

Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken

Von Fritz Aldinger* und Hans-Jürgen Kalz

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Hochleistungskeramiken haben aufgrund ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität ein Eigenschaftsprofil, mit dem die Grenzen der heute verfügbaren Werkstoffklassen in vielen Bereichen überwunden werden können. Trotz dieser günstigen Ausgangssituation sind die weltweiten Anstrengungen zur Einführung dieser neuen Werkstoffgruppe sowohl in konventionelle Anwendungen als auch in neue Technologien nicht frei von Rückschlägen. Die Ursache dafür ist letztlich die große Sprödigkeit dieser Werkstoffe. Zwar haben die Konstrukteure nach Einführung der Bruchmechanik auf vielen Gebieten gelernt, mit spröden Werkstoffen umzugehen und deren Eigenschaften in extrem belasteten Bauteilen voll auszunutzen. Auch waren die Werkstoffwissenschaftler bei der Entwicklung von Keramiken mit hohen Festigkeits- und Bruchzähigkeitswerten erfolgreich. Trotzdem können Hochleistungskeramiken bisher nur begrenzt eingesetzt werden, da in vielen Fällen die Zuverlässigkeit der Bauteile beschränkt ist. Kleine und kleinste Fehler wie Mikroporen und -risse sowie jede chemische und physikalische Inhomogenität im Gefüge können wegen der hohen Sprödigkeit ein katastrophales Versagen der Bauteile bewirken. Da nun einerseits diese Fehler in der Regel von einer nicht hinreichenden Beherrschung der Prozeßabläufe herrühren und andererseits bei der Herstellung der Keramiken viele chemische Verfahrensschritte durchlaufen werden, ist von einer konsequenten Anwendung chemischer Denk- und Vorgehensweisen ein wichtiger Beitrag zur Überwindung der Schwierigkeiten zu hoffen.

1. Einleitung

Keramiken sind nichtmetallische, anorganische Werkstoffe. Sie wurden bereits in vorgeschichtlichen Zeiten verwendet und gehören, z. B. in Form von gebranntem Ton, Steinzeug und Porzellan, zu den wichtigsten Werkstoffen der industriellen Entwicklung. Erst in neuerer Zeit hat eine Gruppe von Werkstoffen auf der Basis bestimmter Oxide, Nitride, Boride und Carbide technische Bedeutung erlangt oder wird im Hinblick auf künftige Anwendungsmöglichkeiten untersucht^[1,2]. Einige der wichtigsten Substanzen

aus dieser Werkstoffgruppe, die häufig als Hochleistungskeramik bezeichnet wird, sind in Abbildung 1 aufgeführt. Ihre Attraktivität besteht in einer einzigartigen Kombination von Eigenschaften: Allen gemeinsam sind mechanische Festigkeit, Härte und Abriebfestigkeit bei hoher thermischer und chemischer Beständigkeit sowie niedriger spezifischer Dichte. Die meisten sind elektrische und thermische Isolatoren – einige hingegen verbinden einen hohen elektrischen Widerstand mit guter (Al_2O_3 , Si_3N_4), zum Teil sogar sehr guter (AlN , SiC , BeO) thermischer Leitfähigkeit. Manche zeichnen sich durch Halbleitereigenschaften (SiC) oder Ionenleitfähigkeit (ZrO_2) aus, andere weisen Ferrimagnetismus (MnFe_2O_4), Piezoelektrizität ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) oder günstige dielektrische Eigenschaften

[*] Dr. F. Aldinger, Dr. H.-J. Kalz
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

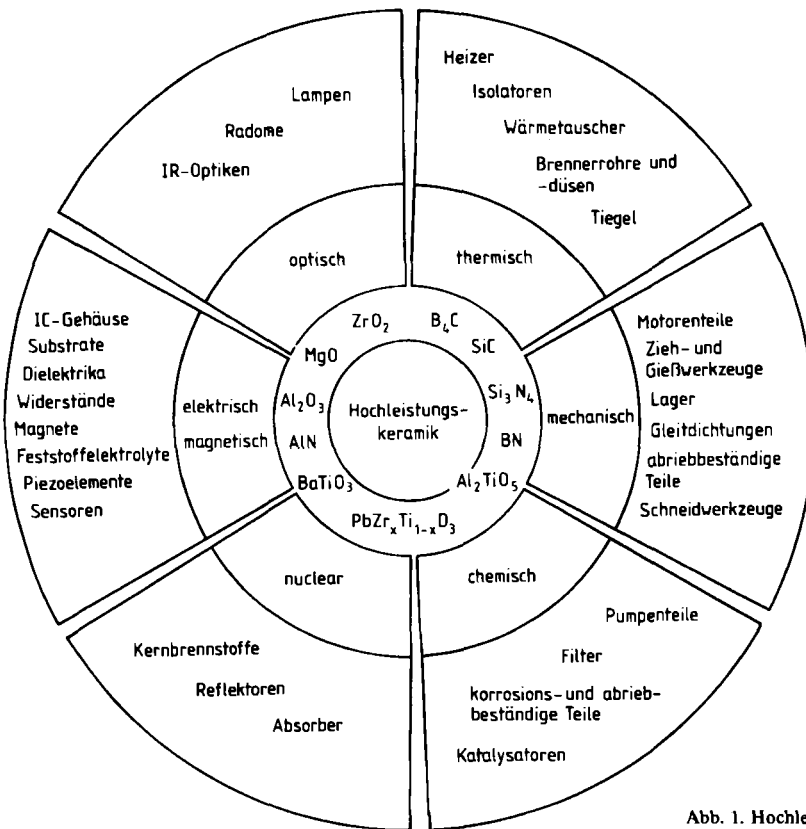


Abb. 1. Hochleistungskeramiken und einige Anwendungsbereiche [2].

(BaTiO_3) auf oder sind unter bestimmten Voraussetzungen optisch transluzent (Al_2O_3). Dementsprechend vielfältig sind die Einsatzmöglichkeiten (Abb. 1). Hauptsächlich angewendet werden diese Keramiken heute für elektrisch/magnetische Bauelemente und im Bereich der Mikroelektronik als Substrate für integrierte Schaltkreise. In der Zukunft wird ein stark steigender Einsatz im Motoren- und Maschinenbau, in der chemischen Verfahrenstechnik und in der Wärmetechnik erwartet.

Die Hochleistungskeramiken sind aber nicht nur neu hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur, sondern erfordern auch eine möglichst absolute Beherrschung der Werkstoffherstellung. Nur wenn Ausgangspulver wohldefinierter Zusammensetzung und Reinheit sowie richtiger Teilchenmorphologie verwendet wird und nur wenn alle Arbeitsschritte zur Herstellung von Formteilen (Abb. 2) streng kontrolliert durchgeführt werden, können Hochleistungskeramiken mit den gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Unvollkommene Herstellungsbedingungen hingegen führen in aller Regel zu

Bauteil- und Gefügefehlern, d.h. zu Produkten mit eingeschränkter Qualität und Zuverlässigkeit.

Bauteilfehler, z. B. zu große Toleranzen in den Teileabmessungen, sowie Oberflächenfehler wie Unebenheit, zu große Rauigkeit, Kavitäten und Kratzer können nicht oder nur mit erheblichem Aufwand nachträglich beseitigt werden. Daher ist der Einsatz derartiger Teile im allgemeinen unmöglich oder zumindest unwirtschaftlich.

Gefügefehler, z. B. Poren, Mikrorisse, Einschlüsse, d.h. alle Arten von chemischen und physikalischen Inhomogenitäten, bewirken, auch wenn sie sehr klein sind (z. B. 20 bis $50\text{ }\mu\text{m}$), bei einer mechanischen Belastung des Bauteils meist ein katastrophales Versagen durch Bruch^[3,4]. Dies kann aufgrund der extremen Sprödbuchanfälligkeit von Keramiken auch unter niedrigen mechanischen Belastungen auftreten. Ursache dafür ist, daß an Gefügefehlern Spannungen entstehen, die nicht – wie bei duktilen Werkstoffen – durch plastisches Fließen abbaubar sind. Folglich kann örtlich die Bruchspannung des Materials erreicht werden, auch wenn die Gesamtspannung noch weit geringer ist als die, bis zu der das ungestörte Material bruchfest ist. Da die Spannungsintensitäten mit der Größe der Gefügefehler zunehmen, bestimmt der größte vorhandene Fehler letztlich die Festigkeit, die daher keine Konstante ist, sondern eine statistische Größe, die von der Fehlerart und -population abhängt (Abb. 3).

Das sichere Vermeiden von Fehlern in Keramiken bei der Fertigung ist keine triviale Aufgabe. Wie vielfältig die Fehler sind, die bei den wichtigsten Arbeitsschritten auftreten können, ist Tabelle 1 zu entnehmen. Da vielen der Arbeitsschritte chemische Verfahrenstechniken und Vorgehensweisen zugrunde liegen, ist für ein Vermeiden der Fehler und damit für die wirtschaftliche Herstellung von

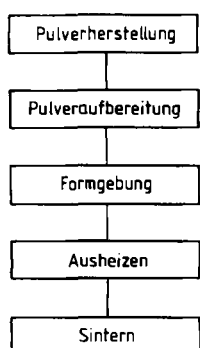


Abb. 2. Verfahrensschema zur Herstellung von Keramiken.

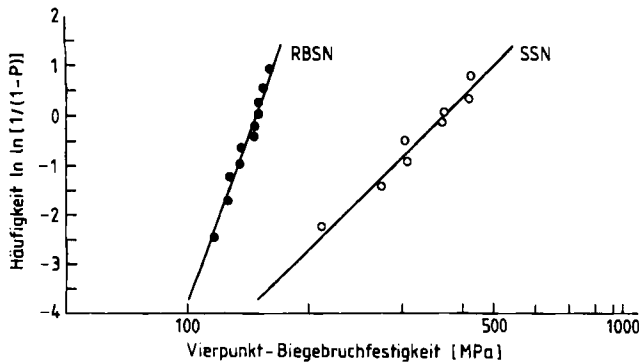


Abb. 3. Typische Weibull-Verteilung der Biegebruchfestigkeit von reaktionsgesintertem (RBSN) und normal gesintertem (SSN) Siliciumnitrid [2]. P = Population.

keramischen Bauteilen die Beherrschung der chemischen Prozesse essentiell. Der Chemie kommt daher bei der Lösung der Probleme eine dominierende Rolle zu, d.h. ihre Bedeutung für eine breitere Einsetzbarkeit von Hochleistungskeramiken ist wesentlich größer als beispielsweise bei den mit den Keramiken konkurrierenden metallischen Werkstoffen.

Tabelle 1. Fehlermöglichkeiten bei der Keramikerstellung nach Verfahrensschritten gegliedert.

Pulver	aufbereitete Pulver	Grünkörper	Gesinterte Teile
Ungeeignete Größenverteilung der Teilchen	Ungeeignete Größenverteilung der Agglomerate	Risse Inhomogene Porosität Hohlräume	Risse Poren Hohlräume
Ungeeignete Teilchengröße	Harte Agglomerate	Hohlräume Zu geringe Gründichte	Inhomogene Porosität Rieseporen
Uneinheitliche Teilchenmorphologie	Hohlkugelförmige Agglomerate	Dichteinhomogenitäten Inhomogenitäten in der Verteilung der Sinteradditive	Ungeeignete Verteilung der Korngrößen Riesenkornwachstum
Nichtgleichachsiges Teilchen	Dichteunterschiede in den Agglomeraten	Inhomogene Verteilung der Hilfsstoffe	Zonen unterschiedlicher Korngröße
Abweichung der Zusammensetzung	Poren in den Agglomeraten	Segregation	Ungeeignete Verteilung der Korngrenzphasen
Unkontrollierte Verunreinigungen	Ungeeignete Viskosität	Ungenügender Ausbrand der Hilfsstoffe	Fremdphasen (freies Si, C, etc.)
Fremdpartikel	Inhomogenitäten in der Verteilung der Sinteradditive	Organische Einschlüsse	Einschlüsse
Harte Agglomerate	Inhomogenität in der Hilfsstoffmasse	Verunreinigungen	Zu große Oberflächenrauigkeit
Übergroße Teilchen	Instabile Suspensionen (Sedimentation, Flockung)	Teilchentextur	
	Inhomogene Verteilung der Hilfsstoffe		
	Zu niedriger Hilfsstoffgehalt		
	Hilfsstoff-Einschlüsse		

Im folgenden werden daher die chemischen Aspekte der einzelnen Arbeitsschritte analysiert, und es wird an einigen Beispielen gezeigt, welchen Erfolg konsequente chemische Vorgehensweisen haben sollten und bereits hatten.

2. Pulverherstellung

Der erste Schritt bei der Fertigung von Keramiken (Abb. 2) ist die Pulverherstellung, die ausschließlich chemisch abläuft. Man denke nur an den Bayer-Prozeß, über den Bauxit zu Al_2O_3 umgesetzt wird. Allein in der westlichen Welt werden auf diese Weise jährlich ca. 25 Millionen Tonnen Al_2O_3 produziert, von dem ca. 2% zu keramischen Bauteilen (ohne Feuerfestmaterialien) verarbeitet werden^[5].

2.1. Verfahren

Keramikpulver werden nach sehr verschiedenen Verfahren hergestellt, die von der Art der Ausgangsmaterialien und von den Anforderungen an die Pulver abhängen. Tabelle 2 zeigt einige Beispiele, die nach den Aggregatzuständen der Ausgangsmaterialien geordnet sind. In diese Tabelle lassen sich neuere Methoden, z.B. die Pulvergewinnung über Sol-Gel-Verfahren^[6], Alkoxide^[7], Organosiliciumverbindungen^[8] und Hydrothermalsynthese^[9] eingliedern. Ergänzende Verfahrensschritte wie die Calcinierung von Zwischenprodukten oder die Aufbereitung von Rohstoffen sind nicht aufgeführt.

Tabelle 2. Herstellung keramischer Pulver.

Aggregatzustände [a] der Edukte	Beispiel
fest – fest	Al_2TiO_5 aus Al_2O_3 und TiO_2
fest – fest – gasförmig	AlN aus Al_2O_3 , C und N_2
fest – flüssig	TiO_2 auf Al_2O_3 aus Al_2O_3 und $\text{Ti}(\text{OR})_4$
fest – gasförmig	Si_3N_4 aus Si und N_2
fest	MgO aus MgCO_3
flüssig	Al_2O_3 über Bayer-Prozeß
gasförmig	SiC aus CH_3SiCl_3
gasförmig – gasförmig	SiC aus SiH_4 und C_2H_4
flüssig – flüssig	Si_3N_4 aus SiCl_4 und NH_3
gasförmig – flüssig	Si_3N_4 aus SiCl_4 und NH_3

[a] Mehrkomponentensysteme, z.B. Lösungen, eingeschlossen.

Für jedes Herstellungsverfahren gilt, daß die Verfahrensparameter so kontrollierbar sein müssen, daß Pulver mit definierter Reinheit herstellbar und spezifische Wünsche bezüglich der Pulvermorphologie, d.h. der Teilchenform und -größenverteilung, erfüllbar sind. Darüber hinaus muß bei der Wahl der Vorgehensweise immer die Wirtschaftlichkeit im Auge behalten werden. Über folgende Parameter kann der Chemiker beispielsweise ein Verfahren steuern: die Wahl der Edukte (Anionen der Metallsalze, Fällungsmittel), der Lösungsmittel und der Konzentrationen sowie die Kinetik von Hydrolysen, Polymerisationen (Oligomerisation) und Kristallisationen.

Im folgenden soll beispielhaft die Herstellung von Siliciumnitridpulvern für den Einsatz im ingenieurkeramischen Bereich besprochen werden. Diese Keramiken sollen höchste Festigkeiten (z.B. bei 800–1200 MPa) bei hohen Temperaturen (z.B. 1200–1400°C) aufweisen. Dafür werden Pulver mit folgendem Anforderungsprofil benötigt:

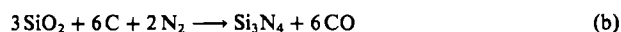
Mittlere Teilchengröße < 1 µm, enge Teilchengrößenverteilung
Äquiaxiale Teilchen
95% α-Modifikation
Verunreinigung durch Metalle < 0.1%, Kohlenstoff < 0.2%, Sauerstoff < 1.5%

Industriell läßt sich Siliciumnitridpulver heute auf vier Wegen herstellen:

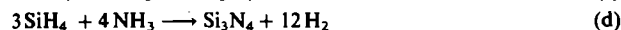
Nitridierung von Silicium



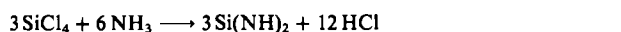
Carbothermisches Nitridieren



Gasphasenreaktionen



Thermische Zersetzung von Siliciumdiimid



Jedes dieser Verfahren liefert Pulver mit einer speziellen Charakteristik; die Hauptverunreinigungen sind immer Sauerstoff und Kohlenstoff. Bei der direkten Nitridierung von Silicium [Gl. (a)] müssen die Pulver während der Herstellung vermahlen werden. Hierdurch können weitere Verunreinigungen eingeschleppt werden. Diese Gefahr besteht auch beim carbothermischen Verfahren [Gl. (b)]. Die über Gasphasenreaktionen [Gl. (c) und (d)] gewonnenen Produkte weisen zwar gute Reinheitsgrade auf, sind aber hinsichtlich der Kornmorphologie problematisch, da es schwierig ist, die Parameterprofile in der Reaktionszone einzustellen: Agglomerate, Whiskerbildung und uneinheitliche Kornverteilungen sind die Folge. Es wurde versucht, diese Probleme z. B. durch die Zersetzung der Edukte mit Laserlicht zu beheben^[10]. Die dabei gewonnenen Pulver sind sehr einheitlich und nicht agglomert. Eine Gewinnung nach diesem Verfahren in größerem Maßstab existiert aber gegenwärtig noch nicht. Nebenprodukte wie NH_4Cl bei der Synthese nach Gleichung (e) können ebenfalls zu Verunreinigungen führen.

2.2. Verunreinigungen

Generell müssen bei der Pulverherstellung neben der Gesamtreinheit vor allem die herstellungsbedingten Verunreinigungen durch Sauerstoff, Kohlenstoff, Aluminium, Calcium und Eisen kontrolliert werden. Ein hoher Sauerstoffgehalt erleichtert zwar beim Sintern durch Glasbildung die Verdichtung, ein zu hoher Glasgehalt erniedrigt jedoch die Hochtemperaturfestigkeit der gesinterten Körper. Außerdem vermindert eine dicke Oxidschicht auf den Teilchenoberflächen die Sinteraktivität des Pulvers. Geeignete Pulver weisen im allgemeinen einen Sauerstoffgehalt < 1.5% auf. Kohlenstoff erschwert die Verdichtung, da er beim Sintern durch CO-Bildung den Sauerstoffgehalt oder den Gehalt an Sinteradditiven reduziert. Restkohlenstoff in einer gesinterten Probe erhöht deren Oxidationsempfindlichkeit. Aus diesen Gründen sollte der Kohlenstoffgehalt < 0.2% betragen. Die metallischen Verunreinigungen sind im gesinterten Gefüge in der Korngrenzenphase angereichert, die für die mechanischen Eigenschaften wesentlich ist. Gute kommerzielle Pulver enthalten heute weniger als 0.01% Metalle. Der Einfluß anderer Nichtmetall-Spuren auf das Sinterverhalten und die Eigenschaften von Siliciumnitrid ist bisher wenig untersucht worden.

Für die Beurteilung eines Pulvers ist beispielsweise nicht nur der Gesamtkohlenstoffgehalt von Interesse, sondern auch an welcher Stelle im Pulverteilchen sich die Verunreinigungen befinden und wie sie gebunden sind. Abbildung 4 zeigt die Signale vom 1s-Niveau des Kohlenstoffs in den Röntgen-Photoelektronenspektren zweier Siliciumnitridpulver^[11]. Die Spektren verdeutlichen, daß zwei Kohlenstoffspezies in unterschiedlicher Konzentration vorhanden sind: graphitischer Kohlenstoff mit einer Bindungsenergie von 284–285 eV und carbidischer Kohlenstoff (280–281 eV).

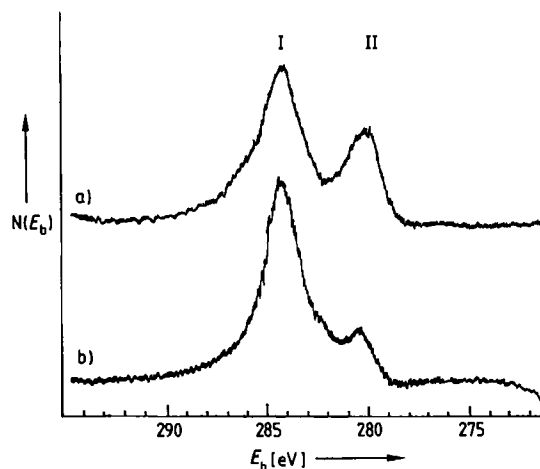


Abb. 4. C(1s)-Röntgen-Photoelektronenspektren von Si_3N_4 -Pulvern [11]. a) Anzon 1001. b) Ube E-10. I = graphitischer Kohlenstoff, II = carbidischer Kohlenstoff; E_b = Bindungsenergie.

Der graphitische Kohlenstoff ist an jeder Oberfläche zu finden, die der Atmosphäre ausgesetzt wird. Er reagiert im allgemeinen mit dem Restsauerstoff der Sinteratmosphäre zu flüchtigem Kohlenmonoxid. Der carbidische Kohlenstoff ist hingegen fest gebunden. Er verbleibt in aller Regel im Produkt und beeinflusst sehr nachhaltig dessen Eigenschaften.

Tabelle 3. Charakterisierung von zwei kommerziellen Si_3N_4 -Pulvern.

	LC 12 [a]	E 10 [b]
Elementaranalyse [Gew.-%]		
N	38.6	39.1
Si	58.7	59.6
O	1.3	0.9
C	0.09	0.04
Fe	0.006	< 0.005
Al	0.041	< 0.01
Ca	0.012	< 0.005
Cl	—	< 0.01
Phasenanalyse $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	≥ 95%	≥ 95%
mittlere Teilchengröße d_{50} [μm]	0.5	0.7

[a] H. C. Starck, Berlin. [b] Ube Industries, Tokio.

Ein Vergleich der Qualitäten der zur Zeit industriell hergestellten Siliciumnitridpulver zeigt, daß Pulver, die durch Direktnitridierung oder Zersetzung des Diimids (Abb. 5) hergestellt werden, die genannten Anforderungen am besten erfüllen. In Tabelle 3 sind die Eigenschaften kommer-

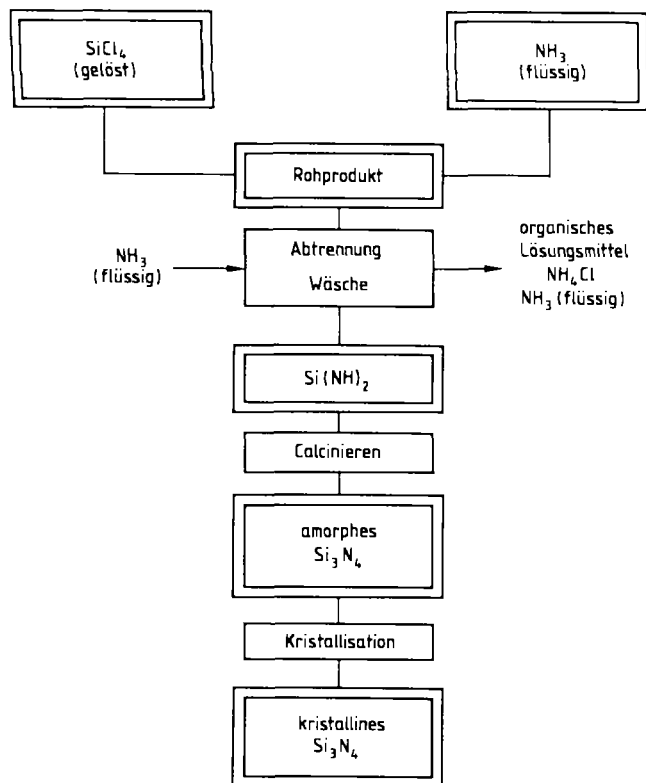


Abb. 5. Herstellung von Si_3N_4 über die Zersetzung von Siliciumdiimid [12].

ziell erhältlicher Pulver, die nach diesen beiden Verfahren hergestellt wurden, zusammengefaßt. Die Teilchencharakteristika sind sehr einheitlich, insbesondere liegen weder nadel- oder plättchenförmige Teilchen vor, noch sind irgendwelche Fremdpartikel zu erkennen (Abb. 6).

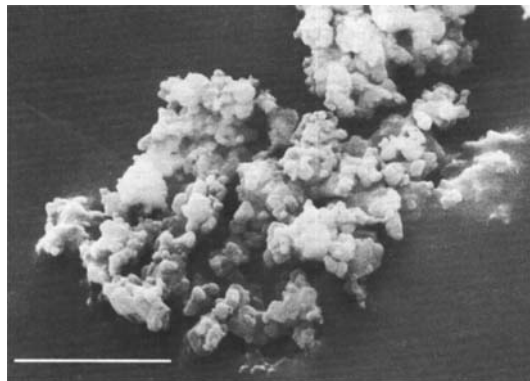


Abb. 6. Si_3N_4 -Pulver (Ube E-10) mit günstiger Teilchenmorphologie. Länge des weißen Strichs: 2 μm .

Bei Aluminiumoxidkeramiken sind es zwar oftmals die Sinteradditive in Form von Naturprodukten wie Kaolin, Speckstein oder Wollastonit, die Verunreinigungen in das Produkt einschleppen können, aber auch das Aluminiumoxidpulver muß sorgfältig überwacht werden. Rohstoffbedingte Verunreinigungen oder Kontaminationen durch Zusätze bei der Herstellung (z. B. Calcinerungshilfen) können sowohl bei der Aufbereitung als auch in der fertigen Keramik stören. Der schädliche Einfluß von U- und Th-Verunreinigungen wird in Abschnitt 3 besprochen. Al_2O_3 -Keramiken werden häufig für Elektronikbauteile verwen-

det. Hohe Isolationswiderstände und niedrige Dielektrizitätskonstanten sind dann ein Teil des Anforderungsprofils. Natrium beispielsweise beeinflusst beide Eigenschaften ungünstig. Bei Al_2O_3 -reichen Aluminiumoxidkeramiken ($>99\%$ Al_2O_3) sind es Oxide wie SiO_2 , CaO , FeO und Na_2O , die die Qualität des Materials durch Bildung einer Glasphase mindern können.

Die hohe Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumnitrid wird durch Spuren von Sauerstoff (Abb. 7) sowie Magnesium, Eisen und Silicium stark reduziert^[13].

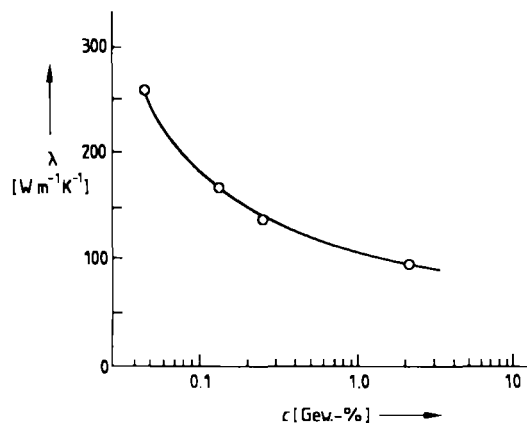


Abb. 7. Wärmeleitfähigkeit λ von AlN-Keramik in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt c [13].

Bei Siliciumcarbid müssen neben Sauerstoff und Kohlenstoff als Verunreinigung vor allem durch die Mahlprozesse bei der Pulverherstellung eingeschleppte Verunreinigungen (WC, Co, Ti, Fe) überwacht werden. Freier Kohlenstoff reagiert mit den SiO_2 -Häuten der Pulverteilchen; größere Anteile wirken sich, insbesondere wenn sie als lamellenförmige Graphiteinschlüsse vorliegen, sehr nachteilig auf die Hochtemperatur-Festigkeit aus. Sauerstoff, Wasser und Oxide binden Sinteradditive (B, Al) und wirken dadurch sinterhemmend. Besonders stören Alkali- und Erdalkalimetalloxide (Na, K, Ca), die mit SiO_2 niedrigschmelzende Silicate bilden und so die Hochtemperatur-Festigkeit verschlechtern. Freies Silicium wirkt ebenfalls sinterhemmend. Die rohstoffbedingten Verunreinigungen Aluminium und Eisen sind in bestimmten Grenzen unkritisch. Eisen hat keinen wesentlichen Einfluß auf das Sintern und die Festigkeitseigenschaften. Aluminium hat eine Getterwirkung, d. h. es bindet Gase, und wird neben Bor als Sinteradditiv zugesetzt. Ein Überschuß an Aluminium ist jedoch von Nachteil, da es das unterkritische Rißwachstum bei hohen Temperaturen beschleunigt.

2.3. Analyse

Die Zusammensetzung der Pulver wird durch chemische Analysen bestimmt. Dies sei für keramische Pulver auf der Basis von Aluminium- und Siliciumverbindungen kurz skizziert.

Die Hauptbestandteile werden weitgehend nach klassischen naßchemischen Methoden analysiert. Bei Siliciumnitrid und Siliciumcarbid wird Silicium z. B. gravimetrisch^[14,15], bei Aluminiumoxid Aluminium komplexometrisch (mit *trans*-1,2-Cyclohexyldiamin-*N,N,N',N'*-te-

traessigsäure (DCTE)^[16] bestimmt. Stickstoff wird acidimetrisch nach einer Wasserdampfdestillation ermittelt, und die Gehalte an Kohlenstoff und Sauerstoff werden gasanalytisch mit handelsüblichen Geräten bestimmt^[17,18].

Die in Spuren oder als Nebenbestandteile enthaltenen metallischen Begleitstoffe (B, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Fe, Y, Zr etc.) werden mit optischen Methoden wie der Atomemissionsspektroskopie mit Plasmaanregung (ICP-AES) und der Atomabsorptionsspektroskopie mit Flammenanregung (FS-AAS) ermittelt. Durch diese Methoden ist es möglich, in einer einzigen Aufschlußlösung alle in Frage kommenden Elemente zu bestimmen. Die Proben werden dabei möglichst mit auf sie abgestimmten Säuren oder Säurekombinationen unter Rühren bei höheren Temperaturen (250–320°C) unter Druck in einer Bombe aufgeschlossen. Säuren bieten – verglichen mit Alkalien oder Salzen – als Matrix der Analysenlösungen den Vorteil einer durchweg höheren Reinheit. Damit sind niedrige Bestimmungsgrenzen, eine gute Reproduzierbarkeit und ein hohes Maß an Zuverlässigkeit der Meßdaten verbunden.

3. Pulveraufbereitung und Formgebung

Obwohl es sich bei der Pulveraufbereitung und der Formgebung um zwei getrennte Arbeitsschritte handelt, sollen sie zusammen besprochen werden, da sie eng miteinander verknüpft sind. Die Verfahren zur Formgebung von Keramiken (Abb. 8) variieren je nach Form, Größe und geforderten Eigenschaften der Bauteile. Im Hinblick auf niedrige Herstellungskosten sind vor allem die Verfahren über „Grünkörper“ interessant. Es sind dies zweistufige Verfahren, bei denen das Pulver zunächst im „kalten“ Zustand, z. B. durch Folien gießen, Schlickergießen oder Trockenpressen, zu einem Formkörper (Grünkörper) kompaktiert wird, der anschließend gesintert wird. Daneben gibt es Verfahren wie das einachsiale Heißpressen oder das heißisostatische Pressen in Kapseln, bei denen Formgebung und Sintern gleichzeitig ablaufen. Diese Verfahren

sind aber nur in bestimmten Fällen wirtschaftlich. Insbesondere scheinen sie für die Massenfertigung kompliziert geformter Bauteile den zweistufigen Verfahren unterlegen zu sein.

Für jedes Herstellungsverfahren müssen die Pulver zunächst aufbereitet werden; im engeren Sinne bedeutet dies das Einbringen von zwei Arten von Zusätzen: 1. Anorganische Zusätze, d. h. Sinteradditive, die das Sintern günstig beeinflussen und/oder die Eigenschaften der Keramik gezielt verändern sollen; sie bleiben im allgemeinen in der Keramik und sind meistens ebenfalls keramische Pulver, so daß sie im Prinzip dieselben Voraussetzungen erfüllen müssen wie die Matrixkeramik selbst. 2. Substanzen, die die Formgebung erleichtern oder überhaupt erst ermöglichen; dabei handelt es sich neben Wasser vor allem um organische Substanzen, die leicht flüchtig und/oder brennbar sind, so daß sie vor dem eigentlichen Sintern wieder rückstandslos aus dem Formteil entfernt werden können.

3.1. Hilfsstoffe und Sinteradditive

Die Anforderungen an die Hilfsstoffe, wie die zweite Gruppe von Zusätzen genannt wird, sind in den einzelnen Formgebungsverfahren unterschiedlich. Beim Trockenpressen und beim isostatischen Pressen müssen sie im wesentlichen zwei Bedingungen erfüllen: Sie müssen die Bildung gut rieselfähiger und weicher Agglomerate sicherstellen, damit die Preßwerkzeuge schnell und problemfrei gefüllt werden und die Reibungskräfte beim Verpressen der Pulver verringert werden können. Außerdem müssen sie eine gute Haftung der keramischen Pulverteilchen im Grünteil gewährleisten, so daß dieser ausreichend fest für eine problemfreie Handhabung ist. Beim Extrudieren und Spritzgießen sind die Anforderungen an die Hilfsstoffe ganz ähnlich wie beim Trockenpressen, nur werden beim Spritzguß häufig noch Ausbrennhilfen zugesetzt, vor allem wenn die Teile größer oder dickwandiger sind. Das Schlickergießen und Folien gießen stellt hingegen ganz andere

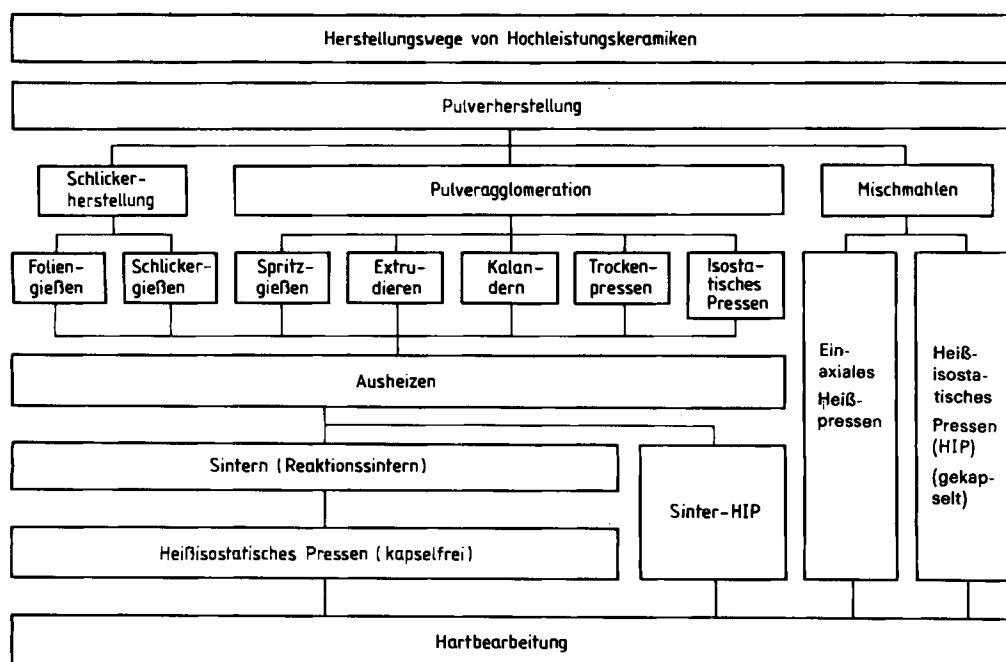


Abb. 8. Herstellungswege für Hochleistungskeramiken [2].

Anforderungen an die Hilfsstoffe: Es sind niedrigviskose Massen erforderlich, die nach dem Gießen rasch trocknen, ohne daß die Teile sich verziehen oder Risse bekommen, und das Material muß sich leicht von der Unterlage und dem Gießwerkzeug lösen lassen. In allen Fällen sollten die Grünteile leicht zu handhaben, d.h. ausreichend fest, sein. Das ist insbesondere dann wichtig, wenn der Grünkörper mechanisch, z. B. durch Sägen, Schneiden, Drehen, Fräsen oder Stanzen bearbeitet werden soll.

Die Anforderungen an die Hilfsstoffe sind im Einzelfall so komplex, daß eine fehlerfreie Fertigung ein tiefes Verständnis der Wechselwirkungen der Hilfsstoffe untereinander, mit den dispergierten keramischen Pulvern und den Werkstoffen der Werkzeuge voraussetzt. Nur bei exakter Kenntnis des Aufbaus der Formgebungsmassen und der Einflüsse der Verarbeitungsparameter auf Zusammensetzung, Struktur und rheologisches Verhalten dieser Massen ist eine absolute Beherrschung der Formgebung und die Herstellung fehlerfreier Teile möglich. Diese Problematik soll am Beispiel des Foliengießens näher erläutert werden, durch das heute weltweit in großem Maßstab dünne Platten aus Aluminiumoxid als Substrate zum Aufbringen elektronischer Schaltungen hergestellt werden (Abb. 9).

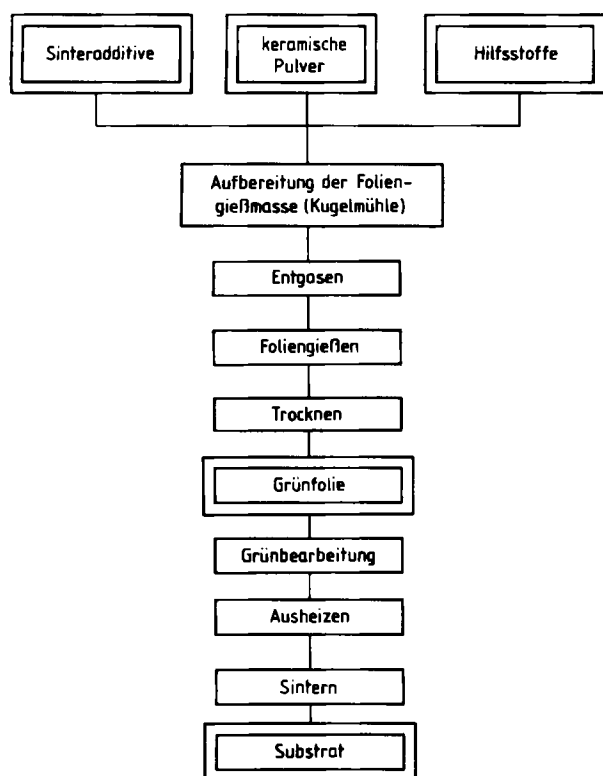


Abb. 9. Verfahrensschema zur Herstellung von Substraten für elektronische Schaltungen.

Aus den keramischen Pulvern und den beigemischten Sinteradditiven wird mit den Hilfsstoffen eine niedrigviskose Gießmasse (etwa 5 bis 20 Pa·s) hergestellt, die nach dem Doctorblade-Verfahren (Abb. 10) gegossen werden kann. Dabei wird die Gießmasse über den Gießschuh auf ein Endlosband aus Stahl oder Polyesterfolie aufgebracht. Zwischen Gießschuh und Band befindet sich in Gießrichtung

ein schmaler, durch ein Messer („Doctorblade“) verstellbarer Spalt (0.5 bis 1 mm), über den die Dicke der Folien reguliert wird. Nach Passieren des Doctorblade durchläuft die Masse eine Trocknungsstrecke, in der das Lösungsmittel verdampft und eine lederartige Folie entsteht. Am Ende der Trocknungsstrecke wird die Folie vom Gießband genommen und z. B. auf Haspeln gewickelt. Derartige Gießbänder sind ca. 20 bis 25 m lang und 1 m breit. Typische Gießgeschwindigkeiten betragen 0.5 bis 2 cm s⁻¹.

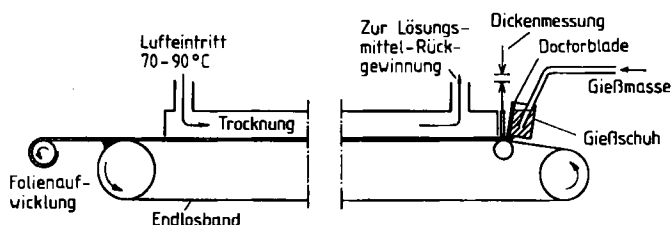


Abb. 10. Skizze einer Anlage zur Herstellung keramischer Grünfolien.

Nach diesem Verfahren verarbeitbare Gießmassen sind ein sehr komplexes System. Ausgangspunkt für eine geeignete Rezeptur ist immer ein Aluminiumoxidpulver, mit dem die an das Fertigprodukt gestellten Anforderungen erfüllt werden können. Im allgemeinen werden Pulverqualitäten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 3 µm, einer nicht zu breiten Teilchengrößenverteilung und einer spezifischen Pulveroberfläche von ca. 2 m² g⁻¹ eingesetzt. Die Reinheit ist normalerweise größer als 99.7%.

Als Sinteradditive werden trotz der hohen Reinheit der Matrixpulver zum Teil Naturprodukte verwendet: in der Regel Silicate wie Kaoline, Talke, Wollastonite, für besondere Anwendungen auch Zirkon ZrSiO₄, als Alternativen Carbonate und basische Carbonate. Nachteile dieser Naturprodukte sind beim Brand auftretende Zersetzungsreaktionen, Verunreinigungen, eine nicht verlässlich konstante Zusammensetzung von Lieferung zu Lieferung sowie ungünstige Korngrößen im Vergleich zu den oftmals sehr feinen Matrixpulvern.

Sehr nachteilig für Anwendungen in der Elektronik machen sich die häufig in Kaolin, Speckstein und Zirkon enthaltenen Spuren von Uran und Thorium bemerkbar. Die beim Zerfall dieser Elemente und ihrer Folgeelemente erzeugten α-Strahlen führen an Speicherbausteinen zu den gefürchteten „Soft-errors“^[(19)]. Ein weiteres Problem bei der Verarbeitung natürlicher Schichtsilicate wie Kaolin oder Talk ist der Verlust des Strukturwassers bei 600 bis 900°C. Das ist ein Bereich, in dem üblicherweise mit hoher Aufheizgeschwindigkeit gearbeitet wird. Es ist daher zu befürchten, daß durch den Wasserverlust die Mikrostruktur der in diesem Temperaturbereich wenig festen Keramikteile (es fehlen zu diesem Zeitpunkt bereits alle „bindenden“ organischen Bestandteile) geschädigt wird, was zu Fehlern in der Keramik führen kann.

Eine Verbesserung ist durch Verwendung von synthetischen Sinteradditiven wie Oxiden und Silicaten des Calciums, Magnesiums, Aluminiums und Zirconiums zu erreichen, die das Wasser bei niedrigeren Temperaturen (<400°C) abgeben. Darüber hinaus ist bei den synthetischen Additiven eine gezielte Oberflächenbehandlung, z. B. eine weitere Modifizierung der Oberfläche mit Hilfs-

komponenten wie dispergierenden Gruppen einfacher. Es gibt eine Reihe von Verbindungen, die z. B. an Kieselsäureoberflächen durch chemische Reaktionen gebunden werden können, z. B. Alkohole, Ester, Alkoxyverbindungen und Silane^[20,21].

3.2. Beispiele für Hilfsstoffe und deren Aufgaben

Die gebräuchlichen Hilfsstoffe und ihre Funktionen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Ihre Art und Zusammensetzung richtet sich letztlich nach den keramischen Bestand-

Tabelle 4. Hilfsstoffe für die Formgebung von Hochleistungskeramiken.

Formgebungs- verfahren	Hilfsstoffe	Funktion der Hilfsstoffe
Trockenpressen	Polyacrylate, Huminate	Dispergatoren
	Polyvinylalkohole, Tylo- sen, Wachse	Binder
Schlickergießen	Polyethylenglykole	Fließhilfen
	Polyacrylate, Fischöl	Dispergatoren
	Polyvinylalkohole, modi- fizierte Polysaccharide, Polyvinylbutyrale	Binder
Foliengießen	Wasser, Trichlorethylen, Ethanol	Dispersionsmittel
	Oleate, Polyacrylate, Fischöl, Phosphorsäure- ester	Dispergatoren
	Polyvinylbutyrale, Polyvi- nylalkohole, Polyacryl- harze, Kunststoffdisper- sionen	Binder
	Phthalate, Polyethylengly- kole, Phosphorsäureester	Weichmacher
	Toluol, Trichlorethylen, Methanol, Ethanol, Me- thylisobutylketon, Wasser	Dispersionsmittel
Spritzgießen	Oleate, Polyacrylate	Dispergatoren
	Polyethylen, Polystyrol, Wachse	Binder (Dispersionsmittel)
	Polyethylenglykole	Fließhilfen
Extrudieren	Caster Oil	Ausbrennhilfen
	Polyacrylate	Dispergatoren
	Polyvinylalkohole, Tylo- sen	Binder
	Polyethylenglykole, Gly- cerin	Fließhilfen

teilen. Für Gießmassen zur Herstellung eines standardisierten Werkstoffs aus 96% Aluminiumoxid und weiteren Phasen, die aus SiO₂, MgO und CaO zusammengesetzt sind, hat sich folgende Mischung bewährt (Angaben in Gew.-%)^[22]:

- 65% Keramische Substanzen
- 3% Binder (Polyvinylbutyral)
- 3% Weichmacher (Diocetylphthalat)
- 1% Dispergator (Fischöl)
- 28% Dispersionsmittel (Trichlorethylen, Ethanol)

Zunächst müssen die keramischen Bestandteile in einer flüssigen Phase dispergiert werden, die in diesem Beispiel ein organisches Lösungsmittel ist. Ein exakt reproduzierbares Verfahren ist nur bei einer vollständigen Dispergierung der Pulver möglich; dies ist durch die mechanische Aufbereitung und die Verwendung von Dispergatoren gewährleistet.

Die Wahl der *Dispergatoren* ist nicht einfach und hängt sowohl von der Beschaffenheit der Pulveroberfläche als

auch vom Dispersionsmittel ab. Probleme bereiten dabei besonders Massen aus mehreren Pulverspezies oder Sinteradditiven, wenn mit einem Dispergator nicht alle Pulver optimal dispergiert werden können. Beim Einsatz mehrerer Dispergatoren besteht die Gefahr einer Wechselwirkung der Dispergatoren untereinander, wodurch das ganze System destabilisiert werden kann. Hier bietet es sich an, oberflächenmodifizierte Pulver (siehe Abschnitt 3.1) zu verwenden. Vor der Wahl des Dispergators ist es günstig, die Feststoffoberflächen zu charakterisieren. Neben den üblichen Pulverteilchen-Charakterisierungsgrößen wie BET-Oberfläche und Teilchengrößenverteilung müssen die chemischen Eigenschaften der Pulveroberfläche bekannt sein.

Potentialmessungen sind in organischen Lösungsmitteln oftmals schwierig. Daher können mikrocalorimetrische und potentiometrische Titrations in neutralen Lösungsmitteln ergänzende Informationen über Ladungssinn und Ladungsmenge der Pulveroberfläche liefern. Wie gut z. B. P=O-, C=O-, OH- oder NH-Gruppen oberflächenaktiver Substanzen an die Pulver gebunden werden (wichtig für Wahl der Dispergatoren), läßt sich aus der Verschiebung der Absorptionsbande einer solchen Gruppe im FT-IR-Spektrum (Messung in diffuser Reflexion) im Vergleich zur Bande für die freie Substanz beurteilen. Zusätzlich kann auch über einfach durchzuführende Sedimentationsversuche von Dispersionen die Wirkung der Dispergatoren über die Sedimentvolumina beurteilt werden. Rheologische Messungen der Dispersionen geben weitere Hinweise. Ein überaus häufig eingesetzter Dispergator bei der Herstellung von Substraten ist Fischöl^[23].

Die Wahl des *Dispersionsmittels* richtet sich vor allem nach dessen Lösungsvermögen, nach dem Binder und nach der Höhe der Verwendungstemperatur. Daneben spielen sicherheitstechnische, umweltrelevante und preisliche Gesichtspunkte eine Rolle. Sehr häufig eingesetzt wird Trichlorethylen in Verbindung mit Ethanol. Die Zugabe von Ethanol ist notwendig, um die Löslichkeit der organischen Binder zu erhöhen. Die beiden organischen Solventien werden etwa im Verhältnis des azeotropen Gemisches (27% Ethanol, 73% Trichlorethylen, Kp = 72.9°C) verwendet.

Es versteht sich von selbst, daß hohe Anforderungen an die Reinheit der *Lösungsmittel* gestellt werden. So muß die Zusammensetzung von Ethanol (Vergällungsmittel, Wasser) sorgfältig überwacht werden, da jegliche Veränderung die Rheologie der Gießmasse beeinflußt und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in Frage stellt. Diese Forderungen erschweren z. B. die Rückgewinnung und vor allem die Wiederverwendung des Lösungsmittels sehr.

Da die Lösungsmittel außerdem entweder feuergefährlich und/oder problematisch für die Umwelt sind, wird am Ersatz der organischen Solventien durch Wasser gearbeitet. Wasser ist zwar besser umweltverträglich und sicherheitstechnisch unbedenklicher, hat jedoch den Nachteil der geringeren Flüchtigkeit, so daß das Trocknen schwieriger ist. Natürlich erfordert Wasser auch andere Bindemittelsysteme, was viele Schwierigkeiten mit sich bringt. Beispielsweise neigen viele der zur Verfügung stehenden Kunststoffdispersionen in Wasser so zum Schäumen, daß ein vollständiges Befreien der Foliengießmasse von eingeschlossener Luft problematisch ist. Risse in der Grünfolie

sind dann die Folge. Aus diesen Gründen sind Systeme auf Wasserbasis für die Substratherstellung heute noch nicht allgemein verfügbar.

Damit die keramische Grünfolie ausreichend fest ist – sie muß z. B. durch Stanzen und Kerbvorgänge bearbeitbar sein –, werden *Binder* zugesetzt. Für die Herstellung keramischer Al_2O_3 -Substrate und Gehäuse hat sich Polyvinylbutyral bewährt, das aus Polyvinylalkohol und Butyraldehyd hergestellt wird; die interessanten Produkte haben Molekulargewichte von 30 000–80 000. Nicht alle OH-Gruppen des Polyvinylalkohols werden acetalisiert, ca. 19% der Verbindung liegen als Polyvinylalkohol vor. Da diese Gruppen mit anderen oberflächenaktiven Verbindungen (Dispergatoren) konkurrieren und mit den keramischen Partikeln in Wechselwirkung treten können, muß auch hier für eine Reproduzierbarkeit des Verfahrens die chemische Zusammensetzung und molekulare Struktur streng eingehalten werden. Kleine Veränderungen im Molekulaufbau können zu Dichteveränderungen der Grünfolie führen, Probleme in der Maßhaltigkeit der fertigen keramischen Teile sind die Folge.

Die eingesetzten Polyvinylbutyrale haben eine Glasatemperatur von 50°C . Daher werden *Weichmacher* zugesetzt, die die Glasatemperatur auf Raumtemperatur, ja sogar bis unter 0°C , erniedrigen. Nur auf diese Weise werden gut zu bearbeitende Folien erhalten. Über eine geschickte Kombination von Binder- und Weichmachermengen, aber auch Weichmachertypen, lassen sich Folienparameter wie Reißfestigkeit und Dehnbarkeit steuern und den Anforderungen bei der Grünbearbeitung anpassen. Gebräuchliche Weichmacher sind Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Benzylbutylphthalat und Phosphorsäureester.

Wesentlichen Einfluß auf die Rezeptur der Gießmasse haben auch die Trocknung und die Adhäsion der Folien auf dem Gießband. So muß z. B. eine Hautbildung auf der gegossenen Folie vermieden werden, da sie das Ausheilen von Gießfehlern und die Trocknung behindert^[24]. Das Kleben der Folie auf dem Gießband kann durch einen geeignet gewählten Bandwerkstoff und/oder durch Additive zur Gießmasse vermieden werden. Das Kleben auf Glasunterlagen kann z. B. durch den Einsatz sauer reagierender Binder (die Glasoberfläche reagiert nach Alterung sauer) vermindert werden.

Darüber hinaus muß die Folie neben einer hohen Flexibilität, Dehnbarkeit und Reißfestigkeit eine gute Lagerfähigkeit haben, d. h. die Struktur der Binderphase sollte sich

nach dem Trocknen nicht mehr ändern. Alle diese Anforderungen machen deutlich, daß der Foliengießprozeß nur Produkte mit gleichbleibender Qualität liefern kann, wenn ein vertieftes Verständnis der Chemie der Gießmassen gegeben ist.

4. Fertigstellung der Keramik

Die Herstellung von Keramiken wird durch eine Temperaturbehandlung abgeschlossen, bei der im wesentlichen zwei Prozesse ablaufen: 1. Die für die Formgebung zugesetzten Hilfsstoffe müssen aus dem Grünkörper entfernt, d. h. verdampft und/oder verbrannt werden. Dieser Verfahrensschritt – häufig *Ausheizen* genannt – ist im allgemeinen bei 600 bis 700°C abgeschlossen. 2. Beim Sintern, das bei 1200 – 2300°C durchgeführt wird, werden die Teile „gebrannt“; die einzelnen Keramikpulverteilchen sintern zusammen, und es entsteht ein mehr oder weniger dichter Körper mit den bekannt guten mechanischen Eigenschaften.

4.1. Ausheizen

Das Ausheizen der Hilfsstoffe muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, d. h. sie müssen quantitativ entfernt werden, bevor die Teile dicht sintern, da auch kleinste Reste die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe meist sehr nachteilig beeinflussen. Ferner besteht bei einem forcierten Vorgehen die Gefahr, daß durch einen unkontrollierten Masseverlust oder ein plötzliches Schmelzen der Binderphase an den Teilen irreparable Schäden (Risse) auftreten, die die Ausbeute mindern. Wird hingegen zu vorsichtig ausgeheizt, dauert der Prozeß unter Umständen unwirtschaftlich lange. Es wird daher eine optimale Ausheizgeschwindigkeit zur Erzielung rückstandsfreier Teile angestrebt. Dies setzt eine genaue Kenntnis der beim Ausheizen auftretenden Reaktionen und deren Kinetik voraus.

Wie in Abschnitt 3 dargelegt wurde, enthalten die Rezepturen für die einzelnen Formgebungsverfahren eine ganze Reihe von Hilfsstoffen, die zum Teil sehr unterschiedlichen Substanzklassen angehören (Tabelle 4). Entsprechend kompliziert können die Reaktionen beim Ausheizen und der zeitliche Verlauf des Masseverlusts als Funktion der Temperatur sein. Abbildung 11 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung einer

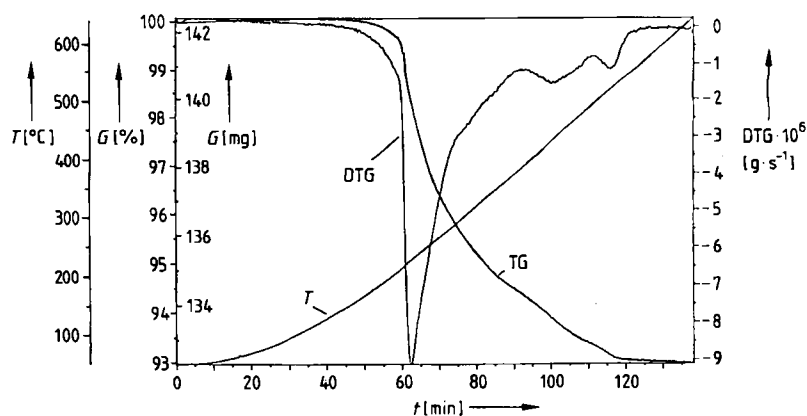


Abb. 11. Thermogravimetrische (TG-)Untersuchung einer Al_2O_3 -Grünfolie (Aufheizgeschwindigkeit 5°C min^{-1} , an Luft). Das Ergebnis der Differentialthermogravimetrie (DTG) ist ebenfalls gezeigt. Das Gewicht G der Probe ist einmal relativ zum Anfangsgewicht, einmal absolut angegeben.

Grünfolie mit einem Massesystem, das dem in Abschnitt 3 besprochenen ähnlich ist.

Die Reaktion beginnt bei ca. 200°C und ist bei ca. 500°C abgeschlossen. Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, nimmt bei der vorgegebenen konstanten Aufheizgeschwindigkeit das Gewicht nicht gleichmäßig ab, sondern es tritt bei ca. 220°C ein Maximum des Gewichtsverlusts auf. Darüber hinaus deutet das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung das Auftreten mehrerer Reaktionen an.

Das Ziel jeder Prozeßentwicklung ist ein gleichmäßiges Ausheizen, d.h. ein zeitlich konstanter Masseverlust. Dafür bieten sich zwei Lösungsmöglichkeiten an: Durch einen geeigneten Verschnitt von Binder- und Weichmachertypen kann das Ausheizen über einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt werden, oder das Temperatur-Zeit-Profil des Aufheizens kann so gewählt werden, daß der Masseverlust pro Zeiteinheit über den gesamten Reaktionsbereich konstant ist. Letzteres führt im allgemeinen zu Temperaturprogrammen mit stark wechselnden Aufheizgeschwindigkeiten; bei stark exothermen Reaktionen können sogar vorübergehende Abkühlphasen erforderlich sein.

Zur Ermittlung optimaler Temperaturprogramme für das Ausheizen sind neben den bereits erwähnten thermogravimetrischen und thermoanalytischen Untersuchungen vor allem massenspektrometrische Methoden geeignet. Sie geben, insbesondere wenn sie simultan durchgeführt werden, Auskunft über die Reaktionsprodukte und damit über die Art der Reaktionen.

Welche technische und vor allem wirtschaftliche Bedeutung die Kenntnis der Vorgänge beim Ausheizen letztlich hat, wird am Beispiel des Spritzgießens von massiven und vor allem von dickwandigen Teilen deutlich. Bei Abgasturbolader-Rädern, z. B. aus Siliciumnitrid, können aufgrund hoher Binderanteile – insbesondere bei großen Rädern – Ausheizzeiten von mehreren Wochen, wenn nicht gar Monaten, erforderlich werden. Die Entwicklung neuer Massesysteme mit einer Zusammensetzung und einer Reaktionskinetik, die ein schnelles und rückstandsfreies Ausheizen der geformten Teile ermöglichen, ist daher von größter Wichtigkeit für die Wettbewerbsfähigkeit keramischer Hochleistungswerkstoffe und kann ohne ein grundlegendes Verständnis der Chemie dieser Systeme nicht gelingen.

4.2. Sintern

Bei der abschließenden Hochtemperaturbehandlung – dem Sintern – gewinnen die Formteile ihre eigentlichen Eigenschaften. Die Triebkraft für das Zusammensintern der Keramikpulverteilchen ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche. Für den dabei ablaufenden Materialtransport sind sehr unterschiedliche Mechanismen möglich. Grundsätzlich handelt es sich um Diffusionsvorgänge mit variierenden Anteilen an Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion. Daneben können Transportreaktionen über die Gasphase wesentlich zum Verdichtungsprozeß beitragen. Da es sich in jedem Fall um thermisch ausgelöste Transportvorgänge handelt, ist der Anteil der einzelnen Mechanismen und damit die Geschwindigkeit der Verdichtung sehr stark temperaturabhängig.

Eine große Rolle bei der Verdichtung können die Sinteradditive spielen, vor allem wenn sie flüssige, d.h. glasartige Phasen bilden. In vielen Fällen wird das Sintern durch diese Zusätze überhaupt erst möglich. Dies trifft z. B. auf Siliciumnitrid zu, das sehr niedrige Selbstdiffusionskoeffizienten hat und dessen Dissoziationskonstante relativ hoch ist. Daher tritt eine merkliche Zersetzung auf, bevor die Temperatur für eine ausreichende Verdichtung erreicht ist. Diese Schwierigkeit ist auch durch Arbeiten unter hohem Stickstoffdruck nur bedingt überwindbar. Ursache ist die kovalente Struktur von Siliciumnitrid, d.h. die stark gerichteten Bindungen erschweren zusammen mit dem extrem niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten das Sintern. Im allgemeinen führt nur die gleichzeitige Anwendung von hohen mechanischen Drücken und hohen Temperaturen wie beim einaxialen Heißpressen oder heißisostatischen Pressen zum Ziel, d.h. Verfahren, die nur in Ausnahmefällen wirtschaftlich sind. Sinteradditive, die die Diffusionskoeffizienten merklich erhöhen, sind daher unerlässlich.

Bisher sind aber nur Zusätze bekannt, die eine ausreichend schnelle Verdichtung über die Bildung von Glasphasen bewirken. Diese reduzieren aber die Hochtemperaturfestigkeit aufgrund ihrer relativ niedrigen Viskosität stark und schränken damit die Anwendbarkeit der Keramiken ein. Ob die heute erkennbaren Ansätze zur Überwindung dieser Schwierigkeiten eine Lösung sind, ist noch unklar. Durch Ausnutzen günstiger Phasengleichgewichte wird beispielsweise ein Auflösen der Glasphase im Matrixgitter oder eine Devitrifikation, d.h. eine Umwandlung der Glasphase in eine kristalline Phase, angestrebt^[25]. Bisher wurden jedoch lediglich Teilerfolge erzielt, da mit der Umwandlung der Glasphase eine nachteilige Veränderung des Siliciumnitridgitters und/oder negative Einflüsse der kristallinen Phasen einhergehen.

Die Suche nach Additiven, die die Selbstdiffusion in Siliciumnitrid merklich erleichtern, ist daher nach wie vor eine große Aufgabe. Bei Siliciumcarbid sind Bor und Aluminium geeignete Additive^[26]. Die Sintertemperaturen sind aber mit ca. 2300°C unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sehr hoch.

Eine interessante Herstellungsvariante ist bei Siliciumcarbid und insbesondere bei Siliciumnitrid das Reaktionsintern. Bei Siliciumnitrid^[27] wird dabei von einem Formteil aus Siliciumpulver ausgegangen, das bei mittleren Temperaturen (z. B. 1450°C) in einer Stickstoffatmosphäre nitridiert wird. Das entstehende Nitrid füllt aber die ursprünglichen Poren nur teilweise aus, so daß derzeit ohne zusätzliche Verfahrensschritte, z. B. isostatisches Heißpressen, keine dichten Proben hergestellt werden können.

Bei den vorwiegend ionischen oxidischen Keramiken haben die Sinteradditive nicht diese absolute Bedeutung. Die Wahl geeigneter Sinteradditive und deren Kontrolle spielen aber auch hier eine wichtige Rolle und sind häufig indirekt entscheidend für die Qualität der Produkte und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

5. Schlußbetrachtung

Die Ausführungen zeigen, daß im Bereich der Hochleistungskeramiken die Werkstoffentwicklung und die Bereitstellung zuverlässiger Bauteile in großem Maße davon ab-

hängen, daß die chemischen Zusammenhänge bei den Verfahrensschritten einschließlich der Pulvergewinnung verstanden und zur gezielten Steuerung verwendet werden können. Dies ist vor allem deshalb von großer Bedeutung, weil weder für die keramischen Grünkörper noch für die gebrannten Produkte zerstörungsfreie Prüfmethoden existieren, die einen sicheren Nachweis der mikroskopisch kleinen, aber folgenschweren Gefügefehler ermöglichen. Fehlerhafte Teile können daher nur bedingt aussortiert werden, und – selbst wenn sie erkannt werden – ist die Beseitigung ihrer Fehler nur in Grenzen möglich. Das Hauptanliegen ist daher die Vermeidung von Fehlern. Voraussetzung dafür ist eine sorgfältige Charakterisierung aller Vor-, Zwischen- und Endprodukte, kombiniert mit einer peinlich genauen Einhaltung der Arbeitsvorschriften und Fertigungsparameter.

In dieser Übersicht konnten viele Probleme nur am Beispiel weniger, ausgesuchter Keramiken angeschnitten werden. Darüber hinaus ist in vielen anderen Bereichen der Hochleistungskeramik ein vertieftes chemisches Verständnis ebenfalls sehr gefragt. Als Beispiel seien hier Konstitutions- und Verträglichkeitsfragen genannt, die bei der Entwicklung von whisker-, faser- oder teilchenverstärkten Keramiken eine sehr wichtige Rolle spielen. Auch gibt es noch zahlreiche Fragen zum Korrosionsverhalten im Hinblick auf gegenwärtige und künftige Anwendungen von Hochleistungskeramiken im Motorenbau und im chemischen Apparatebau. Von herausragender Bedeutung sind aber zunächst die in diesem Beitrag angesprochenen rohstoff- und verfahrenstechnischen Aspekte bei der Herstellung keramischer Bauteile, und es hängt sehr von einer Lösung der hier vorgestellten Probleme ab, ob die vielen ins Auge gefaßten, attraktiv erscheinenden Anwendungen von Hochleistungskeramiken verwirklicht werden können.

Eingegangen am 29. Januar 1987 [A 619]

- [1] H. K. Bowen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 24 (1984) 1.
- [2] F. Aldinger in W. J. Huppmann, W. A. Kaysser, G. Petzow (Hrsg.): *Powder Metallurgy 1986/State-of-the-Art*, Schmid GmbH, Freiburg 1987, im Druck.
- [3] R. W. Rice, *Treatise Mater. Sci. Technol.* 11 (1977) 199.
- [4] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 396.
- [5] G. Maczura, T. J. Carbone, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986) 727.
- [6] D. W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 1597.
- [7] H. Okamura, H. K. Bowen, *Ceram. Int.* 12 (1986) 161.
- [8] D. Seyferth, G. H. Wiseman in L. L. Hench, D. R. Ulrich (Hrsg.): *Science of Ceramic Processing*, Wiley, New York 1986, S. 354.
- [9] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) C 181.
- [10] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 324.
- [11] M. Peuckert, P. Greil, *J. Mater. Sci.*, im Druck.
- [12] Y. Kohtoku, T. Yamada, H. Miyazaki, T. Iwai in H. Hausner, W. Bunk (Hrsg.): *Ceramic Materials and Components for Engines (Proc. Second Int. Symp. Lübeck-Travemünde 1986)*, Deutsche Keramische Gesellschaft, Bad Honnef 1986.
- [13] N. Kuramoto, K. Nakajima, (Tokuyama Soda Co., Tokio), persönliche Mitteilung.
- [14] H. Biltz, W. Biltz: *Ausführung quantitativer Analysen*, Hirzel, Stuttgart 1953.
- [15] J. Müseler, G. Staats, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 318 (1984) 317.
- [16] R. Pribil: *Applied Complexometry*, Pergamon, Oxford 1982.
- [17] R. Sulzberger, *Erzmetall* 24 (1971) 123.
- [18] G. Kraft, A. Kahles, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 281 (1976) 285.
- [19] J. Rubin, J. Negrych: *Natural Raw Materials in Advanced Ceramics* (Vortrag auf der Jahrestagung der Am. Ceram. Soc., Pittsburgh, PA, USA 1984).
- [20] H. Ferch, *Chem. Ing. Tech.* 48 (1976) 922.
- [21] U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* 98 (1986) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 236.
- [22] E. S. Tormey, R. L. Pober, H. K. Bowen, P. D. Calvert, *Adv. Ceram.* 9 (1984) 140.
- [23] P. D. Calvert, E. S. Tormey, R. L. Pober, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986) 669.
- [24] D. J. Shanefield, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 40 (1985) 69.
- [25] P. Greil, J. C. Bressiani, G. Petzow in S. Somiya, E. Kanai, K. Ando (Hrsg.): *Ceramic Components for Engine (Proc. First Int. Symp. Hakone, Japan 1983)*, KTK Scientific Publishers, Tokio 1984, S. 228.
- [26] K. A. Schwetz, A. Lipp, *Sci. Ceram.* 10 (1980) 149.
- [27] J. Heinrich, M. Böhmer, *Powder Metall. Int.* 16 (1984) 233.