

HERSTELLUNG GROSSVOLUMIGER SiC-BAUTEILE ÜBER KOLLOIDALE FORMGEBUNGSVERFAHREN

M. Aslan*, J. Spehr*, R. Naß*, H. Schmidt* und P. Matje**

Zusammenfassung:

Im System SiC-B₄C wurden wäßrige Gießschlicker mit einem Feststoffgehalt von 63 Gew.-% und mit Newton'schem Fließverhalten hergestellt. In diesen Schlickern wurde durch elektrostatische Beschichtung von SiC mit nanoskaligem Ruß eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs erzielt. Nach der Optimierung der Eigenschaften wie z.B. Fließverhalten, Bindemittelgehalt und Trockenschwindungsverhalten wurden aus diesen Schlickern Formkörper mit verschiedenen Geometrien (Zylinder, einseitig geschlossene Rohre, Brennerdüsen) mit Scherendicken bis zu 10 mm, Durchmesser bis 200 mm und Längen bis zu 100 cm schlickergegossen. Die Untersuchungen zeigten, daß über das gesamte Formkörpervolumen eine homogene Additivverteilung vorliegt. Die relative Gründichte der gegossenen Formkörper lag zwischen 56 und 58 % d. Th. Die Streuung der Wanddicke und der Gründichte war mit $\pm 1\%$ bzw. $\pm 1,3\%$ sehr gering. Als Folge des homogenen Grüngelüftaufbaus konnten diese Formkörper drucklos bis zu Dichten von $3,18 \text{ g/cm}^3$ verzugsfrei gesintert werden.

Einleitung

Formgebungsverfahren über Suspensionen wie z.B. Schlickergießen ermöglichen die Herstellung von großvolumigen Bauteilen auch mit komplexer Geometrie. Für die defektfreie Verdichtung über Sintern sind Formkörper notwendig, die einen homogenen Grüngelüftaufbau aufweisen. Die Realisierung solcher Formkörper erfordert ideal dispergierte Gießschlicker mit möglichst hohen Feststoffgehalten und niedrigen Viskositäten. Für eine gleichmäßige Scherbenbildung (gleichmäßige Scherendicke, keine lokale Streuung der Gründichte und der Porengröße) muß der homogene Verteilungszustand des Gießschlickers zeitlich stabil bleiben. Da die Verdichtung von SiC die Gegenwart von Sinteradditiven wie z.B. Kohlenstoff und Bor erfordert, ergibt sich die Anforderung nach der homogenen Verteilung der Additive innerhalb der Formkörper. Homogene Verteilung der Additive in SiC, vor allem von Kohlenstoff, stellt eine der Grundvoraussetzungen im Hinblick auf eine gleichmäßige Verdichtung während des Sinterns dar, weil der Kohlenstoff folgende Aufgaben erfüllt: i) Erhöhung der Oberflächenenergie von SiC durch Reduktion der Oberflächen SiO₂-Schicht, ii) Erhöhung der Diffusion und iii) Moderierung des Kornwachstums [1]. Eine homogene Kohlenstoffverteilung läßt sich über die Beschichtung von SiC-Pulver mit nanoskaligem Ruß erreichen, wie es in [2] beschrieben wird. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie dieses Verfahren zur Formgebung von großvolumigen Bauteilen nutzbar ist. Dazu ist eine hohe Naßfestigkeit, eine geringe Trockenschwindung und hohe Grünfestigkeit erforderlich.

Experimentelles

Für die Herstellung der Gießschlicker wurden folgende Ausgangspulver eingesetzt: α -SiC (mittlere Teilchengröße 290 nm, spezifische Oberfläche $14 \text{ m}^2/\text{g}$) und B₄C (mittlere

* Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Im Stadtwald, Geb.43, 66123 Saarbrücken
 ** Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Max-Schaidhauf-Straße, 87405 Kempten

Teilchengröße 245 nm, spezifische Oberfläche $18 \text{ m}^2/\text{g}$) und nanoskaliger Ruß (mittlere Teilchengröße 20 nm, spezifische Oberfläche $300 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Konzentration von B_4C und Ruß betrug 0,65 bzw. 2 Gew.-%. Die Schlickerherstellung erfolgte wie in [2] beschrieben. Gießschlicker mit einem Gesamtvolumen von 20 l wurden durch eine Homogenisierungsmahlung in einer Ringspalt-Kugelmühle homogenisiert. Zur Erhöhung der Naß- und Grünfestigkeit wurden den Suspensionen Polyvinylalkohol zugesetzt. Die Formgebung erfolgte über Schlickergießen in Gipsformen mit mittleren Porengrößen von 1,5 μm . Die Bestimmung der Porengrößenverteilung und der Dichte der Grünkörper erfolgte über Hg-Porosimetrie. Die Grünfestigkeit wurde durch die Doppelring-Methode bestimmt (Durchmesser Lastring 12 mm, Durchmesser Stützring 60 mm, Probendicke 5 mm, Probendurchmesser 65 mm). Die Verdichtung der Grünkörper erfolgte durch druckloses Sintern bei Temperaturen bis 2150°C in fließender Argonatmosphäre.

Ergebnisse und Diskussion

Für die in [2] beschriebene elektrostatische Beschichtung von SiC mit nanoskaligem Ruß ist die Kenntnis über den Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert von großer Wichtigkeit. Bild 1 zeigt den Zeta-Potential-Verlauf von SiC und der Sinteradditive B_4C und Ruß.

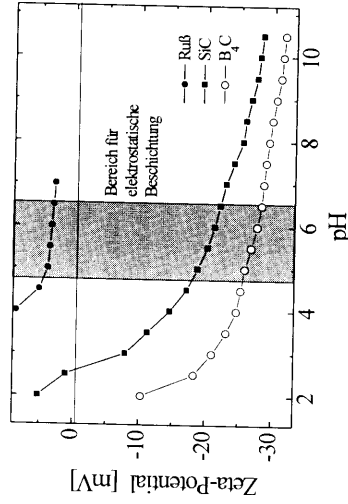


Bild 1: Zeta-Potential der verwendeten Ausgangspulver

Für die Erzielung einer optimalen elektrostatischen Beschichtung müssen die Ausgangspulver Oberflächenladung mit entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen und der absolute Betrag der Ladungen sollte möglichst groß sein. Nach Bild 1 sind diese Bedingungen für SiC und nanoskaliger Ruß im pH-Wert-Bereich zwischen 5 und 7 erfüllt. Bei Einstellung des pH-Wertes innerhalb dieses Bereiches wird auch B_4C mit Ruß beschichtet, was jedoch aufgrund seiner geringeren Konzentration von 0,65 Gew.-% die Beschichtung von SiC unwesentlich beeinflusst.

Bild 2 zeigt die Fließkurven (Schubspannung τ über Scherrate D , Bild 2a) und die Viskosität (Viskosität η bei einer Scherrate von 200 s^{-1} über Feststoffgehalt Φ , Bild 2b) der wäßrigen SiC-Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten. Die Schlicker enthalten 2 Gew.-% Ruß und 0,65 Gew.-% B_4C als Sinteradditiv.

Die Schlicker verhalten sich bis zu Feststoffgehalten von 30 Vol.-% ideal Newton'sch, was sich durch die lineare Abhängigkeit der Schubspannung τ von der Scherrate D erkennen läßt. Bei

Feststoffgehalten über 35 Vol.-% weichen die Fließkurven von der Linearität ab und erste Anzeichen einer Strukturviskosität werden sichtbar. Mit zunehmendem Feststoffgehalt wird ein exponentielles Anwachsen der Viskosität beobachtet (Bild 2b). Der maximale Feststoffgehalt der Suspensionen, die noch nahezu Newton'sches Verhalten aufweisen, beträgt 35 Vol.-%. Suspensionen mit diesem Feststoffgehalt, die bei der Scherrate von 200 s^{-1} eine Viskosität von 12 mPa.s aufweisen, wurden für weitere Versuche verwendet.

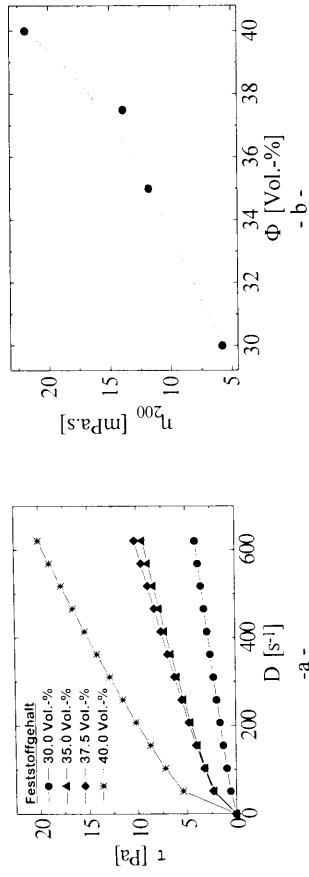


Bild 2: Fließverhalten (a) und Viskosität (b) der SiC-Schlicker mit verschiedenen Feststoffgehalten.

Ein wichtiger Parameter für die Herstellung großvolumiger Bauteile aus diesen Suspensionen über Schlickergießen ist die Grünfestigkeit der Scherben und deren Gründichte. Die Grünfestigkeit läßt sich durch den Zusatz von Bindemitteln erhöhen, die aber in der Regel einen Anstieg der Viskosität der Schlicker verursachen und dadurch eine Abnahme der Gründichte bewirken. Es gilt, die Parameter Grünfestigkeit und Gründichte gegeneinander zu optimieren. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge wurden dem Grundschlicker mit 35 Vol.-% Feststoffgehalt dotiert mit 2 Gew.-% Ruß und 0,65 Gew.-% B_4C verschiedene Mengen von Polyvinylalkohol (PVA) zugesetzt und der Einfluß von PVA auf die Viskosität und die Gründichte untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Bild 3. Es ist ersichtlich, daß die Grünkörper aus Suspensionen mit 0,25 Gew.-% bei Gründichten um 58 % d.Th. Grünfestigkeiten von 1,5 MPa aufweisen. Die Grünfestigkeit läßt sich zwar durch die Erhöhung der PVA-Menge noch erhöhen aber die Gründichte fällt dabei auf Werte von 52 % d.Th., was die Maßhaltigkeit der gesinterten Proben beeinträchtigen kann. Da für praktische Anwendung Grünfestigkeiten von 1,5 MPa ausreichend sind, wurden den Gießsuspensionen zur Herstellung von Bauteilen 0,25 Gew.-% PVA zugesetzt.

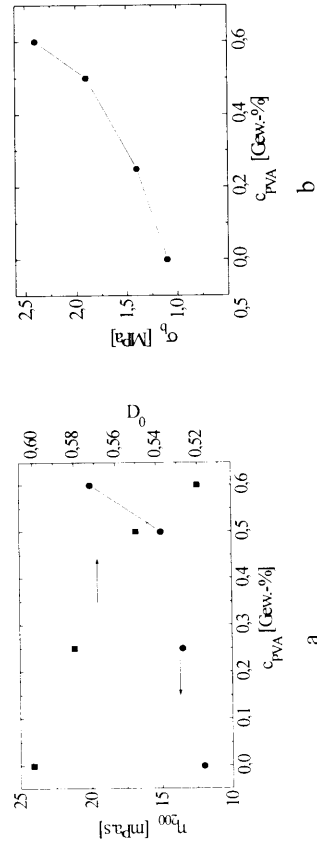


Bild 3: Einfluß der PVA-Konzentration auf die Viskosität und die Gründichte (a) sowie die Grünfestigkeit (b) der SiC-Formkörper

Ein weiterer Parameter, der besonders für das Schlickergießen komplexer Teile wichtig ist, ist die Trockenschwindigkeit und das Formablöseverhalten. Die lineare Trockenschwindigkeit betrug an Formkörpern aus den PVA-haltigen Schlicker mit den oben beschriebenen Kennwerten 0.9 ± 0.1 %. Durch weitere Optimierung des Gehaltes an organischen Prozeßhilfsmitteln konnte die Trockenschwindigkeit auf Werte von 0.5 ± 0.05 % reduziert werden. Die Entformung der Grünkörper aus den Gipsformen war ohne Zuhilfenahme von Formtrennmitteln möglich.

Für eine gezielte Einstellung der Wandstärke der gegossenen Bauteile wurde in Vorversuchen die Scherbenbildungskinetik während des Schlickergießens untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Scherbenbildung durch das Darcy-Gesetz beschrieben werden kann. Für das vorliegende Schlickersystem mit den Daten: Feststoffgehalt 35 Vol.-%, mit 2 Gew.-% Ruß und 0.65 Gew.-% B_4C , 0.25 Gew.-% PVA, $\eta_{200} = 13.5$ mPa.s, kann die Scherbendicke für Hohlgußverfahren durch die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$x = 0.50 \cdot \sqrt{t}$$

x = Scherbendicke in mm
t = Gießzeit in min

Um die Eignung des optimierten Schlickers für die Herstellung von großen Bauteilen zu testen wurden in einer Gipsform (einseitig geschlossenes Rohr, Abmessungen: Durchmesser 200 mm, Länge 900 mm) Grünkörper nach dem Hohlgußverfahren hergestellt und diese über die Höhe bezüglich der Gründichte und der Wandstärke untersucht. An den entnommenen Probestücken erfolgte zusätzlich die Messung der spezifischen Oberfläche und des Kohlenstoffgehaltes, um Aussagen über Sedimentation und Kohlenstoffgradienten zu erhalten. Bild 4 zeigt einen dieser Grünkörper, der für Untersuchungen in der Mitte in Längsrichtung getrennt worden ist.

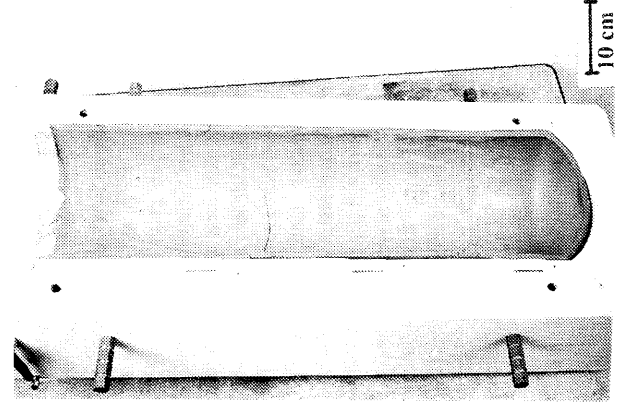


Bild 4: Schlickergegossener SiC-Grünkörper, der für die Charakterisierung der Grünkörpereigenschaften verwendet wurde.

Die Wandstärke und Gründichte des SiC-Grünkörpers aus Bild 4 über die Höhe zeigt Bild 5. Über die gesamte Grünkörperlänge von etwa 700 mm wurde eine gleichmäßige Wandstärke von 10 ± 0.1 mm gemessen. Nur im Bereich des geschlossenen Rohrendes war der Scherben gegenüber der Dicke im geraden Rohrabschnitt um etwa 2 mm dicker, weil der Restschlicker nach Beendigung der Gießzeit zur Schonung des Scherbens nicht vollständig entleert werden konnte.

Die Meßproben aus den verschiedenen Höhenlagen zeigten Gründichten um 56 % mit einer Streuung, die in der Streubreite (± 0.5 %) der für die Gründichtebestimmung eingesetzte Methode liegt (Hg-Positometer). Die spezifische Oberfläche der Prüfkörper aus verschiedenen Höhenlagen betrug 22 ± 0.5 m²/g.

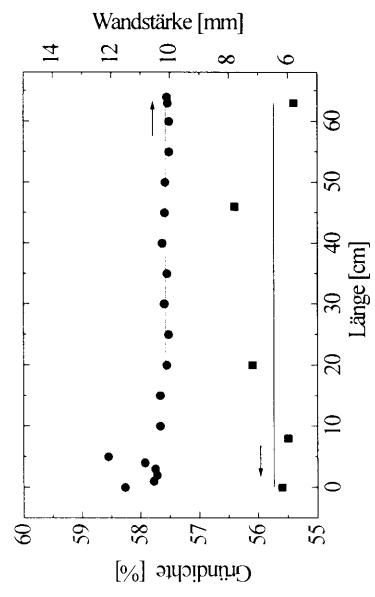


Bild 5: Gründichte und Wandstärke des SiC-Grünkörpers aus Bild 4 über der Höhe.

Die Kohlenstoffanalysen ergaben, daß der Kohlenstoffgehalt über der gesamten Grünkörperhöhe mit einer Streuung von ± 0.05 % der zugesetzten Kohlenstoffmenge von 2 Gew.-% entspricht, wobei der Kohlenstoff in nanodisperser Form vorlag, wie es durch die rastelektronenmikroskopische Aufnahmen an den Grünkörperbruchflächen festgestellt wurde (Bild 6).

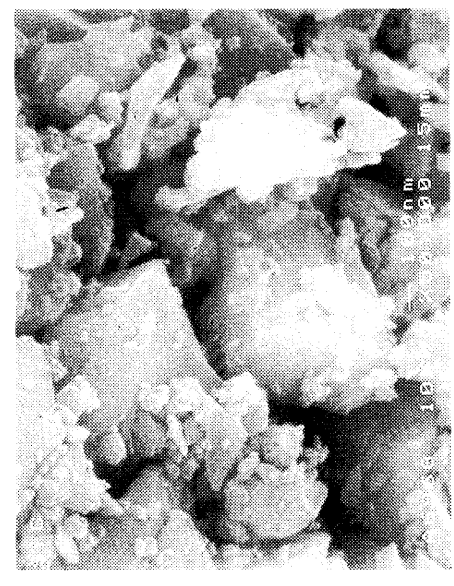


Bild 6: Bruchfläche eines SiC-Grünkörpers (Ausschnittvergrößerung)

Die gleichmäßige Scherbanddicke und Gründichte zeigt, daß der Schlücker während der Standzeit (Scherbandbildungsdauer 6,5 h) keine Änderung des Fließverhaltens zeigt und gegenüber der Sedimentation stabil ist. Die Stabilität gegenüber der Sedimentation wird auch durch die gleiche spezifische Oberfläche der Proben aus verschiedenen Höhenlagen bestätigt. Somit erfüllen die Grünkörper die zwei für eine gleichmäßige Verdichtung notwendigen Grundvoraussetzungen: die geometrische Homogenität und homogene Additivverteilung.

Zur Überprüfung des Verdichtungsverhaltens wurden aus dem optimierten Schlücker SiC-Teile mit verschiedenen Geometrien hergestellt und diese bei Temperaturen um 2150 °C in fließender Argonatmosphäre drucklos gesintert. Unter Vermeidung der Temperaturgradienten im Sinterofen und Gewährleistung einer freien Schrumpfung auf den Sinterhilfsmittel lassen sich die Teile verzugsfrei bis zu Dichten von 3,18 g/cm³ drucklos verdichten. Bild 7 zeigt Beispiele gesintertter SiC-Proben mit verschiedenen Geometrien.

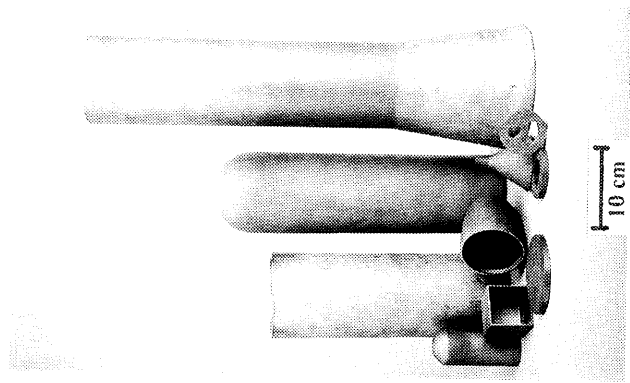


Bild 7: Verschiedene drucklos gesinterte SiC-Teile

Die Gefügeuntersuchungen und Charakterisierung der mechanischen Kennwerte der hergestellten Bauteile erfolgten an drucklos gesinterten SiC-Testproben, die aus ähnlichen Suspensionen hergestellt wurden und ähnliche Grünkörpereigenschaften aufwiesen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [3,4] beschrieben. Daher soll hier eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. Aufgrund der homogenen Rußverteilung in Kombination mit der gleichmäßigen Grüngängefüge (hohe Gründichte, enge Porenradialverteilung) weisen die Sinterkörper bis zu relativen Dichten von 98,5 % ein feines Gefüge mit mittleren Korngrößen unter 5 µm. Der Bruchmodus ist als Folge von segregationsfreien Korngrenzen intrakristallin. Die Biegebruchfestigkeit liegt zwischen 450 und 550 MPa. Die kritische Temperaturdifferenz für Thermoschock beim Wasserabschrecken beträgt 700 K.

Schlußfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, daß aus konzentrierten Gießschlickern mit optimiertem Fließverhalten und dem Gehalt an organischen Prozeßhilfsmitteln in Kombination mit Beschichtungstechniken SiC-Grünkörper mit homogener Additivverteilung und einem gleichmäßigen Grünkörperaufbau und Rohkörperabmessungen hergestellt werden können. Durch die Homogenität in den Grünkörpern können die Grünlinge drucklos ohne Verzug zu formtreuen Bauteilen verdichtet werden, die für drucklos gesintertes SiC ausgezeichnete mechanische Kennwerte aufweisen.

Danksagung: Die Autoren danken BMBF für die finanzielle Unterstützung, der Fa. W.Haldenwanger, Technische Keramik GmbH & Co.KG und der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH für die Sinterung großer SiC-Bauteile.

Literaturhinweise

- [1] W. van Rijswijk, D. J. Shanefield, „Effects of Carbon as a Sintering Aid in Silicon Carbide“, J. Am.Ceram. Soc., 73[1] (1990), p 148-149.
- [2] R.Nass, M. Aslan, R. Nonninger, H. Schmidt, P. Matje, „New Processing Techniques for the Production of Pressureless Sintered SiC Parts“, Ceramic Transactions, Vol.51, Am.Ceram.Soc., (1995), p.645-651.
- [3] M. Aslan, R. Nonninger, R. Nass, R. Rein, H. Schmidt, „Relations between Microstructure and Mechanical Properties of Pressureless Sintered SiC“, Ceramic Transactions, Vol.51, Am.Ceram.Soc., (1995), p.756-761.
- [4] M. Aslan, R. Nass, H. Schmidt, „Colloidal Processing of Temperature Shock Resistant SiC with Tailored Porosity“, erscheint in Proceedings of MRS Spring Meeting, 8-12 April 1996 in San Francisco