
E2	283.5	6	871.19
E8	283.5	5	879.98
E20	303.1	5	895.08
E22	298.6	6	899.46
E4	305.4	7	929.15
<b>Probenbez.</b>	<b>F [N]</b>	<b>Anzahl Bruchstücke</b>	<b><math>s_i</math> [MPa]</b>
Y2	142.9	3	446.54
Y6	149.0	3	468.75
Y9	152.2	3	478.81



Y17	161.3	3	507.44
Y13	166.6	5	520.60
Y20	172.4	4	549.73
Y11	178.7	4	558.42
Y12	179.8	6	581.15
Y1	189.2	4	599.24
Y8	197.6	5	623.74
Y4	202.0	5	639.78
Y18	207.4	4	641.61
Y14	212.1	5	669.51
Y15	212.0	6	694.63
Y16	227.3	7	724.79
Y10	243.2	8	767.68
Y21	245.8	10	789.11
Y3	243.1	8	791.11
Y7	280.1	7	884.16
Y5	290.5	9	932.61
Y19	345.0	12	1089.02
	<b>Bruchzeit</b>	<b>Anzahl</b>	
<b>Probenbez.</b>	<b>[sec]</b>	<b>Bruchstücke</b>	<b>s<sub>i</sub> [MPa]</b>
E1	44.8	2	406.33
A5	46.8	3	435.33
C1	48.8	2	459.08
C8	50.6	2	476.01
C10	54.8	2	512.82
A4	54.1	2	522.54
B5	53.8	4	525.20
C5	56.8	2	526.93
J5	56.9	2	531.54
C11	54.8	2	532.47
B2	59.3	3	534.96
C4	60.1	3	552.03
C3	85.3	2	555.27

J2	61.6	2	567.48
J1	61.6	2	582.54
C7	62.1	2	587.27
J6	67.1	2	627.92
C12	67.4	2	630.73
D6	67.4	2	652.17
C9	68.6	4	681.43
A6	73.2	2	706.53
A3	75.5	3	758.00
A2	81.0	4	791.68
A1	82.4	4	848.05
D5	87.8	6	851.58
J4	95.9	4	897.44
E2	97.2	4	914.39
B3	99.0	5	916.80
J3	100.8	5	943.29
B6	101.4	7	956.67
D3	104.5	5	963.99
B1	109.9	3	972.81
B4	110.6	6	1034.34
D1	111.1	6	1035.00
J8	114.8	8	1045.15
D4	121.2	5	1079.96
J9	121.4	5	1128.27
C2	1122.4	3	11130.13
I1	125.6	6	1139.44
D2	126.4	7	1175.37
J7	129.6	8	1182.86
I3	156.8	7	1212.80
I2	95.9	9	1506.51

*Tab. 4.9: Messungen der mechanischen Festigkeit, inklusive der Anzahl der Bruchstücke und der Zeit bis zum Bruch.*

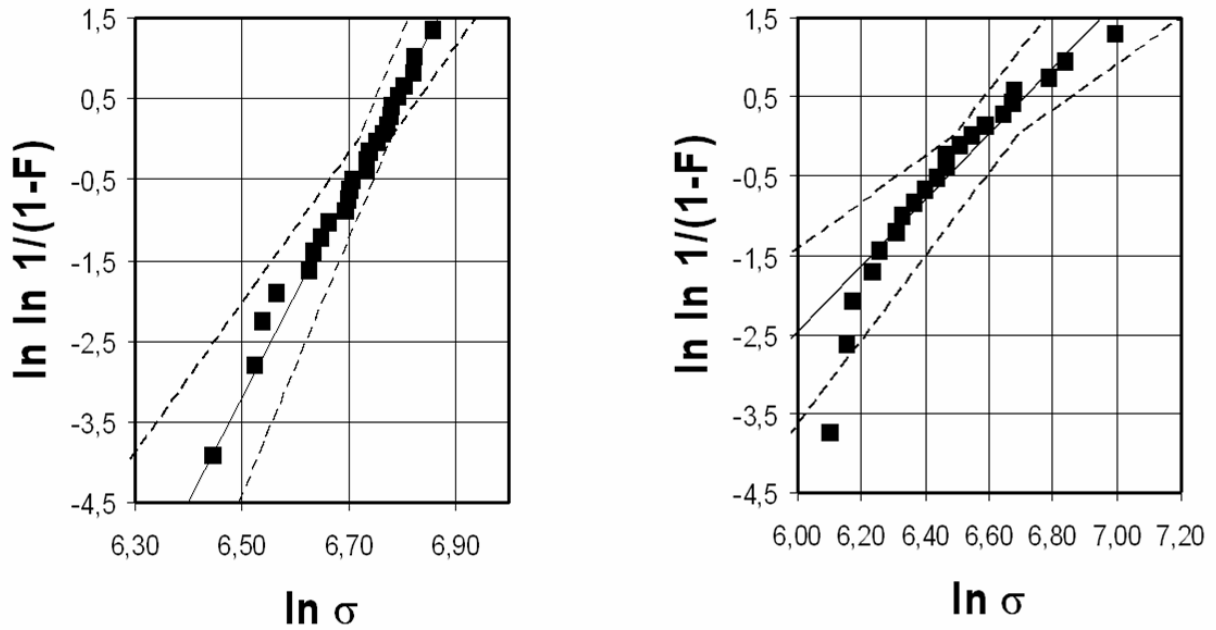


Abb. 4.57: Weibullverteilungen der EkaSiC T-Referenzproben (links) und der YAG-haltigen Nano-SiC-Materialien (rechts).

Probe	Charakteristische Festigkeit [MPa]	Weibullmodul
EkaSiC T (YAG-Additiv)	835	12.8
Nanokristallin (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Additiv)	887	4.2
Nanokristallin (YAG-Additiv)	729	

Tab.4.10. Mittelwerte für die Festigkeit der untersuchten Proben. Nanokristallines SiC mit Einzeloxiden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bzw. mit YAG als Additiv und Referenzprobe von ESK.

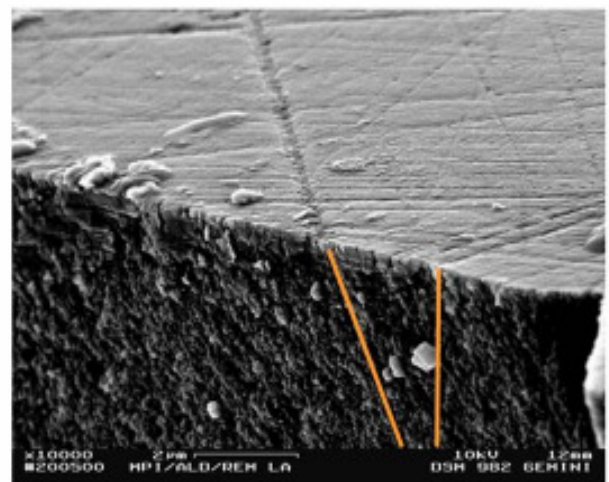
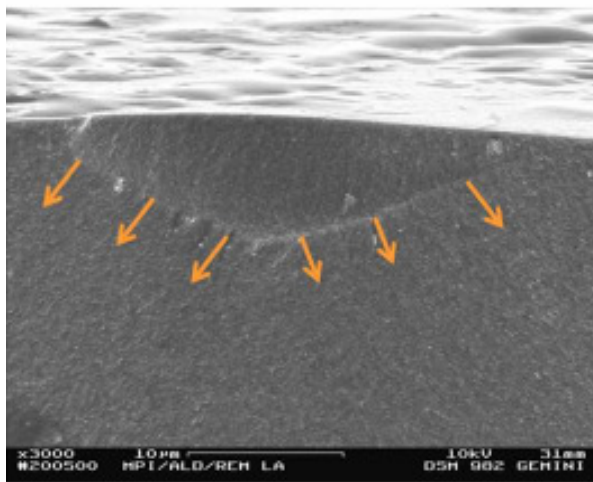
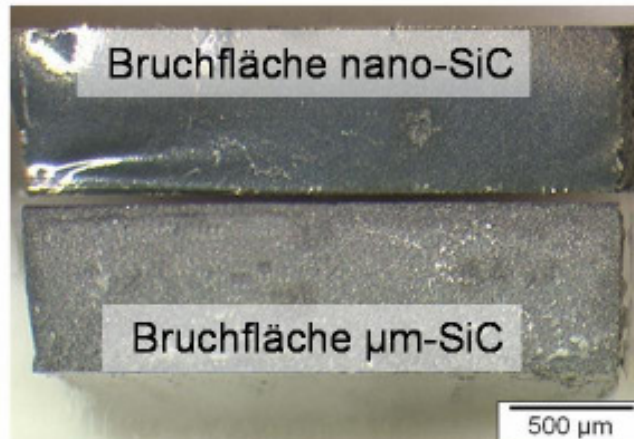


Abb. 4.58: Bruchflächen (oben) und typische bruchauslösende Defekte an der Probenoberfläche (links: Ausbruch; rechts: Oberflächenkratzer).

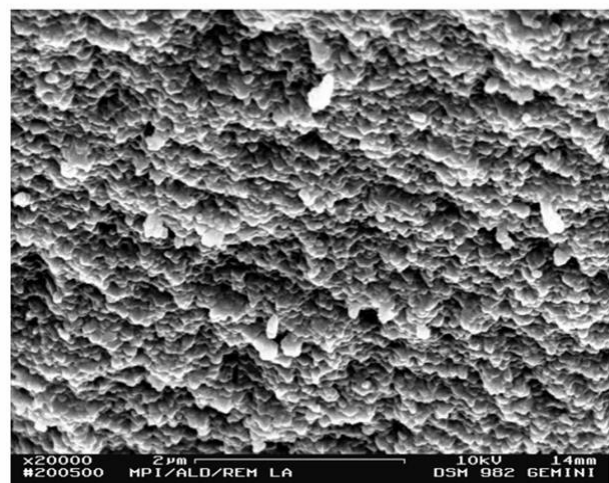
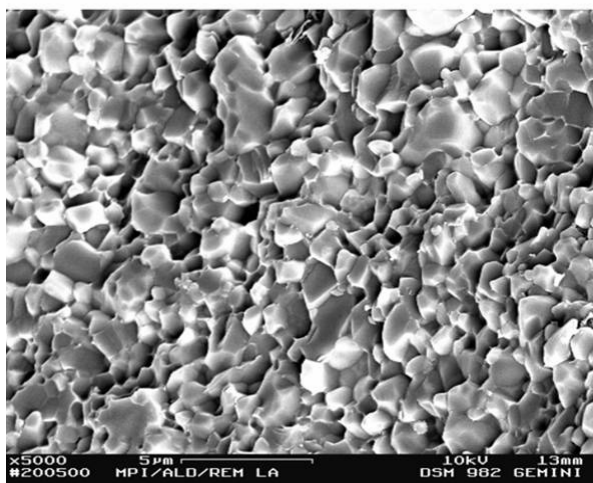


Abb.4.59: Bruchfläche einer mikrokristallinen (links) und einer nanokristallinen SiC-Probe (rechts).

### 4.3.3 Superplastische Verformung

Die durch Sinterschmieden bei 1720 °C und 60 MPa hergestellten Proben zeigen bei 1850 °C unter Zugbelastung superplastische Verformung mit einer maximalen Dehnung von 113 % (Abb. 4.60). Die maximal erreichten Verformungswerte bei 1750 °C und 1800 °C sind 9 % bzw. 40 %. In Abbildung 4.61 sind die dazugehörigen Spannungs-Dehnungs-Diagramme abgebildet. Das Gefüge vergrößert sich bei der Verformung nur minimal; lediglich in der Nähe von Flüssigphasenansammlungen lässt sich Riesenkornwachstum beobachten.

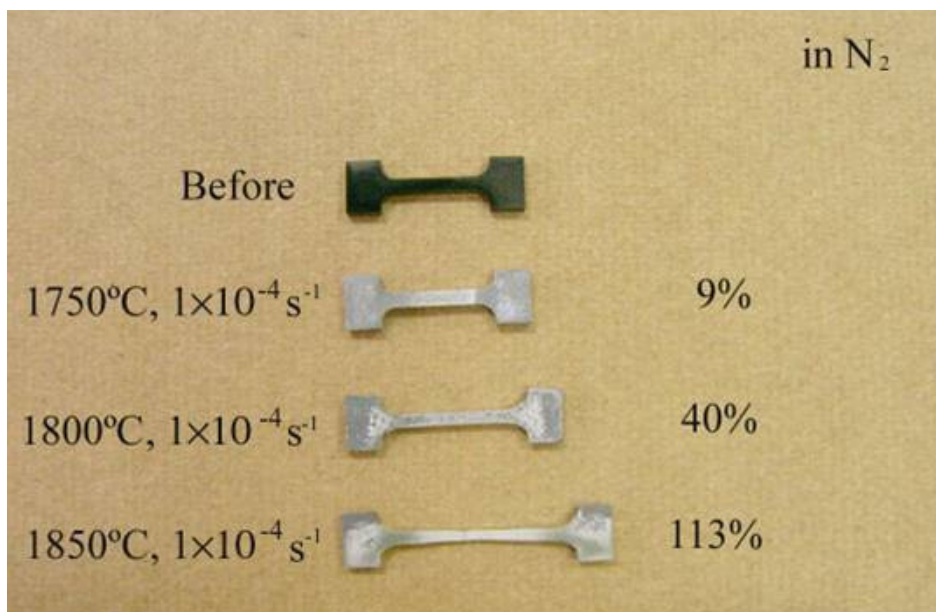


Abb. 4.60: Nanokristalline LPS-SiC-Proben nach der superplastischen Verformung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die EDX-Analyse der superplastisch verformten Proben ergibt, dass bei der Probe, die bei 1850 °C verformt werden konnte, die Flüssigphase eine etwas andere Zusammensetzung hat als bei der Probe, die bei 1800 °C gedehnt wurde. Die REM-Bilder in Abbildung 4.62 und 4.63 zeigen die bei 1850 °C verformte Probe einmal senkrecht und einmal waagrecht zur Zugrichtung. Die Aufnahme waagrecht zur Zugrichtung (Abb. 4.62) zeigt, dass sich durch die ganze Probe Risse ziehen. Auffällig ist die hohe, teils gerichtete Porosität, die mit einem Abdampfen der Flüssigphase in Verbindung gebracht wird: die Flüssigphase, die in den Rückstreuoelektronenbildern aufgrund des Ordnungszahlkontrastes von Yttrium weiß erscheint, ist am Rand der Poren und an Rissen angereichert. Schaut man sich die

Bilder in 4.63 an erkennt man die Risse aus Abb. 4.62 in der Draufsicht als unorientierte Poren. Durch die makroskopische Segregation entstehen Bereiche, in denen neben SiC-Körnern nur wenig Aluminium und kein Yttrium zu finden ist. Das Gefüge ist nach wie vor nanokristallin, und es ist bei höherer Vergrößerung keine Textur sichtbar. Die Zusammensetzung der Flüssigphase im Randbereich ist bei allen verformten Proben sehr ähnlich (EDX) und enthält zusätzlich Stickstoff. Im Innern der Proben ändert sich jedoch die Zusammensetzung; bei der Probe, die bei 1800°C verformt wurde, konnte in der Probenmitte Fluor nachgewiesen werden, das sich in der Flüssigphase angereichert hat, wobei das Aluminium fast vollständig abgedampft ist. Man findet zudem Riesenkornwachstum von mit Aluminium angereicherten SiC-Körnern innerhalb der mit Flüssigphase angereicherten Bereiche (Abb. 4.63 unten, rechter Bildrand), während das nanokristalline Gefüge im restlichen, an Flüssigphase verarmten Bereich nach wie vor vorhanden ist.

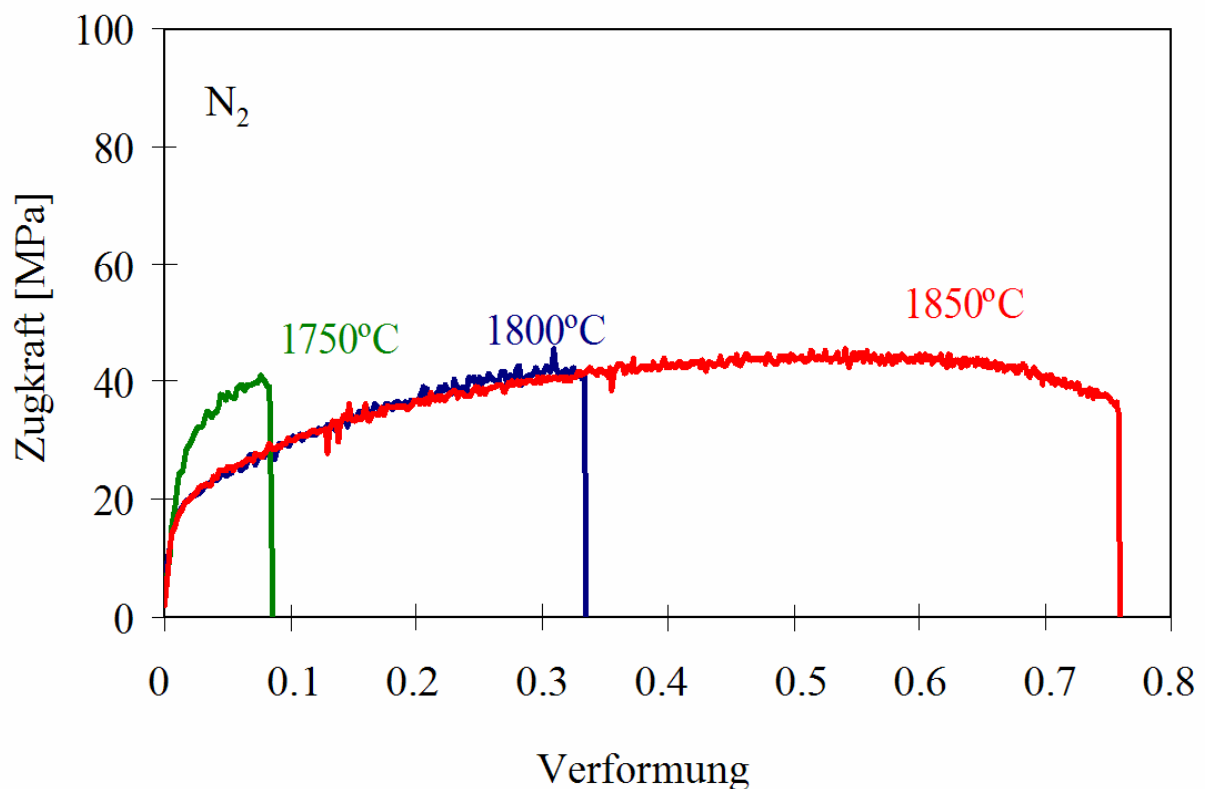


Abb. 4.61: Spannungs-Dehnungskurven für superplastische Verformung bei unterschiedlichen Temperaturen.



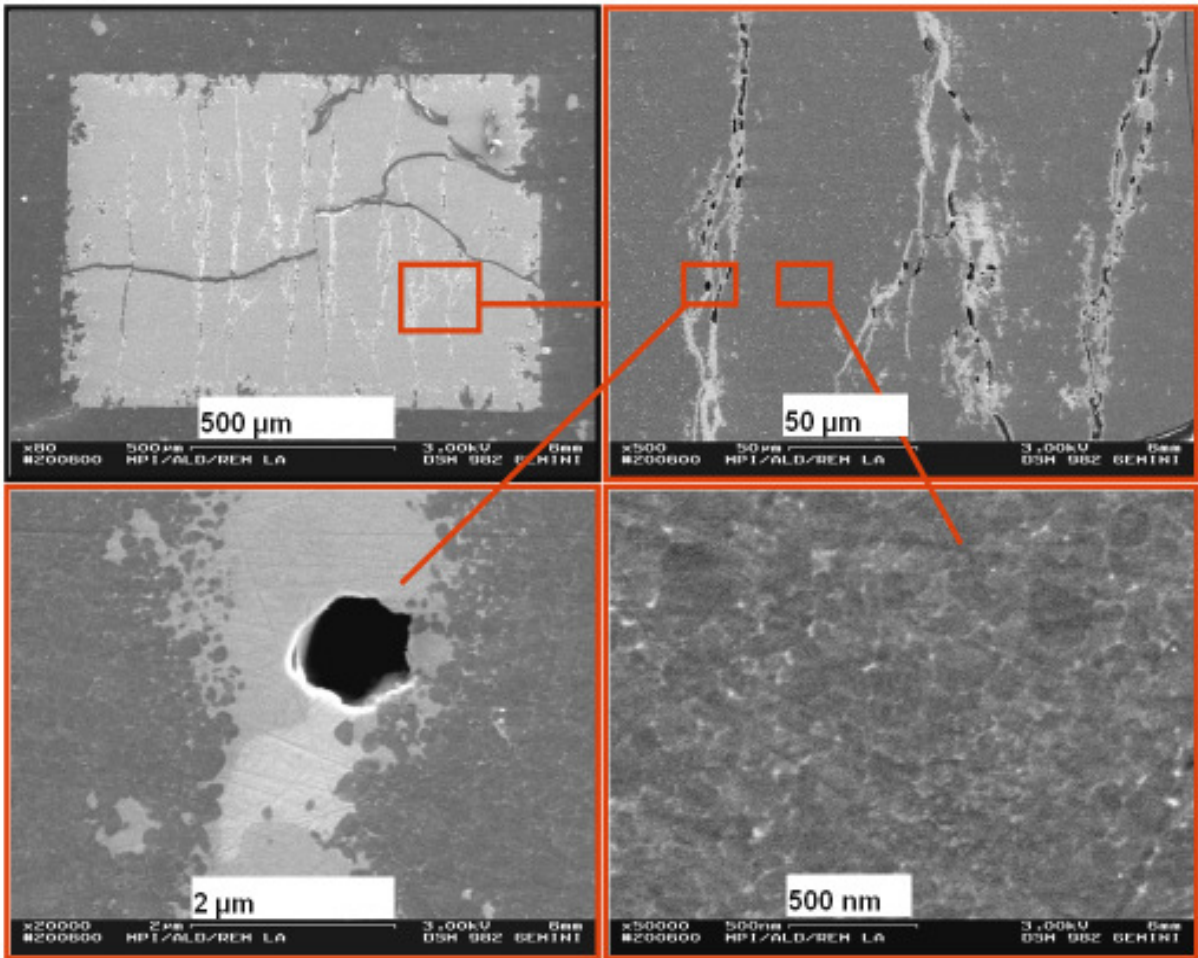


Abb. 4.62: Queransicht der bei 1800 °C verformten Zugversuchsprobe

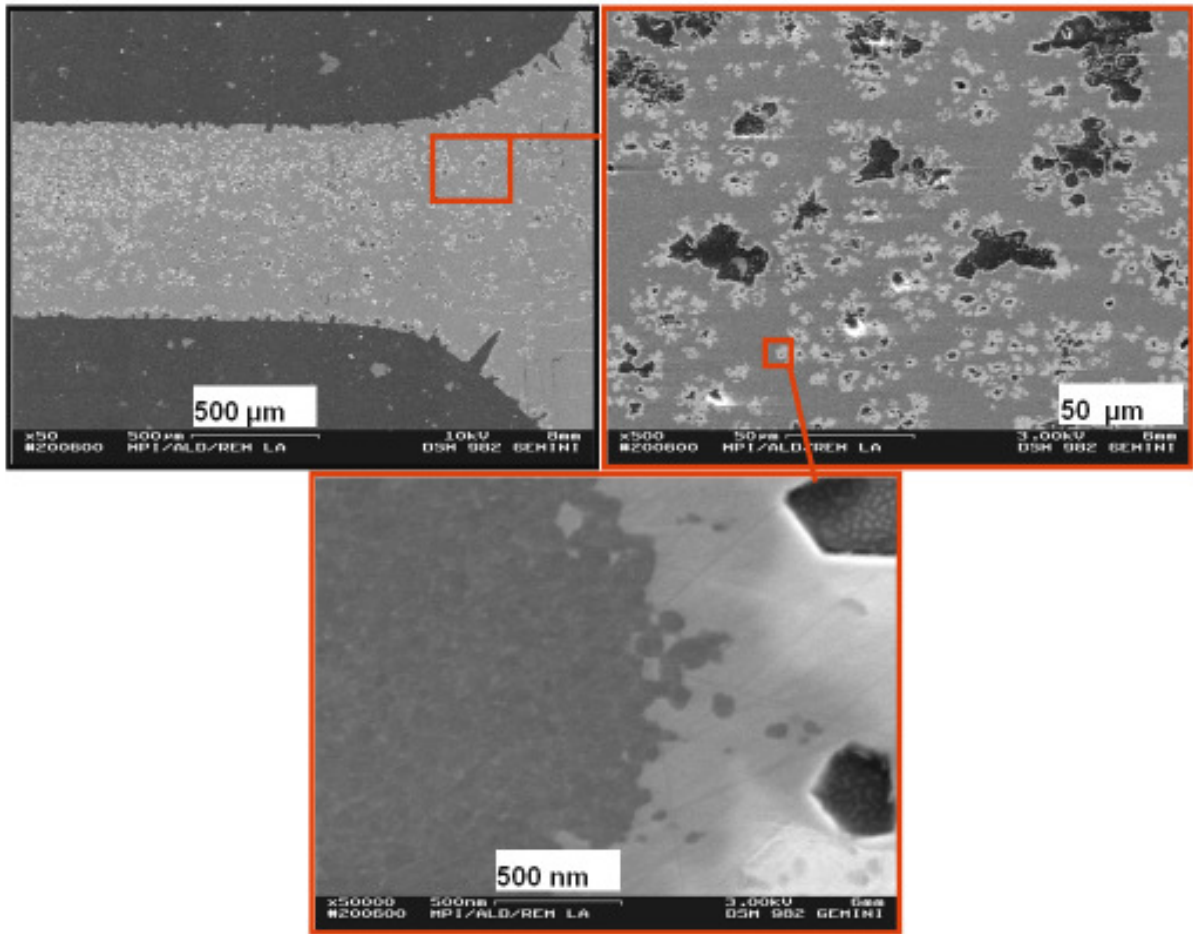


Abb. 4.63: Längsansicht der bei 1800 °C verformten Zugversuchsprobe.



## 5. Diskussion

### 5.1 Pulveraufbereitung

Bei der Behandlung nanokristalliner SiC-Ausgangspulver mit Flußsäure zur Verringerung der Verunreinigung mit Sauerstoff wird ausgenutzt, dass SiO<sub>2</sub> in HF-löslich und SiC beständig ist.<sup>74</sup> Der Sauerstoffgehalt, der im Pulver in Form von SiO<sub>2</sub> und Oxycarbiden vorliegt<sup>70,72</sup> (s. Abschnitt 2.4.2), wird dabei von 10 Masse-% auf weniger als 1 Masse-% reduziert. Nachgewiesen wurde das durch chemische Analyse und TEM-Aufnahmen (Abb. 4.7-4.9). Die bildgebenden Verfahren zeigen hierbei, dass die amorphe Schicht auf der Oberfläche der SiC-Partikel dünner wird (Abb. 4.9), dass die im Pulver ebenfalls vorhandenen amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel eliminiert werden (Abb. 4.5-4.6) und dass keine harten SiC-Agglomerate mehr zu beobachten sind (Abb. 4.8). Harte Agglomerate bestehen aus Pulverteilchen, die durch eine (teilweise hydrolysierte) Oxidschicht miteinander verbunden sind und wieder getrennt werden sobald die Oxidbrücken aufgelöst werden. Die Trennung der Teilchen ist auch an den Zetasizer-Messungen (Abb. 4.5-4.6) zu erkennen; nach einer HF-Behandlung verändert sich die Korngrößenverteilung bzw. der mittlere Korndurchmesser. Tabelle 4.1 verdeutlicht, dass das Waschen mit HF im Vergleich zu anderen Behandlungen die effektivste Methode zur Reduktion des Sauerstoffgehaltes darstellt. Für Pulvermengen von 500 g haben sich Ätzzeiten von ca. 1 h mit 250 ml HF (40 %) bei Raumtemperatur als ideal erwiesen. Allerdings ist auf Grund der geringen Schüttdichte der Nanopulver eine große Menge an Flußsäure erforderlich, da sichergestellt sein muss, dass die gesamte Oberfläche der Pulver mit HF benetzt ist. Die Schüttdichte der Pulver wurde hierbei bereits durch eine vorhergehende Granulation (z.B. mit Alkohol) erhöht. Es ist festzuhalten, dass das Aufbereiten der sauerstoffreichen Ausgangspulver mit Flußsäure ein nach jetzigem Stand unausweichlicher Schritt bei der Herstellung nanokristalliner Siliziumcarbidkeramiken ist.

Es stellt sich sodann die Frage nach dem Einfluss der Säure auf die chemische Beschaffenheit der Pulveroberflächen und speziell nach dem Restgehalt an Fluor, der im System verbleibt. Die in Kapitel 4.1 aufgeführten Ergebnisse zeigen deutlich, dass es sowohl einen vom Processing abhängigen Restfluorgehalt als auch eine Änderung der Oberflächenchemie der Pulver gibt. Problematisch bei der Auswertung dieser Ergebnisse ist, dass der Zustand der Oxidschichten von der Teilchenoberfläche der Ausgangspulver nicht einwandfrei definiert ist. Die Schichten

enthalten, wie bereits dargestellt, neben Siliziumdioxid auch Oxycarbide. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen (ARXPS) an SiC-Einkristallen haben gezeigt,<sup>73</sup> dass die Oxidationsprodukte von SiC unter anderem auch von der Oxidationsgeschwindigkeit und der Atmosphäre abhängen. Beide Parameter, wie auch der Einfluss von Feuchtigkeit, können unter den Bedingungen der Pulverherstellung und -aufbereitung nicht ausreichend kontrolliert werden. Die Messungen am vorliegenden Nano-SiC-Pulver zeigen, dass der Oxidgehalt bei der Auslagerung an Luft mit der Zeit nur geringfügig zunimmt. Demnach sollte nach Hornetz<sup>99</sup> die Oxycarbidkomponente ( $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ ) in der Oberflächenschicht stark vertreten sein.

$\text{SiO}_2$  setzt sich chemisch mit HF wie folgt um:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

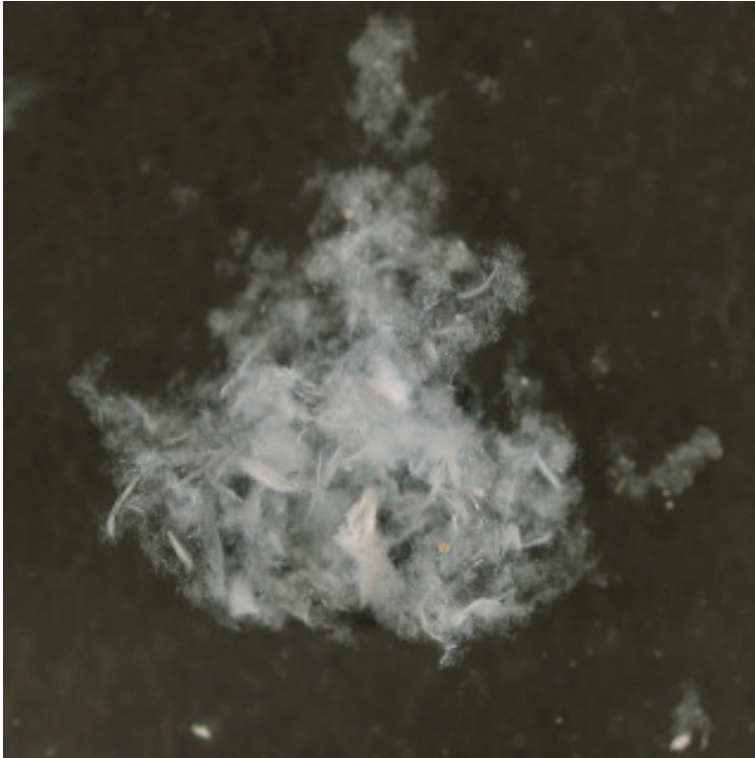
Während  $\text{SiF}_4$  gasförmig ist, dampft das Wasser bei der Trocknung des Pulvers ab. Sauerstoffmessungen belegen dies und zeigen nach der HF-Waschung und Trocknung des Pulvers Sauerstoffwerte von 0.7 bis 1 Masse-% an (Tab. 4.2).

Die Oxycarbide reagieren ebenfalls mit HF und bilden in den gewaschenen Pulvern mindestens zwei neue Phasen. Die TEM-Aufnahme Abbildung 4.9 zeigt eine laut EDX hoch kohlenstoffhaltige Phase, die zwischen den SiC-Körnern in granularer Form vorliegt. Messungen der Oberflächeneigenschaften (Tabelle 4.6), insbesondere Zetapotenzial-Messungen, weisen außerdem auf eine drastisch geänderte Oberflächenchemie des SiC hin, so dass gefolgert werden kann, dass eine zweite neue Phase an der Oberfläche der SiC-Pulverpartikel existiert. Auch die thermoanalytischen und massenspektroskopischen Untersuchungen (Abb. 4.16-4.26) bestätigen durch das Auftreten mehrerer Zersetzungsstufen, dass es sich um mehr als eine neue Phase handelt (Abschnitt 4.1.2).

Die Tatsache, dass die mit HF behandelten Pulver Fluor enthalten (Tab. 4.9), ist ein Indiz dafür, dass es sich bei den beiden neuen Phasen um Fluorverbindungen handelt. Dass die Oberflächenschicht Fluor enthält, sieht man in den XPS-Messungen. Für die Probe mit sehr hohem Fluorgehalt beobachtet man sogar zwei Fluorsignale in den XPS-Messungen (Abb. 4.13). Eine Aufklärung der Identität bzw. Struktur der neuen Phasen ist wegen der wenigen vorhandenen Literaturdaten schwierig. Socha und Väyrynen<sup>75</sup> beschreiben Ätzversuche an SiC-Einkristallen mit unterschiedlich konzentrierten HF-Lösungen, in denen teflonähnliche Schichten ( $\text{CF}_y$ -Gruppen) gemeinsam mit  $\text{SiF}_x$ -Gruppen und Kohlenstoff auftreten.

Beobachtet wird in der vorliegenden Arbeit auch, dass die fluorhaltigen Schichten an der Oberfläche der Pulver einen Schutz gegen erneute Oxidation, also eine Art Passivierungsschicht bewirken. Auch Socha und Väyrynen<sup>104</sup> beschreiben einen ähnlichen Effekt bei SiC-Einkristallen. Die nanokristallinen Pulver können nach der HF-Behandlung in diversen Medien (sogar in Wasser) über längere Zeit hinweg gelagert werden, ohne dass sich ihr Oxidgehalt nennenswert erhöht (Tabelle 4.2). Lediglich bei Temperaturen über 100 °C verliert die Passivierungsschicht ihre Wirkung (Abb. 4.3).

Bei der nasschemischen Extrahierung von Fluor zur Bestimmung von dessen Mengenanteil wurde beobachtet, dass ein weißes hydrophobes Polymer zurückbleibt (Abb. 5.1), das vermutlich mit der mittels TEM beobachteten granularen kohlenstoffreichen Phase identisch ist (Abb. 4.47). Während die passivierende Oberflächenphase bei der Weiterverarbeitung des Pulvers nicht stört, ist die intergranulare Polymerphase auf jeden Fall schädlich, z.B. für die Homogenität der Grünkörper. Auch die im nächsten Abschnitt (5.2) diskutierten negativen Effekte eines hohen Fluorgehalts begründen die Notwendigkeit, das Polymer aus den Pulvern vor der Weiterverarbeitung zu entfernen. Zwei Methoden eignen sich hierfür, und zwar erstens das Ausheizen der Pulver in Schutzgasatmosphäre und zweitens eine verlängerte Attritierzeit (Abb. 4.2). Da das Polymer offensichtlich nicht fest an die Körner gebunden ist, hilft es auch schon, die HF-gewaschenen Pulver gründlich mit deionisiertem Wasser nachzuspülen um den Polymergehalt zu reduzieren (Abb. 4.1). Nach dem Spülen mit einem HF : H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 1 : 8 genügen zur deutlichen Absenkung des Polymergehalts Attritierzeiten von 4 Stunden, wie sie bei der Verarbeitung von sub-µm-Pulvern üblich sind. Längere Attritierzeiten möchte man vermeiden, weil diese durch den Abrieb der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kugeln zu einer Zunahme an Stickstoff und Sauerstoff im Pulver führen. Das Ausheizen eliminiert ebenfalls effektiv das Polymer, bringt aber eine geringfügige Reoxidation mit sich (Tab. 4.3). Ungünstig ist allerdings, dass dabei die passivierende Wirkung der durch HF Behandlung erzeugte Oberflächenschicht verloren geht.



*Abb. 5.1. gesammeltes Material aus der Fluoranalyse nach Abschnitt 3.2.3 (nach Abdampfen der Flüssigkeit).*

## **5.2 Effekte beim Sinterschmieden**

### **5.2.1 Verunreinigungseinflüsse auf die Verdichtung**

Die zuvor diskutierte Polymerphase, die mit einem erhöhten Kohlenstoff- und Fluorgehalt an der Oberfläche der Pulverteilchen im Zusammenhang steht, wurde hinsichtlich ihres Einflusses auf die Verdichtung beim Sintern untersucht.

Hierzu wurden zwei Pulver mit unterschiedlichem Fluorgehalt präpariert (Att8 mit 0.15 Masse-% und Att8.2 mit 0.25 Masse-% F), was durch unterschiedliche Attritierzeiten erreicht wurde.

Die REM-Bilder Abb. 4.47 - 4.50 zeigen, dass die beiden ansonsten identisch präparierten Proben Att8 und Att8.2 sich sowohl beim Vorsintern als auch beim Sinterschmieden unterschiedlich verhalten.

In vorgesinterten Proben mit dem höheren Fluorgehalt (Att8) können wesentlich größere, sphärische, geschlossene Poren beobachtet werden, die mehrere  $\mu\text{m}$  groß sind (Abb. 4.47). Wie aus der als Einblendung in Abb. 4.47 gezeigten TEM-Aufnahme hervorgeht, sind sie mit einer amorphen, kohlenstoffreichen Phase ausgefüllt (Abb. 4.47).

Die vorgesinterte Probe mit dem geringeren Fluorgehalt (Att8.2) zeigt wesentlich feinere Poren von maximal etwa 500 nm Durchmesser (Abb. 4.48). Im Unterschied zur Probe Att8 zeigen TEM-Bilder der feinporösen Probe Att8.2 keine amorphe, kohlenstoffreiche Phase in den Poren.

W. J. Clegg<sup>101</sup> beschreibt ebenfalls, dass sich beim Festphasensintern von SiC bei einem geringeren Kohlenstoffgehalt ein feineres Porennetzwerk ausbildet.

Da die Ausgangspulver vor der HF-Wäsche keinen freien Kohlenstoff enthalten, kann die beobachtete Kohlenstoffphase nur über das HF-Waschen eingebracht worden sein. Das Attritieren in wasserfreiem Ethanol kann nicht dafür verantwortlich sein, da die Probe Att8.2, die keine kohlenstoffreiche Phase in Poren zeigt, länger attritiert wurde als die Probe Att8. Die kohlenstoffreiche Phase wird deshalb als Rückstand des granular auftretenden Fluorpolymers betrachtet.

Abb. 4.49 und 4.50 zeigen REM-Aufnahmen der Proben mit unterschiedlichem Fluorgehalt nach 45 min Sinterschmieden bei 1720 °C und 60 MPa in Stickstoff. Wieder ist der Unterschied in der Porengröße (und Geometrie) markant. Die Probe Att8 (0.25 Masse-% Fluor) weist eine maximale Dichte von 97 % Th.D. auf und zeigt große längliche Poren von 5 µm und darüber. Die länglichen Poren liegen mit der langen Achse senkrecht zur Pressrichtung. Nach dem Vorsintern waren die Poren noch rund. Die kohlenstoffreiche Phase, die die Poren nach dem Vorsintern ausfüllt, ist amorph und graphitähnlich.

Die TEM-Untersuchung zeigt, dass in der Probe Att8 der Kohlenstoff nach dem Sinterschmieden in Form von Graphit in Poren oder in der Nähe von Poren vorliegt.

Als Gegenstück kann die Probe Att8.2 (0.15 Masse-% Fluor) unter den gleichen Bedingungen vollständig verdichtet werden (Abb. 4.50). Die durchschnittliche Korngröße beträgt 70 nm und das Gefüge ist sehr homogen. Graphit konnte in diesem Falle mittels TEM-Untersuchungen nur sehr vereinzelt gefunden werden und füllt dann kleinere Poren von ca. 50 nm Durchmesser fast vollständig aus.

An den Probenserien Att8 und Att8.2 wurden ergänzend EDX-Analysen durchgeführt, und zwar sowohl an vorgesinterten Proben als auch an solchen, die mit zwei verschiedenen Drücken von 40 und 60 MPa sintergeschmiedet worden waren. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.51 dargestellt. Für SiC sollte das Si : C-Verhältnis = 1 sein; das Y : Al-Verhältnis für YAG sollte 0.6 betragen.

Der gleichsinnige Anstieg der Si : C- und Y : Al-Verhältnisse für Att8 beim Sinterschmieden bei 1720 °C spricht für eine Reaktion zwischen Aluminium und Kohlenstoff zu  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , das sich zersetzt und schließlich abdampft. Bei einer Erhöhung des Drucks von 40 auf 60 MPa steigt das Y:Al-Verhältnis noch weiter an, was auf eine verstärkte Reaktion des Aluminiums hindeutet. Der Si : C-Wert bleibt dabei annähernd konstant, so dass man davon ausgehen kann, dass es nur einen limitierten Anteil an Kohlenstoff gibt, mit dem sich das Aluminium umsetzt.

Bei der Probe Att8.2 zeigt sich unabhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen keine Varianz in der Additivzusammensetzung, was mit dem Fehlen überschüssigen Kohlenstoffs in Einklang steht. Der Verlust von Aluminium durch carbothermische Reduktion beim Flüssigphasensintern von SiC mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Sinteradditiven ist bekannt<sup>111,105</sup>. Die Additivschmelze auf der Basis des Sinterzusatzes YAG wird offensichtlich in ähnlicher Weise an Aluminium verarmt.

Das in Abschnitt 5.1 diskutierte Fluorpolymer behindert demnach in verschiedener Weise die Verdichtung: die Verformung bzw. Eliminierung der mit kohlenstoffreichem Material gefüllten Poren ist erschwert, der Gehalt an Flüssigphase wird durch Umsetzung der Sinteradditive mit Kohlenstoff vermindert, und das Abdampfen gasförmiger Spezies bei der Zersetzungsreaktion erzeugt neue Porosität. Eine Verarmung der Flüssigphase an Aluminium, das in Aluminosilikatgläsern als Netzwerkwandler wirkt, erhöht vermutlich die Viskosität der Schmelze. In der Flüssigphase außerdem enthaltenes Fluor kann zwar durch die Absättigung freier Valenzen am Silizium die Viskosität der Schmelze bei der Sinter Temperatur herabsetzen und so die Verdichtung fördern, macht das System aber andererseits instabiler gegen Zersetzungsreaktionen.

### **5.2.2 Verformung**

Während des Sinterschmiedens wird die Sekundärphase flüssig und bildet eine Art Gleitmittel zwischen den SiC-Pulverteilchen. Die Teilchen sind mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm klein genug, um eine Verformung der Probe durch kollektive Umlagerungsvorgänge zu ermöglichen. Dabei werden vor allem große Poren zuge drückt, was beim Sinterschmieden selbst mit kurzen Haltezeiten zu Gefügen mit mehr als 97 % Th. D. Dichte führt. Die Restporosität besteht aus Poren in der Größenordnung der Korngröße. Abbildung 5.2 zeigt schematisch, dass man sich die Porenverformung als ein „Einstürzen“ des Porengewölbes unter der Wirkung des

Pressdruckes vorstellen kann. Dies entspricht der These, dass die Porenelimination durch Verformung beim Sinterschmieden von Keramiken nur für Poren wirksam ist, deren Durchmesser größer als die Teilchengröße ist<sup>40,50</sup>. Haltezeiten von 40-60 min bei Sintertemperaturen von 1660-1720 °C sind dann geeignet, um die verbleibenden feinen Poren durch Diffusionsvorgänge zu beseitigen. Höhere Sintertemperaturen und/oder längere Haltezeiten bei gegebener Temperatur führen zu Kornwachstum und einer Vergrößerung des Gefüges.

Die Rolle der Glasphase kann in Anlehnung an Kaneko und Co-Autoren<sup>105,111</sup> beschrieben werden, die die Sekundärphase unterhalb der Glastransformationstemperatur als unterkühlte Flüssigkeit behandeln. Deren Viskosität ist von mehreren Faktoren abhängig; SiO<sub>2</sub> als Netzwerkbildner und Stickstoff führen zum Beispiel zu einer höheren Viskosität. Für die Verformung ist eine niedrig viskose Sekundärphase förderlicher, da sie bei der Umverteilung der Teilchen im Gefüge als eine Art Schmiermittel dient. Der Gehalt an SiO<sub>2</sub> sollte also gering gehalten werden, was durch die Vorbehandlung der Pulver mit HF erreicht wird (siehe 5.1). Stickstoff im Glasnetzwerk trägt zwar ebenfalls für die Viskositätszunahme der Sekundärphase bei, ist aber auf der anderen Seite auch in dieser löslich; dadurch können kleine, mit gasförmigem Stickstoff gefüllte Poren auch bei geschlossener Porosität noch eliminiert werden wenn, wie in der vorliegenden Arbeit, Additive aus dem System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet werden<sup>102,105,111</sup>.

Um durch Sintern ein nanokristallines SiC-Gefüge zu erhalten, muss die Phasenumwandlung von von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -SiC vermieden werden, weil diese von anisotropem Kornwachstum (Plättchenwachstum) begleitet ist<sup>119</sup>. Jun et al.<sup>102</sup> beschreiben, dass das Sintern von SiC in Stickstoff die Transformation von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -SiC unterdrückt; dies ist ein weiterer Grund dafür, das Sinterschmieden in Stickstoffatmosphäre durchzuführen.

Das in dieser Arbeit nach langen Sinterzeiten beobachtete Kristallisieren der intergranularen Phase (Abb. 4.44) geht mit einer plötzlichen Beendigung der plastischen Verformung einher. Dieser Effekt, der durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung durch teilweise Zersetzung bzw. Evaporation der Sekundärphase ausgelöst wird, wurde ebenfalls für aluminiumdotierte  $\beta$ -SiC-Proben beobachtet.<sup>103,104</sup>

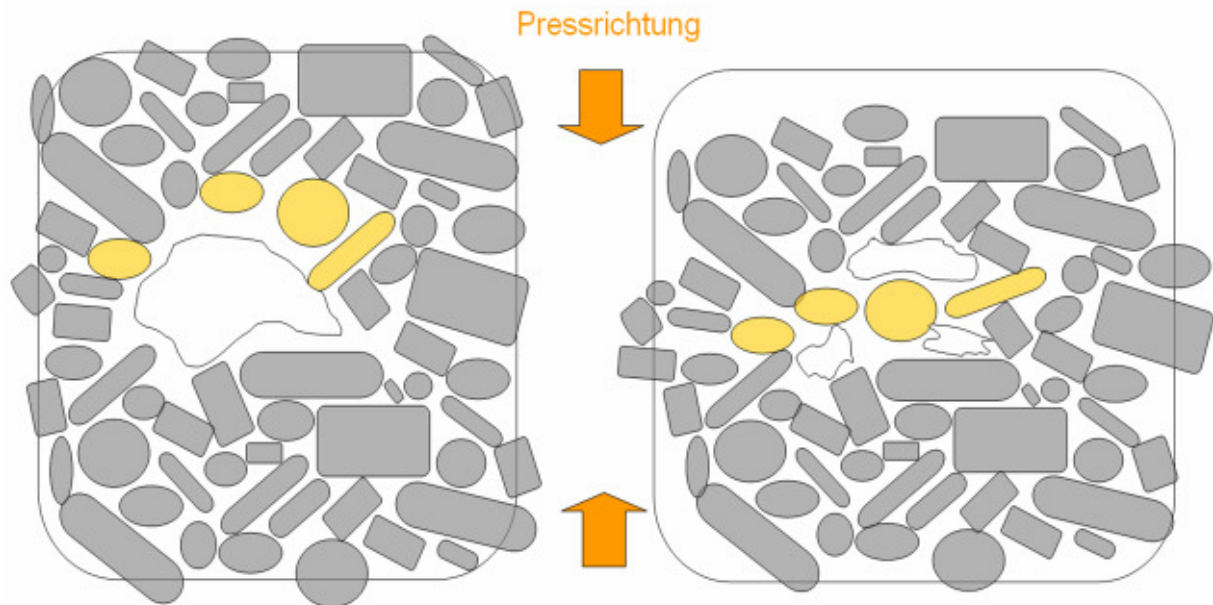


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Verformung und ihres Einflusses auf die Porenentwicklung. Gelb markiert sind die Körner, die zur Eliminierung der schwarz umrandeten Pore beitragen.

In Abhängigkeit der Additivzusammensetzung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Mischung oder YAG) gibt es bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien einen minimalen Verformungsgrad beim Sinterschmieden, der zu einer vollständigen Verdichtung der jeweiligen Probe erforderlich ist (Abb. 4.31, 4.34). Die Werte können über den einfach zu messenden Stauchungsgrad in Pressrichtung,  $\epsilon_z = \ln(L/L_0)$  angegeben werden ( $L_0$  ist dabei die Höhe der Probe vor und  $L$  nach der Verformung, Abb. 4.30). Die mit YAG als Sinteradditiven gesinterte Keramik erreichte 100 % Th. D. bei einem Verformungsgrad von 0.75, die mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiven gesinterte Proben erreicht die 100 % Th.D bei einem Verformungsgrad von 0.85 (Tab. 4.7). Als Referenz dient das Kontinuumsmodell von Budiansky et al.<sup>48</sup>, aus dem sich eine notwendige Gesamtverformung von mindestens 0.64 ergibt. Dieser Wert wurde für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Festphasendiffusion) experimentell bestätigt.

Kaneko, Mitomo und Co-Autoren<sup>105</sup> haben eine Arbeit über die Entwicklung von SiC-Gefügen bei superplastischer Verformung publiziert. Die Gefüge zeigen nach kompressiver Verformung anisotropes Kornwachstum (Plättchenwachstum senkrecht zur Druckrichtung). Risse wurden dabei nicht beobachtet. Die  $\alpha$ -zu- $\beta$ -Umwandlung betrug unter 1 % in Druck- und mehr als 20 % in Zugversuchen. Aus der Literatur<sup>1</sup> ist ferner bekannt, dass Druck die Phasenumwandlung von 3C- zu 4H-SiC unterstützt,



und dass diese Phasenumwandlung die Textur in der Form beeinflusst, dass die plättchenförmigen 4H-Körner senkrecht zur Druckrichtung wachsen. Sinterschmieden resultiert für  $\mu\text{m}$ -große Anfangspulver in einer starken Textur<sup>106</sup>.

In den vorliegenden sintergeschmiedeten Proben konnte mittels XRD dagegen bei kürzeren Sinterzeiten (für Korngrößen  $< 100$  nm) keine  $\beta$ -zu- $\alpha$ -Umwandlung detektiert werden, ebenso wenig wie die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen Hinweise auf eine Textur ergaben.

Bei allen sintergeschmiedeten Proben befindet sich der Großteil der Sekundärphase in den Tripelpunkten, und es kann elektronenmikroskopisch kein durchgehender amorpher Film in den Korngrenzenflächen zwischen zwei angrenzenden Körnern nachgewiesen werden. Es kann sein, dass es sich hierbei um einen durch die Verformung bedingten Nichtgleichgewichtszustand handelt. Dieses Phänomen des „Herausquetschens der Schmelzphase aus Korngrenzen“ wurde für superplastische Druckverformungen schon beobachtet<sup>107,108</sup>.

### 5.2.3 Sinterzeit

Beim Sinterschmieden muss der zur vollständigen Verdichtung mindestens erforderliche Verformungsgrad  $\epsilon_z$  erreicht werden. Andererseits sind der Verformbarkeit wie bei der superplastischen Verformung durch die Kristallisation der Tripelpunkte und durch das Abdampfen der Flüssigphase Grenzen gesetzt<sup>109</sup>. Wenn die Flüssigphase nicht mehr für den Materietransport zur Verfügung steht, sinkt die Verformungsrate drastisch, wie in Abschnitt 5.2.2 bereits ausgeführt. Hierdurch wird neben dem Verformungsgrad auch die Haltezeit bei hoher Temperatur für das erhaltene Gefüge wichtig. Die Kristallisation der Tripelpunkte ist am Gefüge der Probe Att3, die bei  $1720^\circ\text{C}$  und  $40$  MPa für  $180$  min gesintert wurde, nachweisbar (Abb. 4.45). Im Vergleich zu einer mit den gleichen Parametern, aber nur  $30$  min Haltezeit gesinterten Probe beobachtet man, dass nach  $180$  min nicht nur die Tripelpunkte vollständig kristallin sind, sondern dass auch Kornwachstum von durchschnittlich  $50$  nm auf  $150$  nm stattgefunden hat. Das Kornwachstum ist von einer partiellen Phasenumwandlung von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -SiC begleitet. Hat man für ein Additivsystem den zur vollständigen Verdichtung mindestens erforderlichen Verformungswert  $\epsilon_z$  sowie das bezüglich der Korngrößenverteilung optimale Verhältnis von Druck und Sintertemperatur gefunden, so muss also noch die

Haltezeit optimiert werden, die lang genug sein muss, um die feinen Poren über Diffusionsvorgänge zu verdichten, aber unterhalb der Grenze liegen sollte, ab der Kornwachstum, Kristallisation und die  $\beta$ -zu- $\alpha$ -SiC-Umwandlung einsetzen.

Sinterschmieden erlaubt in dem so gefundenen Prozessfenster die Herstellung von nanokristallinen Keramiken, wobei Kornwachstum und Verdichtung deutlich von einander getrennt werden können. Die Verdichtung bis ca. 97 % der theoretischen Dichte wird trotz des mit 10 Vol-% relativ geringen Anteils an Schmelzphase durch reine Umordnungsprozesse erreicht. Die restlichen 3 % Verdichtung werden durch Materietransport in der Schmelzphase auf der Längenskala der Körner erreicht, wodurch die feine Restporosität geschlossen wird. Das Sinterschmieden kann analog der superplastischen Verformung in Kompression beschrieben werden<sup>108</sup>.  $\mu$ m-Gefüge, die sich nicht superplastisch verformen, eignen sich auch nicht zum Sinterschmieden; die aus SiC-Pulver im sub- $\mu$ m-Bereich hergestellten Proben zerbrechen beim Sinterschmieden.

## 5.3 Mechanische Eigenschaften

### 5.3.1 Härte und $K_{Ic}$ -Wert

Die Vickershärte dichter nanokristalliner SiC-Keramiken liegt bei ca. 2000 MPa (Tab. 4.8) und entspricht damit den mikrokristallinen Gegenstücken. Die Härte zeigt für SiC also keine ausgeprägte Korngrößenabhängigkeit. Die vorhandene große Bandbreite der Messwerte (1819 MPa bis 2410 MPa) für nanokristalline Proben mit einer relativen Dichte von mindestens 99 % muss wahrscheinlich im Hinblick auf lokale Schwankungen des Anteiles der mechanisch weicheren Flüssigphase in den Proben diskutiert werden.

Die mit dem Vickerseindruck-Verfahren gemessene Bruchzähigkeit,  $K_{Ic}$ , liegt für Proben mit einer relativen Dichte von mindestens 99 % bei ca.  $2.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  und ist damit im Vergleich zu LPS-SiC-Gefügen im  $\mu$ m-Bereich erwartungsgemäß deutlich geringer. In flüssigphasengesintertem SiC mit Korngrößen im  $\mu$ m-Bereich werden bei globularer Kornmorphologie  $K_{Ic}$ -Werte um  $3.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  und bei plättchenförmigen Körnern Werte um  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  erreicht<sup>1</sup>.

Die Rissausbreitung ist auch bei nanokristallinem SiC ausschließlich intergranular (Abb. 4.56), dennoch ist die Rissfortpflanzungsenergie geringer, weil

Verstärkungsmechanismen wie Rissumlenkung und -überbrückung auf Grund der Korngröße weniger wirksam sind.

### **5.3.2 Mechanische Festigkeit**

Mit dem für kleine Probenabmessungen optimierten biaxialen Bruchtest wurden an nanokristallinen Proben Bruchspannungen bis 1.5 GPa gemessen. Dies ist für Siliziumcarbid-Keramik ein unerwartet hoher Festigkeitswert, wobei die Messreihe allerdings mit einer sehr starken Streuung behaftet ist und die mittleren Festigkeiten deutlich unter 1 GPa liegen. Die fraktographisch ermittelten bruchauslösenden Defekte sind aber selbst im Falle der extrem hohen Bruchspannungen immer Oberflächendefekte (Abb. 4.58), die durch die Präparation der Proben entstehen. Insbesondere wirken nach der Politur zurückbleibende Kratzer bruchauslösend. Die nach dem Griffith-Konzept berechnete Defektgröße von mehreren  $\mu\text{m}$  war in allen untersuchten Fällen mit den als bruchauslösend erkannten Oberflächenfehlern im Einklang. Dies bedeutet, dass die hergestellten Gefüge selber keine kritischen Defekte aufweisen. Die Restporosität in den nanokristallinen Gefügen, mit Porendurchmessern im Bereich der Korngröße, würde zu noch weitaus höheren Festigkeiten führen. Dieses Potenzial kann wegen der vorhandenen Oberflächendefekte jedoch nicht realisiert werden.

### **5.3.3 Superplastizität**

Die in dieser Arbeit hergestellten flüssigphasenverdichteten SiC-Proben zeigen erstmals superplastische Verformungen über 100 % im Zugversuch.<sup>100</sup>

Superplastische Verformbarkeit von Keramiken ist auf Gefüge mit einer mittleren Korngröße unter 100 nm beschränkt. Dabei muss im Falle von SiC zwischen Flüssigphasen- und Festphasensintern unterschieden werden, da beide Materialien ein grundsätzlich unterschiedliches Verformungsverhalten zeigen<sup>110</sup>. Zunächst wurde angenommen, dass eine Flüssigphase an den Korngrenzen in Bezug auf die zur superplastischen Verformung notwendige Umgruppierung von Kornensembles günstiger ist als der diffusive Transport in „festen“ Korngrenzen. Bei Versuchen mit festphasen- und flüssigphasengesinterten Oxiden und Oxynitriden<sup>111</sup> konnte ein solcher Vorteil jedoch nicht erzielt werden. Als ein Problem wurde erkannt, dass die Flüssigphase während der Versuchsdauer zum Abdampfen neigt; dieser Effekt ist je

nach Atmosphäre unterschiedlich stark ausgeprägt. Eine Argonatmosphäre erwies sich für die Verformung von Al-dotiertem SiC gegenüber Stickstoff als günstiger.<sup>112</sup>

Bei der superplastischen Verformung muss allgemein zwischen Zug-<sup>113</sup> und Druckverformung<sup>108</sup> unterschieden werden. Das Sinterschmieden kann, wie schon im Abschnitt 5.2 erwähnt, als superplastische Druckverformung angesehen werden. In Druckversuchen an flüssigphasengesintertem SiC mit Korngrößen von 100-150 nm wurden in der Tat auch Verformungsraten über 100 % beobachtet. In Zugversuchen gelang dies jedoch wegen der Volatilität der Flüssigphase und des auftretenden Kornwachstums<sup>i</sup> nicht.

Überraschenderweise zeigen die Proben in der vorliegenden Arbeit erstmals hohe superplastische Verformbarkeiten im Zugversuch. Ein Grund hierfür ist sicher die nochmalige Verfeinerung des Gefüges gegenüber den bisher in der Literatur untersuchten Proben<sup>110</sup> (70 nm statt 170 nm). Nach dem Befund der TEM-Untersuchungen ist in den durch Sinterschmieden hergestellten nanokristallinen SiC-Materialien die intergranulare Phase bei Raumtemperatur nur teilweise benetzend, d. h. es gibt keine durchgehenden Korngrenzenfilme zwischen den SiC-Körnern. Falls dies auch bei der Verformungstemperatur zutrifft, dann kann als weitere Erklärungsmöglichkeit für die hohe superplastische Verformbarkeit angenommen werden, dass ein zusätzlicher Verformungsmechanismus analog zu festphasengesinterten Materialien auftritt<sup>110</sup>.

Eine detaillierte Aufklärung der bei der superplastischen Verformung wie auch beim Sinterschmieden wirksamen Prozesse ist aber außerordentlich kompliziert, unter anderem deshalb, weil die Verteilung und die Benetzungseigenschaften der Sekundärphasen bei hohen Temperaturen, die sich von den Verhältnissen bei RT deutlich unterscheiden können, nicht bekannt sind. Zudem kann die chemische Zusammensetzung der Sekundärphasen, die für den Stofftransport bei hohen Temperaturen maßgeblich ist, nicht präzise bestimmt werden. Das Diagramm in Abb. 4.53 zeigt beispielsweise für nahezu alle Proben eine Tendenz zur Verarmung der Flüssigphase an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Probenrand hin. Die leichten Elemente Fluor und Kohlenstoff entziehen sich weitgehend der Mikroanalyse, und außerdem sind die für die Sekundärphasen relevanten Phasendiagramme unter Einbeziehung von Kohlenstoff und/oder Fluor bislang noch nicht verfügbar.

## 6. Zusatzbemerkung und Ausblick

### 6.1 Zusatzbemerkungen

Die Verdichtung durch Sinterschmieden wurde zusätzlich zu dem nanokristallinen SiC-Pulver von Nanoamor mit 50 nm mittlerer Teilchengröße, mit dem alle in der Arbeit referierten Versuche durchgeführt wurden, auch noch an einem noch feinkörnigeren Pulver (30 nm) der Firma MTI (USA) getestet. Das Ergebnis war positiv, und es konnten auch hier ultrafeine Gefüge hergestellt werden. Anders als das Pulver von Nanoamor enthält das MTI-Pulver jedoch einen Anteil an freiem Kohlenstoff (ca. 3 Masse-%) und muss deshalb vor der HF-Wäsche zusätzlich noch oxidierend ausgeheizt werden. Ohne diesen Schritt lässt es sich unter keinen Umständen verdichten, weil der Kohlenstoff bei der Verdichtungstemperatur von 1720 °C unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte die Sinteradditive carbothermisch zersetzt, was zu hohen Gasdrücken in den Poren führt und der Verdichtung entgegenwirkt. Für die Verdichtung von SiC ist also wichtig, dass neben dem Sauerstoffgehalt auch der Kohlenstoffgehalt kontrolliert und möglichst gering gehalten wird. Dem Unterschied in der Ausgangsteilchengröße entsprechend sind die resultierenden Gefüge bei korrekter Verarbeitung des MTI-Pulvers tatsächlich noch ein wenig feiner (Abbildung 6.1). Mit dieser Nachbemerkung soll der Hinweis gegeben werden, dass die Möglichkeiten des Sinterschmiedens durch den in dieser Arbeit referierten Stand noch nicht ausgeschöpft zu sein scheinen. Das Sinterschmieden kann auch auf noch feinere Pulver angewendet werden, ohne dass das Kornwachstum drastisch ansteigt.

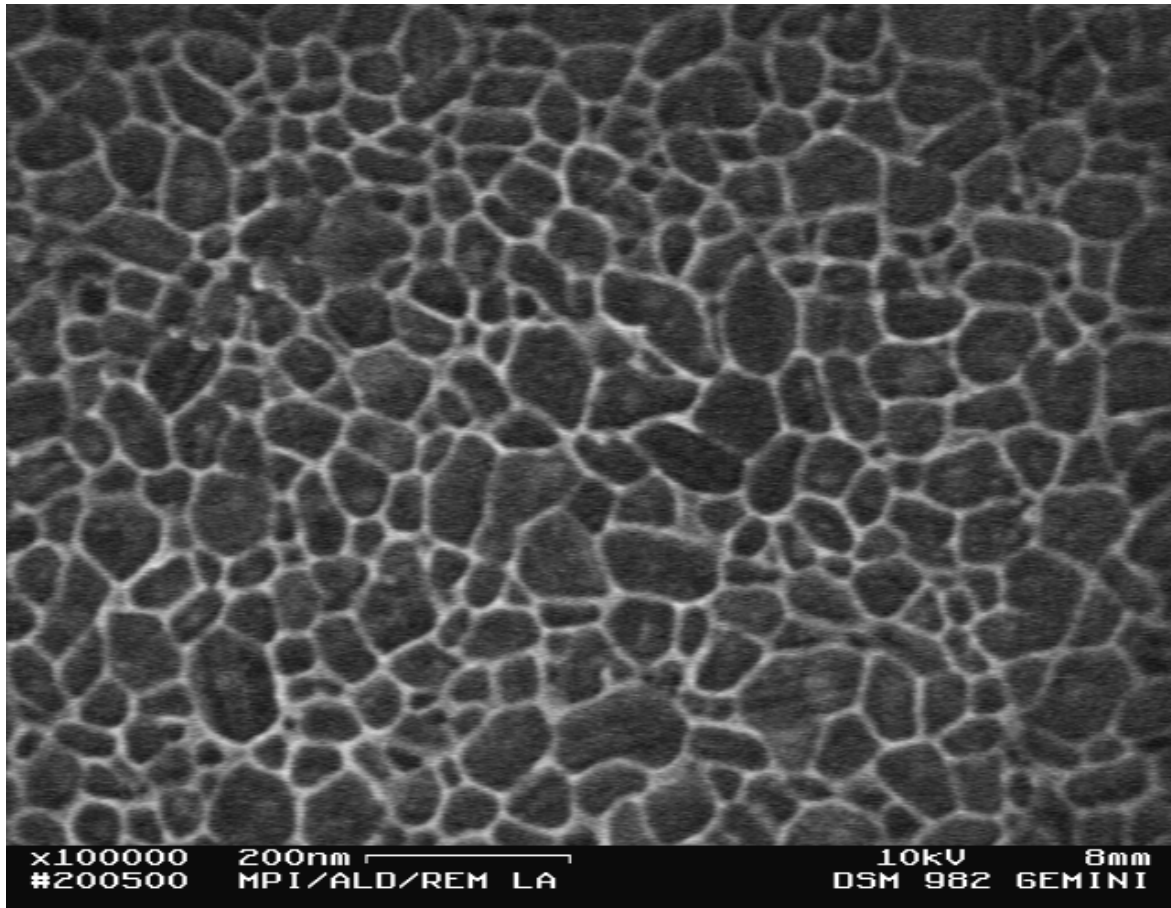


Abb. 6.1: Nanokristallines SiC-Gefüge aus MTI-Pulver mit einer Korngröße von 30 nm.

## 6.2 Ausblick

Eine noch detailliertere Analyse der oberflächenchemischen Vorgänge bei der HF-Behandlung von SiC-Pulver wäre vor allem im Hinblick auf den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Passivierungsmechanismus, der sich zur Stabilisierung der Nanopulver gegen Oxidation und Hydrolyse anbietet, äußerst wünschenswert. Das Sinterschmieden als Methode zur Verdichtung nanokristalliner SiC-Pulver kann sicher auch erfolgreich auch auf andere Additivsysteme angewandt werden; im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>118</sup> konnte dies für das Additivsystem AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Verringerung des Additivgehaltes auf 7 Vol-% verifiziert werden.<sup>118</sup> Eine Erweiterung auf andere kovalente Materialien wie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und AlN bietet sich an.

## 7. Zusammenfassung

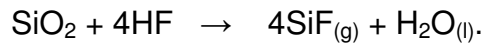
### Motivation

Seit den 1980er Jahren gibt es die Wissenschaft von ultrafeinkörnigen, nanokristallinen Gefügen, die sich in den letzten Jahren immer größerer Aufmerksamkeit erfreut. Von nanokristallinen Materialien und ultrafeinen Gefügen spricht man immer dann, wenn die mittlere Korngröße unter 100 nm liegt und damit in einen Größenbereich vordringt, in dem sich durch das wirksam werden von Korngrenzen- und Größeneffekten deutliche Änderungen der Materialeigenschaften ergeben. Bei keramischen Materialien ist dabei besonders interessant, dass die Diffusionswege, die zur Verdichtung durch Sintern nötig sind, bei kleinen Korndurchmessern sehr kurz werden. Dies ermöglicht niedrige Sintertemperaturen und damit weniger aufwendige Verfahrenbedingungen. Die kurzen Diffusionswege stellen allerdings auch ein Problem dar, weil auch das Kornwachstum auf Diffusion beruht. Dadurch ist es schwierig, auf pulvertechnologischem Wege dichte Gefüge mit mittleren Korngrößen kleiner als 100 nm herzustellen. Dies trifft insbesondere auf nichtoxidische, kovalent gebundene Stoffe wie SiC zu, die nur bei sehr hohen Temperaturen und mit Hilfe von Additiven sintern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit flüssigphasengesintertem Siliziumcarbid, das mit Hilfe einer Schmelze von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) verdichtet wird.

### Pulveraufbereitung

Um bei der Herstellung von nanokristallinem SiC ein optimales Ergebnis zu erreichen, müssen die Ausgangspulver sehr fein sein ( $< 100$  nm), eine homogene Teilchengrößenverteilung besitzen und eine hohe Reinheit besitzen. Bei der Pulverherstellung (über Chemical Vapor Synthesis, CVS) kann aber meist nicht verhindert werden, dass entweder freier Kohlenstoff oder amorphe Oxidschichten ( $\text{SiO}_2$ ) als Verunreinigungen entstehen.  $\text{SiO}_2$  kann sehr effektiv mit Hilfe von Flusssäure „abgewaschen“ werden, wobei die Flusssäure das  $\text{SiO}_2$  löst, das HF-beständige SiC aber nicht angegriffen wird. Da geringe  $\text{SiO}_2$ -Anteile ausgenutzt werden können, um als Bestandteil des Sinteradditivs ein niedrigschmelzendes, diffusionssteigerndes Eutektikum auszubilden, ist dieser Konditionierungsschritt bei den üblicherweise verarbeiteten sub- $\mu\text{m}$ -SiC-Pulvern, die Sauerstoffverunreinigungen um 1–2 Masse-% aufweisen, nicht notwendig. Bei nanokristallinen SiC-

Pulvern, die auf Grund ihrer großen spezifischen Oberfläche höhere SiO<sub>2</sub>-Gehalte aufweisen, wird er jedoch unumgänglich. Die Flusssäurewäsche hat sich als die schnellste und effektivste Methode erwiesen, um die SiO<sub>2</sub>-Schichten zu eliminieren; SiO<sub>2</sub> setzt sich dabei mit HF zu SiF<sub>4</sub>(g) und H<sub>2</sub>O um:



Problematisch daran ist, dass sich, wahrscheinlich unter Beteiligung der in den Oxidschichten auf SiC ebenfalls vorhandenen Oxycarbide, Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen bilden, die zu einem Restgehalt der behandelten Pulver an Fluor führen.

Nach der HF-Behandlung werden insbesondere zwei neue Phasen beobachtet, nämlich eine fluorhaltige passivierende Schicht auf der Pulveroberfläche und eine granulare amorphe Phase. Die passivierende Oberflächenschicht verhält sich als Schutzschicht gegen erneute Oxidation; die Pulver können deshalb in verschiedenen Medien (Wasser, Luft, Alkohol) gelagert werden, ohne dass sich der Sauerstoffgehalt signifikant erhöht. Das in der Passivierungsschicht enthaltene Fluor wirkt beim Flüssigphasensintern vermutlich als Netzwerkwandler und senkt die Viskosität der Flüssigphase.

Die granulare Phase lässt sich mit dem TEM nachweisen. Sie wurde als kohlenstoffreiches, amorphes Polymer identifiziert und erweist sich als störend beim Sintern, da sie zu Ablagerungen in den Poren führt, die bei hohen Temperaturen carbothermisch reduzierend wirken. Der dabei entstehende Gasdruck wirkt dem äußeren Druck entgegen und hemmt die schnelle Eliminierung der großen Poren durch Verformung. Nach dem Sinterschmieden findet sich Graphit in den Poren. Freier Kohlenstoff reagiert mit Aluminium aus dem Sinteradditiv zu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, das aus der Probe abdampft und einen chemischen Gradienten im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der intergranularen Phase (von innen nach außen abnehmend) hinterlässt.

Da sich das Polymer zunächst lose zwischen den SiC-Pulverteilchen befindet, ist es nicht schwer, es wieder zu entfernen. Längere Attritierzeiten oder Ausheizen in Schutzatmosphäre sind wirkungsvolle Methoden, die durch gründliches Nachwaschen der Proben mit deionisiertem Wasser ergänzt werden können. Ein optimierter HF-Waschprozess (HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 8) mit anschließender Attritormahlung von 4 h Dauer wurde entwickelt, der kaum noch Reste des Polymers hinterlässt.

Die Gefüge der optimierten, dichten, nanostrukturierten SiC-Keramiken mit einer mittleren Korngröße von z.B. 70 nm sind homogen und zeigen kein Riesenkornwachstum und keine Additivansammlungen. Die Sekundärphase, die



nach der Erstarrung der aus den Sinteradditiven gebildeten oxidischen Schmelze zurückbleibt, befindet sich als amorphe Phase zum größten Teil in den Tripelpunkten. In den Korngrenzflächen konnte kein durchgehender Oxidfilm beobachtet werden.

### **Sinterschmieden**

Das Hauptziel der Arbeit war es, Siliziumcarbid mit Hilfe von Zusätzen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) durch Flüssigphasensintern zu 100 % theoretischer Dichte zu verdichtet wird und gleichzeitig eine Korngröße von unter 100 nm zu realisieren. Nachdem die Hürde der Pulveraufbereitung geschafft war musste ein Weg gefunden werden den Verdichtungsprozess vom Kornwachstum zu trennen. Um den Verdichtungsprozess kinetisch vom Kornwachstum zu trennen, wurde das Sinterschmiede-Verfahren angewandt, ein modifizierter Heißpressprozess, bei dem die Probe\* im Durchmesser ca. 1/3 kleiner als der Pressstempel ist und daher seitlich verformt werden kann. Die Verformung induziert Scherkräfte in der Probe und hilft dadurch, große Poren schnell und effektiv zu eliminieren. Dies geschieht, indem sich Körner umlagern und dabei alle Poren, die deutlich größer als Körner sind, ausfüllen. Die Flüssigphase wirkt als Gleitmittel und unterstützt diesen Prozess. Allein durch diesen Mechanismus der Porenelimination durch Verformung können bei relativ niedrigen Temperaturen Gefüge hergestellt werden, deren Restporosität klein ist und aus Poren besteht, die sehr gleichmäßig verteilt sind und einem mittleren Durchmesser von 50 nm (also in der Größenordnung der Pulverteilchen) haben. Diese Poren können im weiteren Verlauf bei moderaten Temperaturen und kurzen Sinterzeiten unter dem angelegten Pressdruck durch Diffusion dichtgesintert werden. Die erforderliche Temperatur ist dabei vom Additivsystem und dem Verformungsgrad beim Sinterschmieden abhängig. Erst ab einer bestimmten Verformung ( $\epsilon_z = 0.8$  für YAG- bzw.  $\epsilon_z = 0.7$  für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiv) ist es möglich, die großen Poren durch Sinterschmieden vollständig zu eliminieren. Als die erforderliche minimal Verformung feststand, konnten die Parameter Haltezeit, Druck und Temperatur im Hinblick auf das Dichtsintern der feinporigen, nanokristallinen Schmiedeprodukts optimiert werden. Für die Herstellung eines dichten Gefüges mit einer mittleren Korngröße von 70 nm haben sich ein Pressdruck von 60 MPa und Haltezeiten von 40-60 min bei einer Temperatur von 1720 °C als optimal erwiesen. Bei zu hohen Temperaturen ( $\geq$

1800 °C) kommt es nicht nur zu Kornwachstum, sondern auch zu einer Kristallisation der Sekundärphase.

Ein praktischer Vorteil des Verfahrens ist, dass das Sinterschmieden mit konventionellen Heißpressen realisiert werden kann.

\* Alle Proben wurden bei 1600 °C für 30 Minuten vorgesintert, damit sie die nötige Festigkeit besitzt dem Maschinenbedingtem Anfangsvorschub des Pressstempels stand zu halten.

### **Mechanische Eigenschaften**

An den so hergestellten nanokristallinen und dichten Proben wurden schließlich die mechanischen Eigenschaften Härte, Bruchfestigkeit, Bruchzähigkeit und superplastische Verformbarkeit untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Vickershärte (2000 MPa) sich nicht wesentlich von Proben mit Korngrößen im sub- $\mu\text{m}$ -bereich unterscheidet und der  $K_{Ic}$ -Wert gegenüber grobkörnigeren Materialien reduziert ist. Die Rissausbreitung in den nanokristallinen Gefügen verläuft intergranular.

Die Höchstwerte der mechanischen Festigkeit erreichen 1.5 GPa und sind damit deutlich höher als bei vergleichbaren mit Proben mit normalem Gefüge. Als kritische Defekte und somit bruchauslösend, wirken in allen Fällen Oberflächendefekte was zu einer hohen Streuung der Messungen führt. Der Mittelwert liegt mit 887 MPa in etwa in dem Bereich der  $\mu\text{m}$ -Gefüge. Da aber wie erwähnt die Oberflächendefekte festigkeitsbestimmend waren, kann man davon ausgehen, dass der Tatsächliche Wert für die mechanische Festigkeit deutlich höher liegt.

Messungen zur Superplastizität zeigen, dass die ultrafeinen SiC-Gefüge bei 1850 °C unter Zugbelastung eine Verformung von bis zu 113 % zulassen. Das Gefüge weist nach der Verformung trotz den hohen Temperaturen nur ein geringes Kornwachstum, aber starke Gradienten in der Menge an Sekundärphase auf. Das Abdampfen der Sekundärphase führt zu Hohlräumen und schließlich zum Versagen des Materials.

## 8. Summary

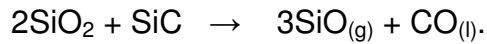
### Motivation

Since 1980 scientific investigation into nanocrystalline structure are getting more and more popular. In general, the term "nanocrystalline" is used to describe polycrystalline materials with an average grain size below 100 nm. At this length scale, a number of grain-size related effects become important promising new, interesting properties of the nanocrystalline bulk materials compared to their microcrystalline counterparts and opening new fields of application. In the case of nanocrystalline silicon carbide, high temperature superplasticity was found<sup>80</sup>. Moreover, enhanced fracture strength is to be expected based on Griffith theory. This makes fully dense, nanocrystalline SiC materials a very interesting subject of study. Owing to its covalent bonding character, SiC requires sintering additives for densification. In the case of liquid-phase sintering, which is the sintering mode of choice for fine-grained SiC microstructures, the additives may consist of a eutectic mixture of  $Y_2O_3$  or another rare-earth oxide with either  $Al_2O_3$  or AlN.<sup>119</sup> Alternatively, ternary oxides such as yttrium aluminium garnet (YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) may be used. One important criterion which has to be met is a sufficiently high solubility of SiC in the melt phase to activate sintering via a dissolution/ re-precipitation mechanism. Depending on the additive chemistry, the phase composition and the grain size of the starting powder, the properties of the liquid phase sintered ceramics may be tailored. It has proven difficult, however, to entirely avoid grain growth during densification. Indeed, nanocrystalline non-oxide ceramics combining an average grain size below 100 nm with full theoretical density have rarely been produced. The present thesis reports on the successful application of a dedicated synthesis route, involving special powder pre-treatment as well as a modified uniaxial pressing process (called sinter forging) in order to fabricate fully dense SiC ceramics with average grain sizes <100 nm.

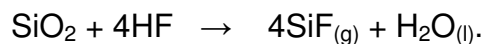
### Powder processing

In addition to the challenge of densification without grain growth, commercial SiC powder (Nanoamor, USA) contains a high amount of  $SiO_2$  (approximately 10 wt%) and therefore requires a chemical pre-treatment. The  $SiO_2$  is mostly located at the grain surfaces. A normal liquid phase sintering (LPS) process uses a maximal value

of 2 wt% SiO<sub>2</sub> to form a eutectic in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A typical melting temperature of such composition is about 1800 °C and the melt aids in mass transport and densification during LPS. However, SiO<sub>2</sub> contents higher than 2 wt% work the opposite way and hinder the densification due to the high-temperature decomposition reaction between SiO<sub>2</sub> and SiC,



Therefore, removing the oxide layer of nanocrystalline powders is an additional, necessary process step which may be realized by washing the powders with hydrofluoric acid. In this case, HF reacts with SiO<sub>2</sub> according to



Different analyses of HF treated powders show significant changes before and after the treatment. For example, new peaks are detected in XPS measurements as compared to the original powders. Careful analysis of these data (combined with DTA, thermogravimetric and mass spectroscopic measurements and chemical analysis) leads one to the conclusion that the HF treatment can cause the formation of two different fluorine-containing phases, one of which only occurs if the fluorine content of the washed powder is relatively high (>0.25 wt%).

Existing publications about an oxycarbide interface layer between SiC and SiO<sub>2</sub><sup>70-72,75</sup> may help to understand where the carbon comes from. The interfacial layer depends on the conditions of synthesis, crystallisation time, atmosphere and humidity. Under ambient conditions the oxide content steadily increases with time, so that Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>y</sub> can be assumed to exist<sup>72</sup>.

Details of the oxycarbide-HF reaction have been published by Socha and Väyrynen<sup>75</sup>. They etched SiC single crystals with different HF concentrations and found a “teflon-like” layer (containing CF<sub>y</sub>-groups) in combination with SiF<sub>x</sub>-groups and carbon. Comparing their data with our XPS measurements we assume that HF-treated nanopowders behave similar and contain CF<sub>y</sub> and SiF<sub>x</sub>. Published data and analyses are scarce, however, and a more exact identification of the phases present after the HF treatment will be required in the future.

The amorphous phase observed during fluorine extraction is supposed to be the “teflon-like” phase discussed above. The SiF<sub>x</sub> detected by XPS is immobilized at the SiC surface and can also be observed in the remainder of the liquid phase after sintering. TEM images of pre-sintered samples\* with a fluorine content of more than 0,2 % show an amorphous phase in the pores, and after sinter forging graphite is

detected at the inner pore surfaces. During sintering the  $CF_y$  phase obstructs densification because it decomposes and leaves behind free carbon. Carbothermal reduction of the sintering additives by free carbon causes gas evolution in the pores during the sintering and a rising internal gas-pressure after pore closure prevents pore elimination. SEM images of such samples show large, elongated pores, which is an indication for the deformation of the pores during the sinter forging process. The fluorine from the  $CF_y$  phase is dissolved in the liquid phase.

The amount of  $CF_y$  phase can be reduced or eliminated by longer attrition milling times (in ethanol), by increasing the volume of deionised water used for neutralizing the powders (washing out the HF) or by heating the powders in argon. Less  $CF_y$  improves the densification during sintering dramatically although the powders still contain fluorine in the form of  $SiF_x$ .

\*All sinter forged samples were first presintered at 1600 °C for 30 min to increase the stability of the green body.

### **Sinter Forging**

The sinter forging technique presents a special case of uniaxial hot pressing, where there is no lateral confinement of the sample. For sinter forging in the solid state, it has been established that large shear forces are induced during the deformation which cause large pores, in particular, to be flattened and eliminated<sup>80</sup>. This offers the important advantage that the plateau temperature and the holding time can be decreased because the elimination of the largest and most persistent pores is no longer a diffusion-controlled process. Therefore sinter forging is an ideal tool to prepare dense and nanocrystalline ceramics because it allows to restrict the amount of grain growth.

In contrast to nanocrystalline powders compacted by uniaxial hot pressing, materials sinter-forged under the same conditions do not show large pores. Instead, a very fine ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) and evenly distributed porosity is present. The average grain size (e.g., 60 nm) and the relative density (e.g., 96 %) are practically the same as in comparable hot pressed materials. This observation coincides very well with the prediction of Winnubst and Boutz<sup>72</sup>, where preferential elimination of the largest pores was identified as the main benefit of the sinter forging process.

The influences of temperature, pressure and holding times were investigated with the result that the degree of densification obtained cannot be related to one of these three parameters alone. Full density is arrived at when the compression strain  $\epsilon_z$

reaches a certain value, i. e. 0.7 for SiC samples with  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  additives and 0.8 for the samples which use YAG additives. These values are independent of the temperature. This observation seems to hold for  $\rho = 92\%$  and above, i. e. as soon as the pores reach a closed morphology.

When sinter forging pressures in the range from 0 up to 90 MPa are applied, the final density increases from 92 % up to 100 % at a temperature of 1660 °C. There is a pronounced increase of the relative density between 1660 °C and 1720 °C, which is thought to reflect changes in the amount or in the composition (i.e., the viscosity) of the liquid phase. Increasing the temperature to 1850 °C during sinter forging results in a relative density of 99 % and an average grain size in excess of 100 nm.

The holding time and the temperature are the most relevant factors for grain growth during sintering. Temperatures above 1800 °C induce significant grain growth, which is also present in samples that are sintered for more than one hour. A series of sintering runs with holding times of 30, 60 and 180 min, at 1760 °C and 40 MPa, show that the grain size does not just increase to higher average values of 50, 70, and 150 nm; the grain size distribution also becomes different (with a higher fraction of grains >100 nm). The  $\beta$ -to- $\alpha$ -SiC-transformation is only initiated in samples showing pronounced grain growth as well, e. g. after 180 min of sinter forging. In this case, crystalline triple points are also observed. On the other hand, under processing conditions where grain growth is avoided (up to 1720 °C) and under initial pressures up to 90 MPa, sinter forging periods of 30 min are not sufficient to reach the theoretical density; a holding time of 60 min is found to be necessary for compacting the samples fully. However, this prolonged time at temperature does not result in additional grain growth: up to the maximum of 1720 °C, nanocrystalline microstructures with average grain sizes between 55 and 70 nm and maximum grain sizes of 200 nm are obtained. Optimum densification parameters were identified to be 1720 °C/ 40 MPa/ 60 min (average grain size 70 nm) or 1660 °C/ 90 MPa/ 60 min (average grain size 55 nm). Thus, the most fine-grained microstructure is obtained upon increasing the sinter forging pressure rather than the temperature.

### **Mechanical properties**

For all samples Vickers hardness and indentation fracture toughness were measured. No correlation between hardness and grain size was found;

nanocrystalline samples as well as  $\mu\text{m}$ -grained samples using the same additive system have approximate  $H_V$  values of 2000.

The average fracture toughness of nanocrystalline samples is generally somewhat lower ( $\sim 2,6 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) than that of  $\mu\text{m}$ -crystalline samples ( $>3 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). However, no indication of transgranular cracking was found in nanocrystalline SiC.

Mechanical strength and Weibull modulus were measured in cooperation with Prof. Danzer of the University of Leoben. Impressive maximum values in excess of 1 GPa were detected in some of the samples. However, the average value was about 800 MPa with a very modest Weibull modulus of about 3. All detected fracture origins were at the sample surface, i. e. failure was caused by sample preparation-related defects (introduced by cutting and grinding of the samples, which obviously needs improvement). The tendency for higher mechanical strength of nanocrystalline microstructures is thus corroborated.

High-temperature plasticity was investigated in cooperation with Prof. Wakai of Tokyo Institute of Technology. According to these results the nanocrystalline LPS-SiC ceramics show superplastic deformation with maximum elongation values in excess of 100 % at 1850 °C.

## Literatur

- 1 Martin Nader, Untersuchung der Kornwachstumsphänomene an flüssigphasengesinterten SiC-Keramiken und ihre Möglichkeiten zur Gefügeveränderung, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1995).
- 2 Michael Keppeler, Gefügeabhängigkeit der Hochtemperatureigenschaften von flüssigphasengesinterten SiC-Keramiken, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1996).
- 3 Arno Rosinus, Thermoschockuntersuchungen an flüssigphasengesintertem Siliziumkarbid, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997).
- 4 Koushik Biswas, Liquid phase sintering of SiC ceramics with rare earth sesquioxides, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2002).
- 5 Dragan Tramosljika, Flüssigphasensintern und Oxidationsverhalten von AlN-SiC-Mullit Compositkeramik, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002).
- 6 Kay Weidenmann, Oxidationsverhalten flüssigphasenverdichteter Nichtoxidkeramiken an feuchter Atmosphäre, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2003).
- 7 Ruishuo Li, Temperature-induced direct casting of SiC, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2001).
- 8 Haihui Ye, Microstructure and chemistry of grain-boundary films and triple-junction phases in liquid-phase sintered SiC ceramics, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2002).
- 9 Stefanie Wildhack, Herstellung flüssigphasengesinterner Schichtkomposite aus SiC und AlN, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2003).
- 10 Auch Zwerge haben mal klein angefangen, in: Forum der Forschung, Universität Duisburg (2003/2004), <http://www.forum-forschung.de/2003/artikel/16.html>, downloaded 2006.
- 11 K. A. Padmanabhan, G. J. Davies, Mechanical and structural aspects, environmental effects, fundamentals and applications, Springer Verlag, Berlin (1980).
- 12 <http://www.nanogate.de/de/glossar.php>, downloaded 2005.
- 13 A. Bek, Apertureless snom: a new tool for nano-optics, Dissertation, EPFL Lausanne (2004).
- 14 P. F. Becher, E. Y. Sun, C. S. Hsueh, G. S. Painter, K. L. More, Key Engg. Mater. 175-176, 97-106 (2000).



- 15 S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, J. D. French, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 2273-2284 (1999).
- 16 T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, Waveland Press, 2nd Edition (2005).
- 17 F. Wakai, N. Kondo, Y. Shinoda, *Ceramic superplasticity*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 461-5 (1999).
- 18 „Die Pulvermetallurgie-Vorlesungsreihe“, Fachverband für Pulvermetallurgie, Hagener Symposium Pulvermetallurgie (1986).
- 19 T. Hirai, M. Sasaki, Silicon carbide prepared by chemical vapor deposition, in: *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, ed. by S. Somiya and Y. Inomate, Elsevier Applied Science (1997).
- 20 M. Endo, N. Urasato, Preparation and sintering properties of ultrafine silicon carbide powder obtained by vapor phase reaction, in: *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, ed. by S. Somiya and Y. Inomate, Elsevier Applied Science, Springer Verlag (1997).
- 21 R. Vaßen, *Densification and grain growth of nano-phase ceramics*, *cfi/Ber. DKG* 79[4], 19-22 (1999).
- 22 R. Vaßen, D. Stöver, *Processing and properties of nanophase non-oxide ceramics*, *J. Mater. Sci. Eng. A* 301, 59-68 (2001).
- 23 R. Vaßen, D. Stöver, *Processing and properties of nanograin silicon carbide*, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10], 2585-93 (1999).
- 24 R. Raj, G. Rixecker, M. Valentinotti, *A phenomenological model (and experiments) for liquid phase sintering*, *Metall. Mater. Trans. A*, *in press* (2007).
- 25 M. Mayo, *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles*, *Intern. Mater. Rev.* 41 No. 3, 85-115 (1996).
- 26 H. Tanaka, *Sintering of silicon carbide* in: *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, ed. by S. Somiya and Y. Inomate, Elsevier Applied Science (1997).
- 27 S. Prochazka et al., *Sintered dense silicon carbide*, US-Pat. 4004934.
- 28 G. Rixecker, Z. Burghard, L. Gao, F. Aldinger, *Preparation of monolithic nanocrystalline ceramics*, in: *Nanostructure Control of Materials*, ed. by R. H. J. Hannink and A. J. Hill, Woodhead Publishing, Cambridge, 177-218 (2006).
- 29 R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press/ American Powder Metallurgy Institute, New York-London (1985).

- 30 G. Petzow, W.J. Huppmann, Flüssigphasensintern – Verdichtung und Gefügebildung, Z. Metallkd. 67[9], 5779-5790 (1976).
- 31 J. Hojo, Sintering behavior of ultrafine silicon carbide powders, in: Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction, ed. by S. Somiya and Y. Inomate, Elsevier Applied Science (1997).
- 32 [http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2002/1065/pdf/Kap07\\_13.pdf](http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2002/1065/pdf/Kap07_13.pdf) (downloaded 2007)
- 33 R. M. German, Powder Metallurgy Science, MPIF, Princeton (1994), pp. 213-8.
- 34 M. J. Mayo, D. C. Hague, Superplastic sinter-forging of nanocrystalline ceramics, Mater. Sci., Forum 170-172, 141-6 (1994).
- 35 P. C. Panda, J. Wang, R. Raj, Sinter-forging characteristics of fine-grained Zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 71[12], C507-9 (1988).
- 36 D. C. Hague, M. J. Mayo, Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: 1, experimental, J. Am. Ceram. Soc. 80 [1], 149-56 (1997).
- 37 G. Skandan, H. Hahn, B. H. Kear, M. Roddy, W. R. Cannon, The effect of applied stress on densification of nanostructured zirconia during sinter-forging, Mater. Lett. 20, 305-9 (1994).
- 38 B. J. Kellett, F. F. Lange, Experiments of pore closure during hot isostatic pressing and forging, J. Am. Ceram. Soc. 71 [1], 7-12 (1988).
- 39 A. K. Jha, S. Kumar, Dynamic effects during a high-speed sinter-forging process, Int. J. Mach. Tools Manufact. 36, 1109-22 (1996).
- 40 A. J. A. Winnubst, M. M. Boutz, Sintering and densification; new techniques: sinter forging, Key Eng. Mater. 153-154, 301-323 (1998).
- 41 R. Raj, Separation of cavitation-strain and creep-strain during deformation, J. Am. Ceram. Soc. 65, C-46 (1982).
- 42 K. R. Venkatachari, R. Raj, Enhancement of strength through sinter forging, J. Am. Ceram. Soc. 70 [7], 514-21 (1987).
- 43 N. Kondo, M. Asayama, Y. Suzuki, T. Ohji, High-temperature strength of sinter-forged silicon nitride with lutetia additive, J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 430-2 (2003).
- 44 N. Kondo, Y. Suzuki, T. Ohji, High-strength porous silicon nitride fabricated by the sinter-forging technique, J. Mater. Res. 16 [1], 32-4 (2001).
- 45 N. Kondo, Y. Suzuki, T. Ohji, Reaction-bonded and superplastically sinter-forged silicon nitride- silicon carbide nanocomposites, J. Am. Ceram. Soc. 83[7], 1816-8 (2000).

- 46 N. Kondo, Y. Suzuki, T. Ohji, high-strength porous silicon nitride fabricated by partial sinter-Forging, *Key. Eng. Mater.* 247, 219-22 (2003).
- 47 N. Kondo, Y. Suzuki, T. Ohji, Reaction-bonded and superplastically sinter-forged silicon nitride- silicon carbide nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 83[7], 1816-8 (2000).
- 48 B. Budiansky, J. W. Hutchinson, S. Slutsky, in: *Mechanics of Solids*, ed. by H. G. Hopkins, M. J. Sewell, Pergamon Press, Oxford, (1982), pp. 13-45.
- 49 R. K. Venkatachari, R. Raj, Shear deformation and densification of powder compacts, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [6], 499-507 (1986).
- 50 M. M. R. Boutz, L. Winnubst, A. J. Burggraaf, Low-temperature sinter forging of nanostructured Y-TZP and Ce-TZP, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [1], 121-8 (1995).
- 51 M. M. R. Boutz, M. R. Jansen, N. Claussen, Deformation processing of reaction bonded alumina ceramics, *Mater. Sci. Eng. A* 233[1-5], 155-66 (1997).
- 52 T. G. Nieh and J. Wadsworth, Effect of grain size on superplastic behavior of Y-TZP, *Scripta Metall. Mater.* 26, 763-6 (1990).
- 53 Z. He, J. Ma, Grain-growth law during stage I sintering of materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, 2217-21 (2002).
- 54 A. K. Jha, S. Kumar, Present status and future potential of sinter-forging technology, Institute of Technology Bira,  
<http://www.geocities.com/aimtdr20zh/keynote/AKJHA.PDF>, downloaded 2004.
- 55 K. Yamada, M. Mohri, Properties and applications of silicon carbide ceramics in: *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, ed. by S. Somiya and Y. Inomate, Elsevier Applied Science (1997).
- 56 W. J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl, *Silicon Carbide*, Springer Verlag, Berlin (2004).
- 57 S. Somiya and Y. Inomate (eds.), *Silicon Carbide Ceramics-2: Gas Phase Reactions, Fibers and Whisker, Joining*, Elsevier Applied Science, London and New York (1997).
- 58 S. Somiya and Y. Inomate (eds.), *Silicon Carbide Ceramics-1: Fundamental and Solid Reaction*, Elsevier Applied Science, London and New York (1997).
- 59 S. Charpentier, A. Kassiba, J. Emery, M. Chauetier, Investigation of the paramagnetic and electric properties of silicon carbide materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 4887-97 (1999).

- 60 S.-C. Wang, W.-C. J. Wei, Electrokinetic properties of nanosized SiC particles in highly concentrated electrolyte solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 84[7], 1411, (2001).
- 61 P. Tartaj, M. Reece, J. S. Moya, Electronic behavior and stability of silicon carbide nanoparticulate dispersion, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 389-94 (1998).
- 62 J. B. Wachtmann Jr, *Structural Ceramics, Treatise on Material Science and Technology* 29[3], 99-149 (1989).
- 63 F. Thümmeler, G. Grathwohl, F. Porz, R. Hamminger, H. Cohrt, Hochtemperatur-Langzeiteigenschaften von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und SiC-Werkstoffen, in: *Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen III*; W. Bunk, M. Böhmer, H. Kißler (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1984), pp. 449-485.
- 64 I. Wiedmann, Herstellung und mechanische Eigenschaften von flüssigphasengesintertem Siliziumkarbid, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1998).
- 65 K.T. Miller, C.F. Zukoski, Osmotic consolidation *J. Am. Ceram. Soc.* 77 2473-2478 (1994).
- 66 T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 °C, *Nature* 391, 773-5 (1998).
- 67 C. R. S. da Silva, J. F. Justo, I. Pereyra, Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide?, *Appl. Phys. Lett.* 84 [24], 4845-8 (2004).
- 68 J. Binner, Y. Zhang, Characterization of silicon carbide and silicon powders by XPS and zeta potential measurement, *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 123-6 (2001).
- 69 C. Öneby, C. G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 [3] (1997).
- 70 T. E. Rudenko, I. N. Osyuk, I. P. Tyagulski, H. Ö. Olafsson, E. Ö. Sveinbjörnsson, Interface trap properties of thermally oxidized n-type 4H-SiC and 6H-SiC, *Solid-State Electronics* 49, 545-53 (2005).
- 71 A. Hähnel, E. Pippel, J. Woltersdorf, Nanoprocesses of the formation of reaction layers in Si-C-O Systems, *Crist. Res. Technol.* 35, 663-674 (2000).
- 72 B. Hornetz, ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces, *J. Mater. Res.* 9[12], 3088-94 (1994).
- 73 Dirk Matusch, Phasenuntersuchungen im System Y-Si-Al-O-N, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2003).

- 74 K. R. Mikeska, S. J. Bennison, S. L. Grise, Corrosion of ceramics in aqueous hydrofluoric acid, *J. Am. Ceram. Soc.* 83[5], 1160-4 (2000).
- 75 R. P. Socha, J. Väyrynen, The influence of fluoride anions on the silicon carbide surface oxidation in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 212-213, 636-43 (2003).
- 76 M. Weinmann, F. Aldinger, in: *Handbook of Advanced Ceramics*, Vol. 1, eds. S. Somiya et al., Elsevier Academic Press, London (2003), pp. 265-367.
- 77 H. Schmidt, G. Borchardt, A. Müller, J. Bill, Formation kinetics of crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites from amorphous Si-C-N ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 341, 133-40 (2004).
- 78 G.-D. Zhan, M. Mitomo, Y.-W. Kim, Microstructural control for strengthening of silicon carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10], 2924-6 (1999).
- 79 M. Ohyanagi, T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, Z. A. Munir, Consolidation of nanostructured SiC with disorder-order transformation, *Scripta Mater* 50, 111-114 (2004).
- 80 Y. Shinoda, T. Nagano, Fabrication of nanograined silicon carbide by ultrahigh-pressure hot isostatic pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 82[3], 771-3 (1999).
- 81 Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, Very rapid densification of silicon carbide powder by pulse electric current sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 83[3], 654-6 (2000).
- 82 Z. Pan, W. Pan, R. Li, Preparation of SiC ceramics by spark plasma sintering, *Key Eng. Mater.* 224-226, 713-6 (2002).
- 83 Y.-W. Kim, A. Mitomo, G.-D. Zhan, Mechanism of grain growth in liquid-phase-sintered β-SiC *J. Mater. Res.* 14[11], 4291-3 (1999).
- 84 D. Sciti, J. Vicens, N. Herlin, J. Grabis, A. Bellosi, SiC nano-materials produced through liquid phase sintering: processing and properties, *J. Ceram. Proc. Res.* 5 [1], 40-7 (2004).
- 85 M. Mitomo, Y.-W. Kim and H. Hirotsuru, Fabrication of silicon carbide nanoceramics, *J. Mater. Res. Sci.* 11, 1601-7 (1996).
- 86 G.-D. Zhan, M. Mitomo, H. Sato, Y.-W. Kim, Fabrication and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics, *Key Eng. Mater.* 162-163, 243-6 (1999).
- 87 Y.-W. Kim, M. Mitomo, Fine-grained silicon carbide ceramics with oxynitride glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10], 2731-6 (1999).
- 88 Y.-I Lee, Y.-W. Kim, M. Mitomo, Microstructural stability of fine-grained silicon carbide ceramics during annealing, *J. Mater. Sci.* 39 [11], 3613-3617 (2004).

- 89 Y.-I. Lee, Y.-W. Kim, M. Mitomo, D.-Y. Kim, Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 86[10], 1803-5 (2003).
- 90 Y.-I. Lee, Y.-W. Kim, M. Mitomo, Effect of processing on densification of nanostructured SiC ceramics fabricated by two-step sintering, *J. Mater. Sci.* 39, 3801-3 (2004).
- 91 S. Hübner, *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*, Springer Verlag, Berlin (2003).
- 92 Nitzsche, F. Simon, Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrothoretischen Mobilität, *Technisches Messen* 64, 106-113 (1997).
- 93 G. R. P. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I. Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 533 (1981).
- 94 A. Börger, R. Danzer, P. Supancic, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs - Part I: stress distribution in the disc, *J. Eur. Ceram. Soc.* 67, 582-8 (1984).
- 95 A. Börger, R. Danzer, P. Supancic, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs - Part II: failure analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24[10-11], 2917-28 (2004).
- 96 A. Börger, R. Danzer, P. Supancic, The ball on three balls test for strength testing of brittle discs - Part III: Weibull evaluation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 [15] 3043-9 (2006).
- 97 C. Cocuz, *Fluorgasaufschluß und FTIR-Spektroskopie zur Analyse organischer und keramischer Materialien*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1998).
- 98 [http://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische\\_Differenzkalorimetrie](http://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische_Differenzkalorimetrie) (downloaded 2007)
- 99 T. H. Courtney, *Mechanical Behaviour of Material*, Waveland Press, Inc. second Edition, (2000), 446-447.
- 100 Nanokristallinität und Superplastizität bei Keramiken, Focus on Materials, Max Plack Institut Stuttgart, 02/06, Stuttgart (2006).
- 101 W. J. Clegg, Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [5], 1039-43 (2000).
- 102 H.-W. Jun, H.-W. Lee, G.-H. Kim, H. Song, B.-H. Kim, Effect of sintering atmosphere on the microstructure evolution and mechanical properties of silicon carbide ceramics, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18[4], 487-504 (1997).

- 103 T. Nagano, H. Gu, Y. Shinoda, G. D. Zhan, M. Mitomo, F. Wakai, Tensile ductility of liquid-phase-sintered  $\beta$ -SiC at elevated temperatures, *Mater. Sci. Forum* 304/306, 507-12 (1999).
- 104 T. Nagano, K. Kaneko, H. Kodama, in: *Proc. 3<sup>rd</sup> Pacific Rim Int. Conf. on Adv. Mater. and Proc.*, ed. by M. A. Imam, R. DeNale, S. Hanada, Z. Zhong, D. N. Lee, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale (1998), p. 1897.
- 105 T. Nagano, K. Kaneko, G.-D. Zhan, M. Mitomo, Superplasticity of liquid-phase-sintered  $\beta$ -SiC with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -AlN additions in an  $\text{N}_2$  Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10], 2497-502 (2000).
- 106 R.-J. Xie, M. Mitomo, W. Kim, Y.-W. Kim, G.-D. Zhan, Y. Akimune, Phase transformation on hot-forged or annealed liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 85[2], 430-7 (2002).
- 107 T. Nagano, S. Honda, F. Wakai, M. Mitomo, Deformation of liquid-phase-sintered silicon carbide at elevated temperature, in: *Proc. 6th Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines*, ed. by K. Niihara, S. Horano, S. Kanzaki, K. Komeya, K. Morinaga, Japan Fine Ceramics Association, Tokyo (1998), pp. 707-12.
- 108 T. Nagano, S. Honda, F. Wakai, M. Mitomo, Compressive deformation of liquid-phase sintered silicon carbide at elevated temperature, in: *Superplasticity and Superplastic Formation*, ed. by A. K. Ghosh, T. R. Bieler, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (1998) pp. 247-56.
- 109 M. F. Ashby and R. A. Verrall, Diffusion-accommodated flow and Superplasticity, *Acta Metall.* 21[2], 149-63 (1973).
- 110 Y. Shinoda, T. Nagano, H. Gu, F. Wakai, Superplasticity of silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 82[10], 2916-8 (1999).
- 111 T. Nagano, K. Kaneko, G.-D. Zhan, M. Mitomo, Y.-W. Kim, Superplastic behavior of liquid-phase sintered  $\beta$ -SiC prepared with oxynitride glasses in an  $\text{N}_2$  atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 263-70 (1992).
- 112 T. Nagano, H. Gu, G.-D. Zhan, M. Mitomo, Effect of atmosphere on superplastic deformation behavior in nanocrystalline liquid-phase-sintered silicon carbide with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition, *J. Mater. Sci.* 37, 4419-4424 (2002).
- 113 T. Nagano, K. Kaneko, H. Kodama, Tensile ductility of Al-doped  $\beta$ -silicon carbide at elevated temperatures, in: *Proc. Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, ed. by M. A. Imam, R. DeNale, S. Hanada, Z. Zhong, D. N. Lee, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale (1998), pp. 1897-1902.
- 114 <http://de.wikipedia.org/wiki/Osmose> (downloaded 2007)

- 115 H. Gleiter, in: Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials, eds. M. Nastasi et al., Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1993), pp. 3-35 H. Gleiter, in: Proc. 2<sup>nd</sup> Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, eds. N. Hansen et al., Risø National Laboratory, Roskilde (1981), pp. 15-21
- 116 H. Miyazaki, S. Shimizu, T. Iseki, K. Yasuda, T. Yano, M. Mitomo, Grain boundary geometry of superplastic silicon carbide ceramic, Mater. Sci. Forum 304-306, 573-578 (1999).
- 117 M. Castillo-Rodriguez, A. Munoz and A. Dominguez-Rodriguez, Correlation between microstructure and creep behavior in liquid phase sintered  $\alpha$ -silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. 89 [3], 960-967 (2006).
- 118 M. Seibold, Mechanische Eigenschaften von nanokristallinem SiC, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2006.
- 119 G. Rixecker, K. Biswas, I. Wiedmann, F. Aldinger, J. Ceram. Proc. Res. 1, 12 (2000).
- 120 R. Apetz, M. P. B. van Brugge, J. Am. Ceram. Soc. 86, 480 (2003).



# Lebenslauf

Dipl. Min. Karin Wetzel



## Persönliche Angaben

Vor- und Nachname: Karin Wetzel  
Geboren am: 30.07.1978 in Esslingen  
Familienstand: ledig  
Wohnort: Lettenackerstrasse 4,  
73207 Plochingen  
Tel.: 07153/26588  
Mobil:  
Email: karin.wetzel@googlemail.de

## Ausbildung

1998 Schulabschluss: **Abitur**, Technisches Gymnasium in Esslingen/Zell  
1998-2000 Studium der Geologie an der **Universität Stuttgart**  
Oktober 2000 **Vordiplom Geologie**,  
2000- 2003 Studium der Mineralogie (Kristallographie) an der Ludwig Maximilian **Universität in München** (LMU)  
März 2003 **Diplom Mineralogie (Kristallographie)**, "Herstellung und Charakterisierung von keramischen Pulvern des Typs Spinell in den Systemen Li-Mn-O und Li-Ti-O"

## Berufliche Tätigkeiten

Sommer 1997 und 1998

WEK Esslingen, Arbeit mit körperlich behinderten Menschen.

Während des gesamten Studiums

**Hilfswissenschaftliche Tätigkeit** am Institut für Kristallographie an der LMU München (STM Messungen und Röntgenographische Untersuchungen am Synchrotron in Hamburg)

August 2005 - März 2006

Nebenverdienst durch **Servicearbeit** in der Gastronomie  
Auslandsstudienaufenthalt im Rahmen der Promotion an der Colorado School of Mines, Golden. Weiterbildung im Bereich der **Elektronenmikroskopie**.

Seit August 2007

Robert Bosch GmbH (Qualitätssicherung)

## Mitgliedschaften:

Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG)  
Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (DGM)  
Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK)  
Stipendiat im Graduiertenkolleg für innere Grenzflächen (DFG)

## Veröffentlichungen und Konferenzberichte

K. Wetzel, G. Rixecker, G. Kaiser and F. Aldinger  
“Preparation of Dense Nanocrystalline Silicon Carbide Ceramics by Sinter Forging in the Presence of a Liquid Phase“ (Artikel)  
Advanced Engineering Materials Volume 7, Issue 6, Pages 520 – 524.

Karin Wetzel, Georg Rixecker, Fritz Aldinger  
„Preparation of Nanocrystalline SiC-Ceramics by Powder Technology and Liquid phase Sintering“ (Poster)  
7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials June 20 - 24, 2004, Wiesbaden.

Karin Wetzel, Georg Rixecker, Fritz Aldinger  
„Preparation of Liquid-Phase Sintered Nanocrystalline SiC- Ceramics by Sinter Forging“ (Poster)  
Junior Euromat September 2004 in Lausanne, Schweiz.

Karin Wetzel, Georg Rixecker, Fritz Aldinger  
„Herstellung von dichten nanokristallinen Siliciumcarbid Keramiken durch Sinterschmieden“ (Poster)  
DKG Jahrestagung 2004 in Karlsruhe.

Karin Wetzel

„Herstellung von dichten nanokristallinen Siliciumcarbid-Keramiken via Sinterschmieden“ (Vortrag)  
Werkstoffwoche September 2004 in München.

Karin Wetzel, Georg Rixecker, Fritz Aldinger

„Preparation of Dense Nanocrystalline Silicon Carbide Ceramics via Sinter Forging“ (Poster)  
IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Juni 2005 in Portorož, Slovenien.

Karin Wetzel

„Nanocrystalline Silicon Carbide“ (Bericht)  
DFG Abschlussbericht für das Graduierten Kolleg für innere Grenzflächen (GKIG).

Georg Rixecker, Karin Wetzel, Fritz Aldinger

Dense Nanocrystalline Silicon Carbide by Liquid Phase Sinter-Forging (Vortrag)  
ECI Conference on Nanosructured materials: Environmental, Energy & Sensing Applications, September 2005 in Barga, Italian.

Stefanie Wildhack, Karin Wetzel, Fritz Aldinger

"Electrophoretic deposition of nanocrystalline SiC ceramics" (oral presentation)  
2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications, Mai/Juni 2005 in Barga, Italien.

Karin Wetzel, Hans-Joachim Kleebe, Fritz Aldinger

“HF Treatment of SiC Nanopowders Affecting Microstructure Evolution Upon Sinter Forging“ (Poster)  
Symposium für Hochleistungskeramik, April 2006, Stuttgart, Deutschland

### **Weitere Aktivitäten:**

Soziale Arbeiten als Aktives Mitglied im „Peer Projekt“ Esslingen/Göppingen  
(Aufklärung von Jugendlichen zum Thema „Drogen und Alkohol am Steuer“)

Mitglied im Turnverein Esslingen-Zell, Abteilung Jazztanz

**Interessen:** Lesen, Sport, Reisen

Titelbild: Moissanit (synthetisch hergestelltes Siliziumcarbid über Acheson Prozess)

---