

Abschlußbericht des INM, Saarbrücken

Institut für Neue Materialien

Im Stadtwald, Geb. 43

D-66123 Saarbrücken

zum BMFT-Forschungsvorhaben 03 N 500 4B

**"Entwicklung einer für nanoskalige Pulver geeigneten Prozeßtechnologie
zur Herstellung keramischer Bauteile mit hoher Zuverlässigkeit"**

Projektleiter: Dr. R. Nonninger, INM Saarbrücken

Bearbeitung : 01.07.1995 bis 30.06.1999

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung, Ausgangsbasis und Zielsetzung | 4 |
| 1.1 Übersicht zum Ablauf des Verbundvorhabens | 4 |
| 1.2 Ausgangsbasis INM | 6 |
| 1.3 Wissenschaftlich-technische Problemstellung | 7 |
| 1.4 Zielsetzung | 8 |
| 1.5 Lösungsansatz | 9 |
| 2 Experimenteller Teil | 10 |
| 2.1 Pulvereingangscharakterisierung | 10 |
| 2.2 Lagerung der nanoskaligen Pulver und erste Verarbeitungsschritte | 11 |
| 2.3 Chemische Oberflächenmodifizierung | 12 |
| 2.4 Suspensionsherstellung | 12 |
| 2.5 Kompositsuspensionsherstellung | 12 |
| 2.6 Rheologische Messungen | 14 |
| 2.7 Herstellung der Kompositpulver | 14 |
| 2.8 Verdichtung der Kompositpulver | 14 |
| 2.9 Mechanische Probencharakterisierung | 14 |
| 3 Ergebnisse | 15 |
| 3.1 Charakterisierung der Ausgangspulver | 15 |
| 3.1.1 Matrixpulver | 15 |
| 3.1.2 Nanoskalige Pulver | 17 |
| 3.2 Oberflächenmodifizierung von nanoskaligem TiN | 24 |
| 3.3 Oberflächenmodifizierung und Redispergierung von n-TaC | 31 |
| 3.4 Herstellung und Konditionierung der Kompositsuspensionen | 33 |
| 3.4.1 System Al ₂ O ₃ / n-TiN | 33 |
| 3.4.2 System Al ₂ O ₃ / n-TaC | 38 |
| 3.4.3 System Si ₃ N ₄ / n-TiN | 39 |
| 3.4.4 System WC / n-TiN | 44 |
| 3.5 Sintern und Eigenschaften der gesinterten Komposite | 47 |
| 3.5.1 System Al ₂ O ₃ / n-TiN | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5.2 System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ | 56 |
| 3.5.3 System WC / n-TiN | 59 |
| 3.5.4 System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$ | 66 |
| 4 Zusammenfassung und Verwertbarkeit | 70 |
| 5 Literaturverzeichnis | 74 |
| 6 Anhang | 76 |

1 Einleitung, Ausgangsbasis und Zielsetzung

Keramische Werkstoffe weisen aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften wie hohe Härte, hohe Temperaturbeständigkeit und hohe Festigkeit ein großes Potential für funktionelle und strukturelle Anwendungen auf. Demgegenüber stehen Nachteile wie die Sprödigkeit, eine geringe Fehlertoleranz und eine große Streubreite ihrer Eigenschaften, die eine komplette Ausnützung dieses Potential erschweren. In den letzten Jahren wurden jedoch beachtliche Erfolge erzielt. Typisches Beispiel hierzu war die Entwicklung von Si_3N_4 -Werkstoffen, bei denen eine Gefügemäßschneiderung zu einer gleichzeitigen Anhebung von Festigkeit und Bruchzähigkeit (höhere Fehlertoleranz, höhere Schlagfestigkeit) führte. Eine signifikante Verbesserung der Zuverlässigkeit (möglichst geringe Streuung der mechanischen Eigenschaften) entsprechend den Bedürfnissen der Anwender ist jedoch noch nicht gelungen. Lediglich berichtet Niihara [1,2,3] von einem großen Werkstoffpotential von Keramik/Keramik-Nanokompositen, bei denen keramische Matrizes durch den Einbau von nanoskaligen keramischen Teilchen verstärkt werden. Aufgrund unzureichender Verfügbarkeit von nanoskaligen Pulvern und fehlender Verarbeitungstechniken konnten viele Zusammenhänge wie Einfluss der Größe und der Verteilung der Sekundärphasen nicht systematisch untersucht werden. Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, die zur Verstärkung führenden Mechanismen besser verstehen und gezielt auszunutzen zu können. Das Konsortium bestand dabei aus Partnern, deren Kern-Know-how das Erreichen der gesetzten Ziele von der Verfügbarkeit der Nanopulver (H.C.Starck) über die kolloidale Verarbeitung zu Keramik/nano-Keramik-Kompositen (INM) bis hin zu anwendungsrelevanten Tests der Komposite (Sandvik) ermöglichen sollte.

1.1 Übersicht zum Ablauf des Verbundvorhabens

Die Tätigkeiten innerhalb des EUREKA-Projektes 03N5004A: „Entwicklung und Bewertung keramische Nanokomposite“ sollten einen typisch basistechnologischen Charakter aufweisen, wobei die einzelnen Projektziele „vertikal“ angeordnet wurden.

Die Verfügbarkeit kommerzieller Nanoteilchen war eine grundlegende Voraussetzung für die Erzielung eines technischen Fortschrittes. So kam zunächst H. C. Starck die Entwicklung neuer nanoskaliger Stoffsysteme über CVR-Verfahren wie n-TaC, n- $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x < 0,5$) und n- Al_2O_3 sowie die Optimierung des bereits vorhandenen nanoskaligen TiN zu.

Aufbauend auf die von der Fa. H.C. Starck gelieferten nanoskaligen Teilchen, sollte das Institut für Neue Materialien neuartige Nanokomposite herstellen. Über geeignete

kolloidchemische Methoden sollte die Redispergierung der Nanoteilchen in einer Matrixphase auf Primärteilchengröße erzielt werden. Als Matrixphasen wurden die kommerziell verfügbaren Al_2O_3 (Condea), WC (H.C. Starck) und Si_3N_4 (UBE) ausgewählt.

Fa. Sandvik sollte als Produzent von Schneidkeramiken die Keramikkomposite hinsichtlich des erzielten Entwicklungsstandes bewerten. Hierzu sollten Vergleichsbewertungen mit bereits eingesetzten Schneidwerkzeugen erfolgen.

Die mechanischen Eigenschaften von Kompositmaterialien hängen in erster Linie von dem sie aufbauenden Sintergefüge ab. Durch die Kombination „große/kleine Teilchen“ ergaben sich in Anlehnung an die Arbeiten von Niihara [1,2,3] verschiedene Gefügetypen (z.B. Anreicherung der Nanoteilchen an den Korngrenzen oder im Inneren der Körner), die es zu realisieren galt, um deren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften diskutieren zu können.

Aussichtsreiche Materialsysteme sollten zur Herstellung von Schneidkeramiken dienen, die in Praxistests von der Sandvik Coromant auf ihre Praxistauglichkeit hin untersucht werden. Nur so war die Praxistauglichkeit neuer Kompositsysteme zu überprüfen, um im späteren Projektverlauf Endanwendern einbinden zu können.

Im Rahmen des Verbundprojektes sollten die folgenden Kompositsysteme hergestellt werden: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ (sowohl n-Korund als auch sub- μm -Korund), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiC}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$, c-BN/TiC/TaC und WC/n-TiN, wobei die Korundmatrixwerkstoffe Priorität hatten. Die Realisierung der Gefüge hing zunächst an der Bereitstellung der Nanopulver. Aus dem separat zu diesen Forschungsergebnissen vorliegenden Abschlußbericht von H.C. Stark geht hervor, daß bereits zu Beginn des Projektes unerwartete Verzögerungen beim Genehmigungsverfahren zum Erhalt der Betriebsgenehmigung der CVR-Anlage auftraten. Um die Entwicklungsarbeiten des Projektverbundes zu gewährleisten, stellte H.C. Starck den Projektpartnern n-TiN-Pulver aus früheren Versuchsansätzen zur Verfügung und nach Erteilung der Betriebsgenehmigung am 28.11.97 auch größere Mengen an n-TiN. Schwierigkeiten bzgl. Korrosion und Abrasion der aus Graphit gefertigten Reaktorbauteile bei der Herstellung von nanoskaligem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ führten weiterhin dazu, dass die n-Korund-Entwicklung bei H.C.Starck eingestellt wurde und während der Laufzeit des Projektes in Übereinstimmung mit allen Partnern die nanoskaligen Stoffsysteme n-TiN und n-TaC priorisiert wurden.

Aus den angegebenen Gründen lag der Schwerpunkt der Arbeiten am INM in der Realisierung von Kompositsystemen, die nanoskaliges TiN enthielten, im Einzelnen die Stoffsysteme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$ und WC/Co/n-TiN. Nach Vorliegen von n-TaC, zu einem späteren Projektzeitpunkt, wurden die bestehenden Stoffsysteme durch das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ erweitert. Die am INM durchgeführten Arbeiten erlaubten es, die kolloid-

chemischen Grundlagen zur Herstellung von Nanokompositen zu legen, die angedachten Gefügetypen zu realisieren und allgemein gültige Prozeßschritte zu erarbeiten. Die beschriebenen Arbeiten mündeten, wie später noch ausführlich gezeigt wird, in der Realisierung von maßgeschneiderten keramischen Gefügen. Aufgrund dessen, dass dem Konsortium anfänglich nur n-TiN und später n-TaC als Verstärkungsphase vorlag, zeigte die Einflußnahme auf die strukturellen Gegebenheiten der Kompositkeramik, sprich der gezielte Einbau von Nanoteilchen in das Sintergefüge des Matrixmaterials, nicht in allen Fällen den erwarteten positiven Einfluß auf die mechanische Eigenschaften der Kompositkeramiken. Da sich eine statistisch relevante Erprobung von Bauteilen (Wendeschneidplatte) nur bei aussichtsreichen Stoffsystemen lohnt, wurden vom Projektpartner Sandvik Coromant nur in zwei Fällen ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ und $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$) Wendeschneidplatte gefertigt und umfassend charakterisiert.

1.2 Ausgangsbasis INM

Die Grundlagen für die Verarbeitung von keramischen Mehrkomponentensystemen wurden am INM im Rahmen außervertraglicher Vorarbeiten erarbeitet. Grundgedanke dabei war, die Oberflächengruppen von keramischen Pulvern in kolloidalen Systemen gezielt zu verändern, um diese für Kopplungsreaktionen zwischen Pulverteilchen und Additiven auszunutzen. Beispielsweise wurden Methoden entwickelt, die es ermöglichten nanoskalige Sinteradditive wie Ruß an SiC-Matrixpulver und entmischungsfrei anzubinden [4,5]. Dadurch gelang es im System SiC/Ruß/ B_4C über druckloses Sintern Formkörper mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften herzustellen. Die homogene Additivverteilung führte zu sehr hohen Sinterdichten (>98 %) und SiC-Keramiken mit homogenem Gefüge. Des weiteren gelang es, über eine gezielte Oberflächenmodifizierung nanoskaliger Böhmitpulver eine mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 15 \text{ nm}$ nach der Oberflächenmodifizierung zu erzielen und daraus hochkonzentrierte Massen mit Feststoffgehalten zwischen 45 und 50 Vol.-% herzustellen und diese durch Extrusion zu transparenten Grünkörpern zu verarbeiten [6]. Weitere Arbeiten zeigten, dass dieses Prinzip auch auf nanoskalige Nichtoxidpulver erfolgreich angewandt werden konnte [7,8]. So war es gelungen, nanoskaliges TiN auf Primärpartikelgröße von 30-40 nm zu redispergieren und aus Suspensionen Formkörper hoher Gründichte (> 52 %) herzustellen. Aufgrund der hohen Gefügehomoogenität konnten die Proben bei $T \leq 1300 \text{ °C}$ zu hohen Sinterdichten (97-97 %) verdichtet werden.

Die kolloidchemische Pulvermodifizierung erlaubt somit, die Oberflächenladung (ζ -Potential) keramischer Pulver so einzustellen, dass die Pulver auch in Mehrkomponentensystemen zu Hochleistungskeramiken mit homogenen Eigenschaften mit einfachem Processing

verarbeitet werden können (Formgebung, Kalzination, Sintern) und wurde als wesentliche Basis zur Bearbeitung dieses Projektes bewertet.

1.3 Wissenschaftlich-technische Problemstellung

Die wissenschaftlich-technische Problemstellung des Projektes besteht in der Entwicklung von Herstellungstechnologien von Keramik/Keramik-Nanokompositen mit hoher Zuverlässigkeit.

Diese Techniken erfordern die Verarbeitung keramischer Feinstpulver in größerem Maßstab, wobei auf kommerzielle Produkte zurückgegriffen werden sollte. Die nanoskaligen Pulver müssen in ausreichender Qualität und Quantität verfügbar sein.

Die Herstellung von homogenen Mehrkomponentenschlickern (polydisperse Verteilung oder Beschichtung der Matrixkörner mit den Nanopartikeln) ist die Grundlage, um im Grün- und Sinterkörper ein homogenes Gefüge erzeugen zu können, das Garant für die angestrebte hohe Bauteilzuverlässigkeit ist. Durch chemische Oberflächenmodifizierung soll gezielt die Korngrenze des Matrixmaterials mit der nanoskaligen Verstärkungsphase eingestellt werden: glasphasenhaltige Korngrenzen sollen mit nanodispersen Partikeln verstärkt werden (z.B. im System Si_3N_4), glasphasenfreie Systeme sollen durch Inkorporation der nanoskaligen Partikel ins Matrixkorn oder gezielter Anreicherung der Nanopartikel an den Korngrenzen zu besseren mechanischen Eigenschaften der Sinterkörper führen. Grundvoraussetzung für die Ausnutzung der Effekte der, in keramischen Matrices eingelagerten nanoskaligen Teilchen, ist deren nanodisperser Einbau.

Da nanoskalige Pulver aufgrund ihrer großen Oberflächenenergie zur Agglomeration neigen, muss bereits bei der Herstellung und bei der Weiterverarbeitung Sorge getragen werden, Agglomerationsprozesse zu vermeiden oder auf ein tolerierbares Maß abzusenken. Dies sollte durch chemische Oberflächenmodifizierung (sterische, elektrostatische oder elektrosterische Stabilisierung) der Nanopulver gelingen.

Die chemische Oberflächenmodifizierung muß dabei die Verarbeitung keramischer Feinstpulver in großen Maßstab garantieren, Agglomerationsprozesse der nanoskaligen Komponente verhindern und die Herstellung homogener Mehrkomponenten-Schlicker (polydisperse Verteilung oder Beschichtung der Matrixkörner mit den Nanopartikeln) erlauben.

1.4 Zielsetzung

Die Gesamtzielsetzung des Projektes besteht in der Entwicklung von Technologien zur Herstellung und Verarbeitung nanoskaliger keramischer Pulver, die für die Herstellung von Keramik/Keramik-Nanokompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften sowie höherer Fehlertoleranz und Zuverlässigkeit genutzt werden können. Die Vorteile der neuen Technologien die Darstellung verbesserter Schneidkeramiken erlauben.

Zur besserern Übersicht über das vorliegende Verbundprojekt sind nachfolgend die Aufgabenbereiche der Verbundpartner im Groben beschrieben: Fa. H.C.Starck stellte die nanoskaligen Additive her und optimierte die entsprechenden Prozeßrouten zur Herstellung der Nanopulver. INM war für die Kompositherstellung, ausgehend vom angelieferten Pulver bis hin zum Grünkörper/Kompositpulver verantwortlich und erarbeitete entsprechende Verdichtungstechniken (detaillierte Aufgabenstellung folgt im Textverlauf). Fa. Sandvik sollte als Produzent von Schneidkeramiken die Keramikkomposite hinsichtlich des erzielten Entwicklungsstandes bewerten. Hierzu sollten Vergleichsbewertungen mit bereits eingesetzten Schneidwerkzeugen erfolgen. Desweiteren sollte Fa. Sandvik die erarbeitete Herstellungsrouten im Vergleich zu bereits etablierten Herstellungsverfahren praxisnah bewerten.

Für die Rohstoffseite bedeutet dies, dass Verfahren entwickelt werden müssen, mit denen es möglich ist, oxidische und nichtoxidische Pulver in hoher Qualität und mit einstellbarer Teilchengrößenverteilung (möglichst agglomeratfrei) in ausreichenden Mengen zu vertretbaren Preisen herzustellen (Aufgabe der Fa. H.C. Starck).

Für das Processing und die Formgebung leitet sich hieraus die Aufgabenstellung des INM ab, Techniken für die Verarbeitung von nanoskaligen Mehrkomponentensystemen auch in Kombination mit konventionellen sub- μm -Pulvern zu entwickeln, die zu Grünkörpern mit homogenen Gefügen und im Idealfall vorgebildeter Gefügestruktur des Sinterkörpers führen. Die nasschemische Verarbeitung muss auch in größerem Maßstab eingesetzt werden können. Detaillierter müssen folgende Teilziele vom INM erarbeitet werden:

- Entwicklung von Verarbeitungstechniken für Ausgangspulver mit unterschiedlichen oberflächenchemischen Eigenschaften und Teilchengrößen zu Mehrkomponentenschlicker mit einstellbarer Homogenität
- Konditionierung von Schlickern für nachfolgende Formgebungsprozesse (Schlickergießen, Extrudieren, Sprühtrocknen) und Bestimmung von Zusammenhängen zwischen Schlickereigenschaften, Formgebungs-parametern und Grünkörpereigenschaften (Packungsdichte, Komponentenverteilung, Porengrößenverteilung)

- Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten von Kompositen und Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Verdichtungsparametern und Gefügeentwicklung
- Bestimmung der Parameter, die eine Gefügeeinstellung im Hinblick auf die Beeinflussung von Festigkeit, Zähigkeit und Härte zulassen.
- Grenzflächenanalyse in Kompositproben unter Einbeziehung thermodynamischer Betrachtungen.

1.5 Lösungsansatz

Der Lösungsansatz zur Realisierung der Projektziele von INM beruht zum einen auf der Redispergierung der nanoskaligen Pulvern, die vom Projektpartner H.C.Stark bereitgestellt werden, durch Oberflächenmodifizierung mit bifunktionellen, kurzkettigen organischen Verbindungen. Die Wirkung der Oberflächenmodifizierung beruht auf abstoßenden, elektrostatisch / elektrosterisch wirkenden Kräften, die auf der Pulveroberfläche etabliert werden. Zum anderen wird die Herstellung von entmischungsstabilen kolloidalen Suspensionen durch die Beschichtung wie. z.B. elektrostatische Beschichtung von Matrixpulverteilchen mit den nanoskaligen Teilchen angestrebt. Die Suspensionen werden gefriergetrocknet und die erhaltenen Kompositpulver durch Heißpressen verdichtet.

Im Einzelnen beschäftigen sich die Arbeiten mit der Herstellung und Charakterisierung der nachfolgenden Stoffsysteme:

1) Al_2O_3 /n-TiN und Al_2O_3 / n-TaC: Al_2O_3 -Keramiken zeichnen sich durch ihre hohe Härte und hohe thermische Stabilität aus. Die Anwendung der monolithischen Al_2O_3 -Keramiken unter dynamischer Belastung (schneller Temperatur- und Lastwechsel), wie im Fall der Schneidkeramik, scheitert an der geringen Bruchzähigkeit, die zwischen 3 und 3.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ liegt. Daher soll untersucht werden, ob durch Einlagerung von n-TiN bzw. n-TaC in die Matrix die Zähigkeit, bei parallel deutlicher Anhebung der Festigkeit, verbessert werden kann und dadurch für den Einsatz als Schneidkeramik geeignet ist.

2) Si_3N_4 / n-TiN: Flüssigphasengesinterte Si_3N_4 -Keramiken weisen schon heute Zähigkeitswerte über 8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ bei Festigkeitswerten über 1000 MPa auf und sind somit für die Anwendung als Schneidkeramik vorzüglich geeignet. Nachteil ist jedoch, die im Vergleich zu Al_2O_3 -Keramiken geringe Härte (HV_{10} 14-16 GPa) und geringe Temperaturstabilität (Kriechverhalten mit steigender Temperatur, ab $T > 1200$ °C rapide Festigkeitsabnahme). Zur Verbesserung der thermischen Stabilität dieser Keramiken soll die Glasphase durch nanoskalige n-TiN-Partikel verstärkt werden. Die Verstärkung der Glasphase sollte das

rheologische Verhalten bei hohen Temperaturen (Kriechen) so verändern, dass die Kriechbeständigkeit des Kompositwerkstoffes zunimmt.

3) WC/n-TiN: WC wird üblicherweise mit dem metallischen Sinteradditiv Co (teilweise Ni und Fe) über Flüssigphasensintern verdichtet. Die Werkstoffe sind unter dem Namen Hartmetall bekannt. Die Warmhärte dieser Werkstoffe hängt vom Anteil der metallischen Phase ab. Je nach Metallphasenanteil tritt schon bei Temperaturen ab 600 °C eine rapide Abnahme der Warmhärte ein. Im Rahmen des Projektes sollte die Warmhärte durch den Ersatz des Flüssigphasensinterhilfsmittels durch hochsinteraktives n-TiN erhöht werden, ohne Einbuße der für Hartmetalle üblichen Festigkeit und Bruchzähigkeit. Analog zum System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$ besteht ebenfalls die Möglichkeit die bei hohen Temperaturen erweichende metallische Phase (entspricht der Glasphase im System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-TiN}$) durch n-TiN zu verstärken.

2 Experimenteller Teil

2.1 Pulvereingangscharakterisierung

Alle eingesetzten Matrixpulver und nanoskaligen Kompositadditive (n-TiN, n-TaC) wurden hinsichtlich ihres Phasenbestandes, ihrer spezifischen Oberfläche, ihrer Partikelgröße, ihres Zetapotentials, der pH-Wert in Suspension und teilweise ihrer chemischen Zusammensetzung auf der Pulveroberfläche (O, C, Cl) untersucht. Ebenso wurden die in unterschiedlicher Art und Weise weiterverarbeiteten Pulver nach gleichen Charakteristika untersucht. Im folgenden werden die dazu angewandten Methoden beschrieben:

Die *Phasenanalyse* der Pulver erfolgte am Röntgendiffraktometer (D-500, Fa. Siemens). Neben der Phasenanalyse wurde auch die Kristallitgröße durch die Auswertung der Linienverbreiterungen der Reflexe mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung bestimmt.

Die Bestimmung der *spezifischen Oberfläche* der keramischen Pulver erfolgte nach der BET-Methode (ASAP 2400, Fa. Micromeritics).

Die *Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung* wurde mittels dynamischer Laserlichtrückstreuung (Ultrafine Particle Analyser, UPA, Fa. Grimm) und vergleichsweise mittels Röntgenscheibenzentrifuge (BI-XDC Particle Sizer, Fa. Brookhaven Instruments Corporation) gemessen.

Die Bestimmung des *Zeta-Potentials* im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert erfolgte mittels eines Zeta-Potentiometers (ESA 8000, Fa. Matec) nach der akustophoretischen Methode bzw. mittels eines Zetasizer (Fa. Malvern) nach der microelektrophoretischen Methode. Dazu wurden in den verdünnten Suspensionen mit der Base Tetramethylammoniumhydroxid einen Anfangs pH-Wert von 10-11 eingestellt und diese gegen 0.1 M HCl bis pH= 1-2 titriert.

Die Messung der *pH-Werte* erfolgte in Anlehnung an DIN 53200 ISO 787/X.

Die *Sauerstoff- und Kohlenstoff-Analyse* erfolgte nach der Trägergas-Heißextraktionsmethode (RC 412 bzw. TC 436, Fa. Leco).

Die *Chloridionenkonzentration der keramischen Pulver* (herstellungsbedingt auf der Pulveroberfläche des n-TiN) wurde in Suspensionen mit definiertem TiN-Gehalt mit Hilfe einer chloridsensitiven Elektrode (Orion-Ionenmeter Modell 296A+ chloridsensitive Einstabmeßkette Modell 96-17B) gemessen. Zur Entfernung des Chlorids in den nanoskaligen Ausgangspulver wurden diese in einem Ethanol/VE-Wasser-Gemisch (Verhältnis 1:1) mehrfach gewaschen, bis der Chloridgehalt < 0.1 Gew.- % erreicht war. Anschließend wurden die Pulver abfiltriert und die Filterkuchen für weitere Verarbeitung im Umlufttrockenschank bei Temperaturen <100 °C getrocknet.

DRIFT-Messungen zur Charakterisierung der chemischen Oberfläche wurden mit einem IR-Gerät IFS-66V der Fa. Bruker durchgeführt.

2.2 Lagerung der nanoskaligen Pulver und erste Verarbeitungsschritte

Die nanoskaligen TiN- und TaC-Pulver wurden aus Sicherheitsgründen in einer Handschuhbox aufbewahrt, um die pyrogene Oxidation der Nanopulver mit Luftsauerstoff zu unterbinden. Die Glove-Box wurde unter Stickstoff (N₂, 5.0) betrieben und war so ausgestattet, dass die TiN-Pulver aus den Vorratsbehältern entnommen werden konnten und schon in das Dispergiermedium (Alkohol, Toluol) eingebracht wurden. Dadurch konnte eine unerwünschte pyrogene Reaktion der Nanopulver unterbunden werden und der Sauerstoffgehalt der Pulver wurde nicht undefiniert erhöht. Die im Dispergiermedium eingebrachten Pulver konnten bereits mit dem Oberflächenmodifikator vermischt werden und wurden dann aus der Handschuhbox ausgeschleust. Die Weiterverarbeitung konnte unter „normalen“ Laborbedingungen durchgeführt werden.

2.3 Chemische Oberflächenmodifizierung

Die *Oberflächenmodifizierung des n-TiN* wurde in Toluol oder wasserfreiem Ethanol unter Rückfluss durchgeführt, in Toluol wurde mit einem Wasserabscheider gearbeitet, der das bei der Reaktion der Oberflächenhydroxidgruppen mit dem Modifikator entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernte. Als Oberflächenmodifikatoren wurden Guanidinpropionsäure (GPA), 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (BSA) oder Aminoethylaminopropyltriethoxysilan (AEA) in leichtem Überschuß bezogen auf die maximale Hydroxidgruppen-Oberflächenbelegung der verschiedenen Pulver (wegen der Oberflächenoxidation wurde immer auf das oxidische Pulver bezogen) zugegeben. Die Modifizierung erfolgte unter beständiger Ultrabeschallung. Die Rückflußdauer lag abhängig von der Chargengröße bei 12 bis 30 Stunden. Nach der Reaktion wurden die Pulver abgenutscht, mit dem entsprechenden Lösungsmittel gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei niedrigen Temperaturen (30-40°C) getrocknet.

2.4 Suspensionsherstellung

Die *Suspensionsherstellung* erfolgte durch langsame Zugabe des Pulvers in das vorgelegte Dispergiermedium unter beständigem Rühren. Um weiche Agglomerate bei der Suspensionsherstellung direkt zerstören zu können, wurden die Suspensionen beständig oder in regelmäßigen Abständen mit Ultraschall behandelt (US-Bad; US-Desintegrator). Es wurden folgende keramischen Pulver als Matrixpulver verwendet: sub- μm Al_2O_3 (Ceralox, APA 0.50), n- Al_2O_3 (Degussa C), WC DS60 (H.C.Starck), Si_3N_4 (Ube, E10)
Den Matrixmaterialien wurden folg. Pulver beigegeben: n-TiN (H.C.Starck), n-TaC (H.C.Starck), sub- μm TiN (H.C.Starck, Grade C).
Als Sinterhilfsmittel wurden verwendet MgO schwer (Fluka), Y_2O_3 (grade fine, H.C.Starck), Co V I C (H.C.Starck).

2.5 Kompositsuspensionsherstellung

Die *Kompositsuspensionen* wurden durch Zusammengießen der entsprechenden Suspensionen unter Rühren hergestellt, die *Homogenisierung der Kompositsuspensionen* erfolgte in einer Rührwerk-Kugelmühle mit arteigenen Mahlkugeln (Al_2O_3 , Si_3N_4 , Hartmetall).

System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$

Die Herstellung von Kompositsuspensionen erfolgte über zwei verschiedene Wege, die Beschichtungsrouten bei entgegengesetzt geladener Partikeloberfläche von Matrix und

nanoskaligem Additiv oder über die polydisperse Verarbeitung bei Oberflächenladungen mit gleichem Vorzeichen.

Beschichtungsrout

Es wurden getrennt wässrige Al_2O_3 - und n-TiN-Suspensionen mit Feststoffgehalten 70 bzw. 30 Gew.-% hergestellt. Als Ausgangsstoffe dienten sub- μ - Al_2O_3 (Ceralox), n- Al_2O_3 (Degussa C), sub- μ TiN (H.C.Starck, Grade C) sowie verschiedene Chargen n-TiN (H.C. Starck). Nanoskalige TiN-Pulver wurden im oberflächenmodifizierten Zustand eingesetzt (OFM mit BSA). Der pH-Wert betrug für Al_2O_3 pH=4, für TiN pH=10. Entsprechend des angestrebten Al_2O_3 /TiN-Verhältnisses in der Kompositsuspension wurden die beiden Teilsuspensionen in einer Rührwerkskugelmühle zusammengeführt und für 30 min unter einer Drehzahl von 650 U/min homogenisiert.

Polydisperse Verarbeitung

Es wurden getrennt wässrige Al_2O_3 - und n-TiN-Suspensionen mit Feststoffgehalten 69 bzw. 30 Gew.-% hergestellt. Als Ausgangsstoffe dienten sub- μ - Al_2O_3 (Ceralox), n- Al_2O_3 (Degussa C), sub- μ TiN (H.C.Starck, Grade C) sowie verschiedene Chargen n-TiN (H.C. Starck). Nanoskalige TiN-Pulver wurden im oberflächenmodifizierten Zustand eingesetzt (OFM mit GPA). Der pH-Wert für die Al_2O_3 - und TiN-Suspensionen betrug pH=10-11 und wurde mittels Trimethylammoniumhydroxid (TMAH) eingestellt. Die Suspensionen wurden entsprechend der einzustellenden Kompositzusammensetzung in einer Rührwerkskugelmühle zusammengeführt und für 30 min unter einer Drehzahl von 650 U/min homogenisiert.

System Al_2O_3 /TaC

Es wurden wässrige Al_2O_3 (60 Gew.%) und TaC (30 Gew.%) -hergestellt. Als Rohstoffe hierfür wurde für Al_2O_3 Ceralox APA 0.5, für sub-mikrones TaC (HGS, Fa. H.C.Starck) oder nanoskaliges TaC (H.C.Starck) verwendet. Die nanoskaligen TaC-Pulver wurden in oberflächenmodifiziertem Zustand (OFM mit BSA) eingesetzt. Es wurden zunächst 60 Gew.-%ige Al_2O_3 Suspensionen bei pH=4.5 durch Mahlen in einer Rührwerkskugelmühle hergestellt, die Stammsuspension aus dem nanoskaligen γ - Al_2O_3 war 25 Gew.-%ig. Bei laufender Mühle wurde die entsprechende Menge der zuvor durch Ultraschalldispersion bei pH=10.5 hergestellten 30 Gew.-%igen TaC-Suspension zugegeben.

System Si_3N_4 /TiN

Das Si_3N_4 -Pulver wurde mit je 1 Gew.% der Sinterhilfen Y_2O_3 und MgO in wässrige Suspensionen mit Feststoffgehalten von 55 bis 60 Gew.-% bei pH=10 hergestellt. Die Kompositsuspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle homogenisiert.

System WC/TiN/Co

Es wurden wässrige WC (30 Vol.%) und TiN (30 Gew.%) -Suspension hergestellt. Die n-TiN-Suspension (30 Gew.%) wurde ausgehend von mit Guanidinopropionsäure modifiziertes TiN hergestellt und unter Rühren zur WC-Suspension gegeben. Das Co-Metallpulver wurde nach Oberflächenmodifizierung in Wasser dispergiert und zu der WC/TiN-Komposit suspension gegeben.

2.6 Rheologische Messungen

Das *Fließverhalten* der Suspensionen wurde in einem Rotationsviskosimeter der Firma Physica mit einem zylindrischen Doppelspaltmeßsystem (Z1) bestimmt.

2.7 Herstellung der Kompositpulver

Die Komposit suspensionen wurden gefriergetrocknet und zur weiteren Verarbeitung auf eine reproduzierbare Schüttdichte gesiebt.

2.8 Verdichtung der Kompositpulver

Die *Verdichtung der Kompositpulver* erfolgten in einer graphit ausgekleideten und mit Graphit widerstandbeheizten Heißpresse in Graphitpreßwerkzeug zur Herstellung von Scheiben mit einem Durchmesser von 60 bzw. 75 mm (Fa. Thermal Technology) oder drucklos (ohne bzw. mit vorhergehender Verpressung in einer kaltisostatischen Presse, 1,5 min 4000 kN) in graphit ausgekleideten Hochtemperaturöfen der Firma Thermal Technology. Folgende Heißpreßparameter wurden verwendet:

System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$: 1500 und 1600 °C, 35 MPa für 30 min; N_2

System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$: 1500 °C, 35 MPa für 30 min, Ar

System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$: 1800°C, 25 MPa für 30 min, N_2

System WC/TiN/Co: 1500°C bzw. 1600°C, 25 MPa für 30 min, Ar

2.9 Mechanische Probencharakterisierung

Die *Bestimmung der Härte (Vickershärte)* erfolgte an den geschliffenen und polierten Oberflächen der Proben mit einer Last von 10 N (Kleinlastprüfgerät der Fa. Leco (V-100-C1).

Die *Bruchzähigkeit* wurde nach der ICL-Methode (Indentation-Crack-Length) bestimmt. Auswertung erfolgte an den unter einer Last von 10 N aufgebrachten Vickers-Härteeindrücken nach dem Ansatz von Anstis bzw. Niihara.

Die *Biegebruchfestigkeit* wurde durch den 4-Punktbiegeversuch an Prüfstäbchen der Geometrie $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ bestimmt (Auflager 20/10).

Die Bestimmung der *Korngröße* erfolgte an polierten und geätzten Gefügeanschliffen über Linearanalyse.

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

3.1.1 Matrixpulver

Für die Herstellung von Keramik/Keramik-Nanokompositen wurden die folgenden Matrixpulver verwendet: i) submikrones α -Al₂O₃, ii) nanoskaliges γ -Al₂O₃, iii) submikrones Si₃N₄, iv) submikrones WC.

Die Matrix-Pulver wurden bezüglich des Phasenbestandes, des Sauerstoffgehaltes, ihrer spezifischen Oberfläche und Partikelgrößenverteilung charakterisiert (Tabelle 1). Desweiteren wurde der Standard pH-Wert nach DIN 53200 ISO 787/IX gemessen (Tabelle 2), der ebenso wie die Bestimmung des Zeta-Potentials (Bild 1) eine wichtige Aussage über das Dispergierverhalten und die Pulveroberfläche liefert.

Tabelle 1: Bulk-Eigenschaften verwendeter Matrix-Pulver

| Pulver | Hersteller und Bezeichnung | Phase | Sauerstoffgehalt [Gew.-%] | Sp.Oberfläche [m ² /g] | mittl. Teilchengröße d ₅₀ , Anzahl [nm] |
|--|------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|
| α -Al ₂ O ₃ | Condea, Ceralox, APA 0.5 MgO | a | n.b | 7.4 | 300 |
| γ -Al ₂ O ₃ | Degussa; Aluox C | γ | n.b | 110 | 13 |
| Si ₃ N ₄ | UBE, UBE 10 | 1-2 % b Rest a | 1.16 | 11.5 | 600 |
| WC | H.C.Starck, DS60 | hex. WC | 0.32 | 2.7 | 260 |

Tabelle 2: Standard pH-Werte der verwendeten Matrixpulver

| Pulver | α -Al ₂ O ₃ | γ -Al ₂ O ₃ | Si ₃ N ₄ | WC |
|-------------|--|--|--------------------------------|----|
| Standard-pH | 9.5 | 4.9 | 9.2 | 3 |

Der Zetapotentialverlauf sowie der isoelektrische Punkt hängen maßgeblich von der Zusammensetzung der Pulveroberfläche und der Elektronendichte der Oberflächengruppen ab, die ihrerseits wieder vom Kristallgitter des Pulvers vorgegeben wird. Überlagert werden die Oberflächeneigenschaften noch durch, von der Herstellungsrouten der Pulver abhängigen, Verunreinigungen wie beispielsweise Chloriden. Die Pulverherstellung und Reaktionsparameter sind im separaten Abschlußbericht von H.C.Starck detailliert aufgeführt. Die als Matrix eingesetzten Pulver unterscheiden sich deutlich in der Lage ihrer isoelektrischen Punkte. Die Al₂O₃-Pulver in α - und γ -Modifikation weisen einen isoelektrischen Punkt von 8.7 bzw. 8.0 auf, die Oberfläche ist bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes positiv, bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes negativ geladen. Die Oberflächen-OH-Gruppen werden im Sauren protoniert und es bilden sich Hydroxoniumionen-ähnliche positive Oberflächengruppen aus.

Bei WC-Pulvern konnte bei Titration gegen Natronlauge ein isoelektrischer Punkt bei pH=7 gemessen werden.

Der isoelektrische Punkt von Si₃N₄ lag bei pH= 3.4 (pH < 3.4 positive Oberflächenladung, pH > 3.4 negative Oberflächenladung) und war bestimmt durch die dünne SiO₂-Oxidschicht auf der Partikeloberfläche.

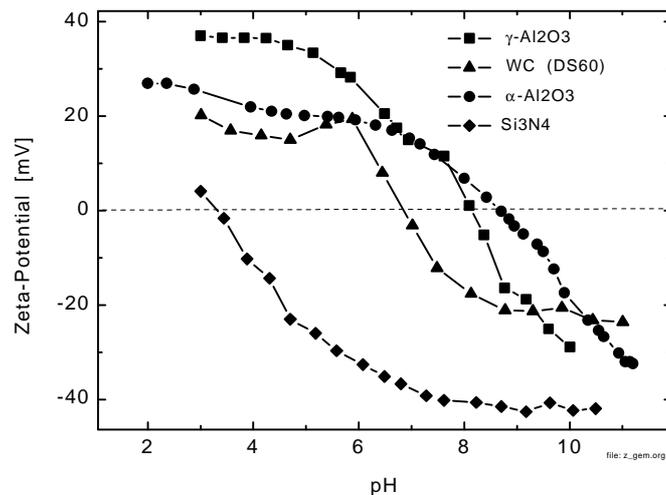


Bild 1: Zeta-Potential der verwendeten Matrixpulver in Abhängigkeit vom pH-Wert, das nach der Methode der Mikroelektrophorese in wässrigen Suspensionen gemessen wurde (Titration von pH < 11.5, eingestellt mit TMAH bzw. NaOH, auf pH 2 mit 0.1 M HCl)

3.1.2 Nanoskalige Pulver

Um in keramischen Matrices Verstärkungseffekte durch den Einbau von nanoskaligen Partikeln erzeugen zu können, sollten die Nanopartikel auf jeden Fall auf eine Größe unter 100 nm dispergiert werden können, besser unter 50 nm. Wesentlich zur Beurteilung der Partikelgröße ist der Agglomerationszustand der Pulver und die dadurch real in der Lösung durch Dispergierung erhältliche Partikelgröße.

Als nanoskalige Pulver wurden TiN und TaC in verschiedener Qualitäten von H.C.Starck zur Verfügung gestellt. Diese Pulver wurden im CVR-Reaktor (Chemical Vapour Reaction) unter wechselnden Reaktionsparametern hergestellt und hatten entsprechend verschiedene Partikelgrößen (vgl. separater Abschlußbericht von H.C.Starck).

3.1.2.1 Nanoskaliges TiN

Von H.C. Starck wurden 16 unterschiedliche TiN-Pulver-Chargen zur Verfügung gestellt, da H.C.Starck im Rahmen des Projektes die TiN-Nanopulversynthese hinsichtlich Partikelgröße, Agglomerationszustand und Phasenbestand optimieren sollte. Zur Herstellung der Nanokomposite wurde eine bestimmte Auswahl getroffen, deren Eigenschaften in Tabelle 3, S. 22 zusammengestellt sind. Im Anhang zu diesem Bericht sind die Daten zur

Pulvercharakterisierung der von H.C.Starck im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellten TiN-Pulver zusammengestellt.

Alle TiN-Pulver lagen als Osbornit (vgl. Röntgendiffratogramm, Bild 2) vor, auf deren Oberfläche bedingt durch den Herstellungsprozess Chlorid in Form von HCl adsorbiert war. Entsprechend dem Chloridgehalt stellten sich in wässrigen Suspensionen der Ausgangspulver pH-Werte zwischen 1,6 und 2,1 ein (pH-Wert-Bestimmung nach DIN 532 ISO 787/IX). Der Sauerstoffgehalt (als TiO_2 auf der Pulveroberfläche) sank mit abnehmender spezifischer Oberfläche von 1,9 Gew.-% (V0/29, BET 82,5 m^2/g) bis zu 0,24 Gew.-% (V0/62, BET 26,3 m^2/g). Der isoelektrische Punkt lag für alle Pulverchargen um $\text{pH} = 4$. Bei niedrigeren pH-Werten lagen positive bei höheren pH-Werten negative Zeta-Potentiale vor.

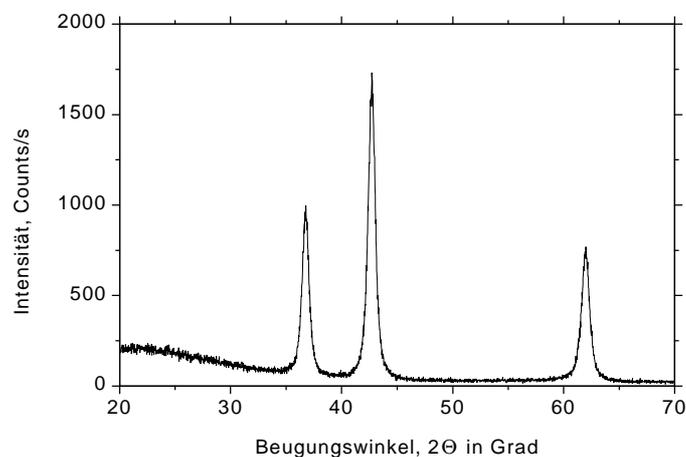
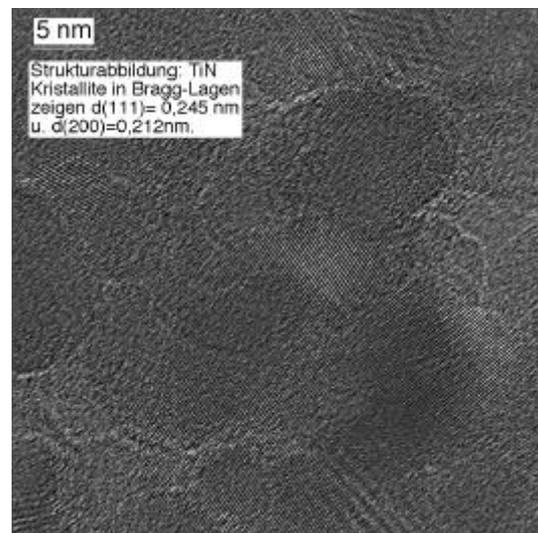
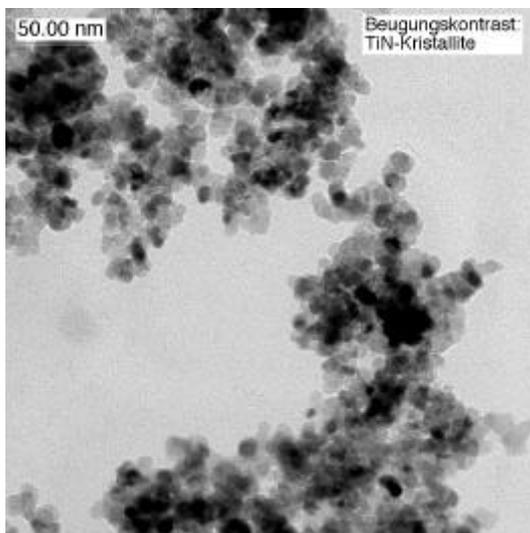


Bild 2: Phasendiagramm des TiN-Pulvers exemplarisch für alle erhaltenen TiN-Chargen am hier Beispiel der Charge V0/16. Das gelieferte TiN liegt als Osbornit vor.

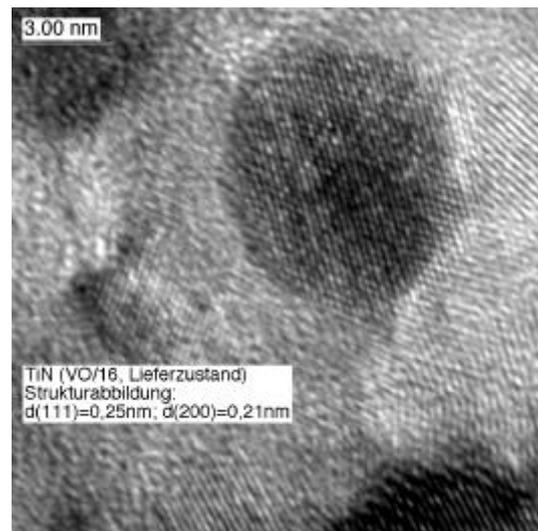
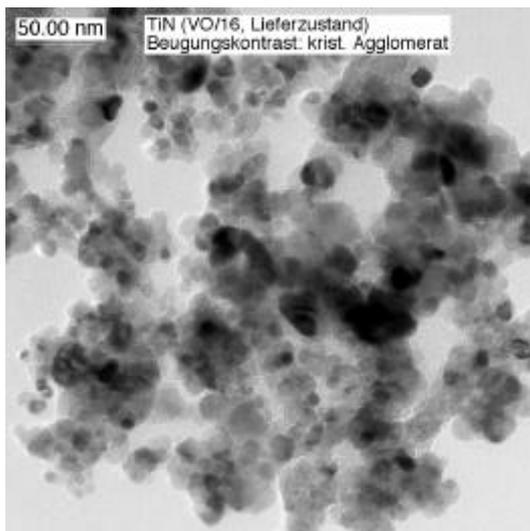
Es handelte sich bei den verschiedenen Chargen um nanokristalline TiN-Pulver, die sich primär in der Größe ihrer spezifischen Oberfläche unterscheiden. Die aus der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der Näherungsformel ($d = 6000 / \text{Dichte} \times \text{BET} [\text{nm}]$) errechneten Teilchendurchmesser erstreckten sich von 14 nm (V0/29) über ca. 30 nm (V0/16-V0/60) bis 44 nm für die Charge V0/62.

Die Partikelgrößenbestimmung der n-TiN-Chargen erwies sich als schwierig und war nur durch die Beurteilung verschiedener Meßmethoden möglich. Die röntgenographische Kristallitgrößenbestimmung lieferte für alle Pulverchargen unabhängig von der spezifischen Oberfläche eine Kristallitgröße von 12-16 nm, die mit den aus HTEM-Aufnahmen bestimmten Primärteilchengrößen von 10-20 nm übereinstimmen. HTEM - Untersuchungen der Pulver zeigten, dass die Primärteilchen zu regellosen Agglomeraten zusammengelagert

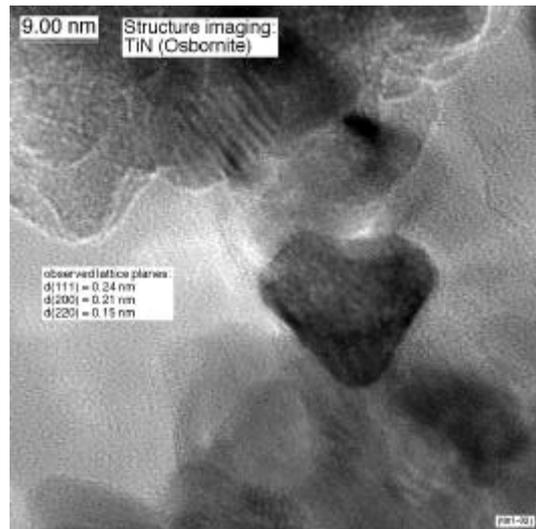
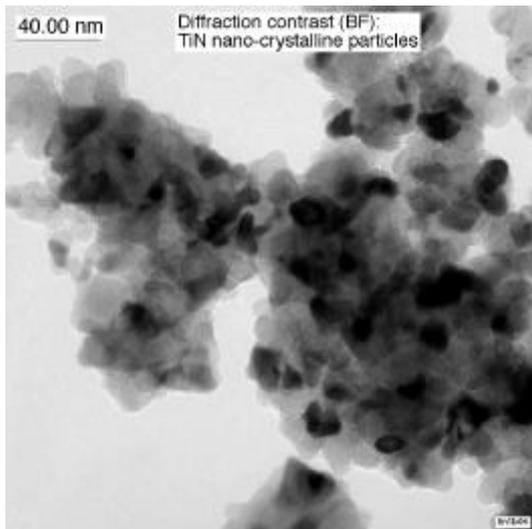
waren. Eine Aussage, ob die Pulver weiche Agglomerate bildeten oder irreversibel aggregiert vorlagen, war anhand der HTEM-Aufnahmen nur teilweise möglich, oft aber nicht eindeutig. Grund dafür war, dass die zweidimensionale Abbildung eines nicht-aggregierten Pulvers, das durch die Probenpräparation lediglich übereinander gehäuft wurde, von der Abbildung eines tatsächlich aggregierten Pulvers kaum abweicht. Sinterhalse, die als Orientierungshilfe dienen könnten, waren in den n-TiN-Chargen selten zu beobachten. Anhand der folgenden HTEM-Aufnahmen (Bild 3) wird diese Schwierigkeit der Interpretation verdeutlicht. Alle Aufnahmen wurden vom Lieferzustand der unterschiedlichen TiN-Chargen V0/29, V0/16 und V0/62 gemacht. Es werden jeweils eine Übersichtsaufnahme und eine Ausschnittsvergrößerung mit Abbildung der Netzebenen dargestellt.



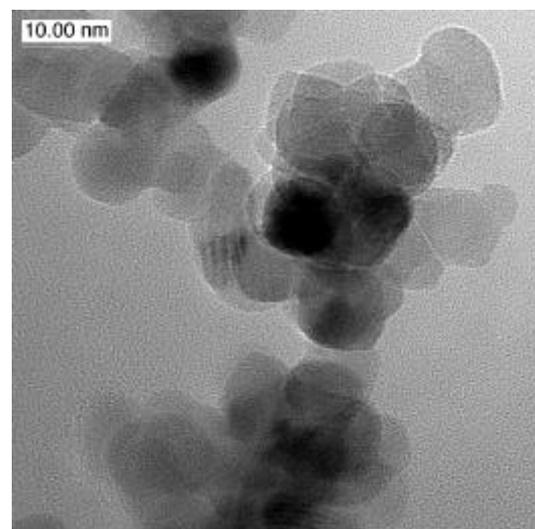
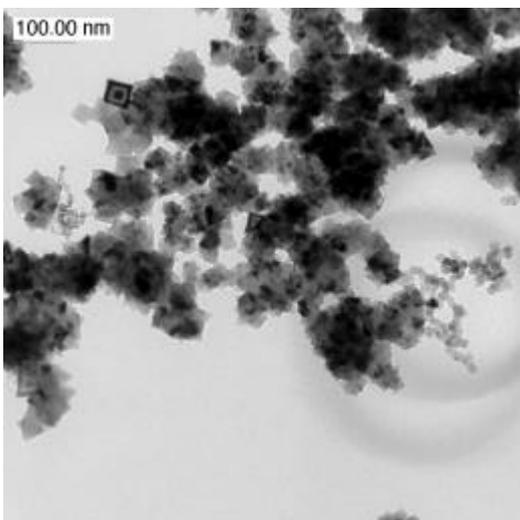
TiN-Charge V0/29 (Lieferzustand)



TiN-Charge V0/16 (Lieferzustand)



TiN-Charge V0/62 im Lieferzustand



TiN-Charge V0/72 im Lieferzustand

Bild 3: HTEM-Aufnahme mit Netzebenenabbildung der TiN-Charge V0/29, V0/16, V0/62 und V0/72 jeweils im Lieferzustand

Die stark unterschiedlichen Werte der spezifischen Oberfläche ($82,5 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $26,3 \text{ m}^2/\text{g}$) ließen jedoch erkennen, dass die Partikelgröße („Aggregatgröße“) der Pulverchargen mit abnehmender spez. Oberfläche stark zunahm. Da jedoch bei der Messung der spezifischen Oberfläche auch die für Stickstoff zugängigen Poren in Agglomeraten berücksichtigt werden, war nicht eindeutig zu entscheiden, wie groß die herstellungsbedingten Agglomerate tatsächlich waren. Später beschriebene Partikelgrößenmessungen in Suspensionen erhärten die Hinweise, dass die vorliegenden n-TiN-Partikel auch Agglomerate deutlich über 100 nm aufwiesen und bestätigten damit indirekt Teilergebnisse der HTEM-Untersuchungen. Erschwert wurde die Messwertinterpretation dadurch, dass viele verschiedene

Pulverchargen gemessen wurden, und jede Charge andere Teilchengrößen und Agglomeratanteile enthielten, bedingt durch die Optimierungsarbeiten bei der Pulversynthese.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Eigenschaften verschiedener Chargen nanoskaliger TiN-Pulver

| Pulvercharge | TiN V0/29 | TiN V0/16 | TiN V0/59 | TiN V0/60 | TiN V0/62 |
|---|--|--|---|--|-----------|
| Phasenbestand | Osbornit | Osbornit | Osbornit | Osbornit | Osbornit |
| Sauerstoffgehalt [Gew.-%] | 1,9 | 1,05 | 0,85 | 0,5 | 0,24 |
| Stickstoffgehalt [Gew.-%] | 20,4 | 22,0 | 22,9 | 21,5 | 21,1 |
| Chloridgehalt [Gew.-%] | 2,76 | 1,2 | 0,86 | 1,05 | 0,96 |
| Kohlenstoffgehalt [Gew.-%] | 0,03 | 0,01 | 0,08* | 0,03* | 0,05 |
| Isoelektrischer Punkt (pH_{IEP}) | 4,0 | 4,1 | 4,7 | 4,7 | 4,2 |
| pH-Wert | 1,7 | 1,6 | 2,1 | 1,9 | 1,8 |
| Spez. Oberfläche (BET)[m²/g] | 82,5 | 49,8 | 34,0 | 35,2 | 26,3 |
| Kristallitgröße* [nm] | 12 | 12 | 16 | 16 | 16 |
| Primärpartikelgröße** (HTEM) [nm] | 10 | 10-20 | 10-20 | 10-20 | 10-20 |
| Teilchendurchmesser*** [nm] | 14 | 27 | 34 | 33 | 44 |
| Beurteilung des Agglomerationszustandes (HTEM) | schwach agglomerierte würfelförmige Partikel eineitliher Partikelgröße (ca. 10 nm), mittlere Agglomeratgröße ca. 50-100 nm # | deutlich stärker agglomerierte, meist sphärische Partikel von 0-20 nm, mittlere Agglomeratgröße 100-200 nm # | sehr stark agglomerierte Partikel von ca. 10-20 nm Größe, z.T. auch größere Kristallite (30-50 nm) Agglomeratgrößen ab 100-200 nm # | sehr stark agglomerierte Partikel von ca. 10-20 nm Größe, mittlere Agglomeratgröße ab 100-200 nm # | |

* Kristallitgröße: röntgenographische Kristallitgrößenbestimmung nach SCHERRER

** Primärpartikelgröße: ausgemessen anhand HTEM-Aufnahmen

*** Teilchendurchmesser: berechnet aus BET nach folgender Näherungsformel: $d = \frac{6000}{r \cdot BET}$ [nm]

vermutete Agglomeratgröße laut HTEM

3.1.2.2 Nanoskaliges TaC

Die Eigenschaften der beiden Chargen nanoskaligen TaC von Fa. H.C.Starck sind in

Tabelle 4, S. 23, aufgelistet. Es handelte sich um TaC-Pulver mit spezifischen Oberflächen um $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach der röntgenographischen Phasenanalyse ließen sich im TaC noch geringe Mengen an Ta_2C (abgeschätzt $< 10 \%$) und metallisches Ta nachweisen (Charge VO/76). Im Vergleich dazu wurde in der Pulvercharge VO/90 keine metallische Ta-Phase festgestellt (vgl. Bild 4).

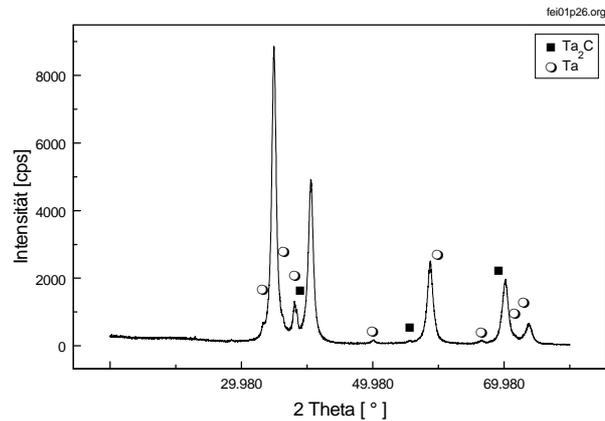


Bild 4: Röntgenspektrum des nanokristallinen TaC V0/76 der Fa. H.C. Starck (Die Hauptpeaks stammen von TaC, die Peaks in geringerer Intensität sind zu Ta_2C und Ta zuzuordnen)

Die Untersuchung des Pulvers mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (Bild 5) zeigt Primärkristallite der Größe 5 nm sowie ca. 50 nm, die sich deutlich in ihrer Morphologie unterscheiden. Eine Zuordnung zu den im Röntgenspektrum erkennbaren Phasen war jedoch mittels EDX nicht möglich. Während die größeren Partikel z.T. Sinterhalse aufweisen (Bild 5), kann über den Agglomerationszustand der kleineren Kristallite keine Aussage gemacht werden.

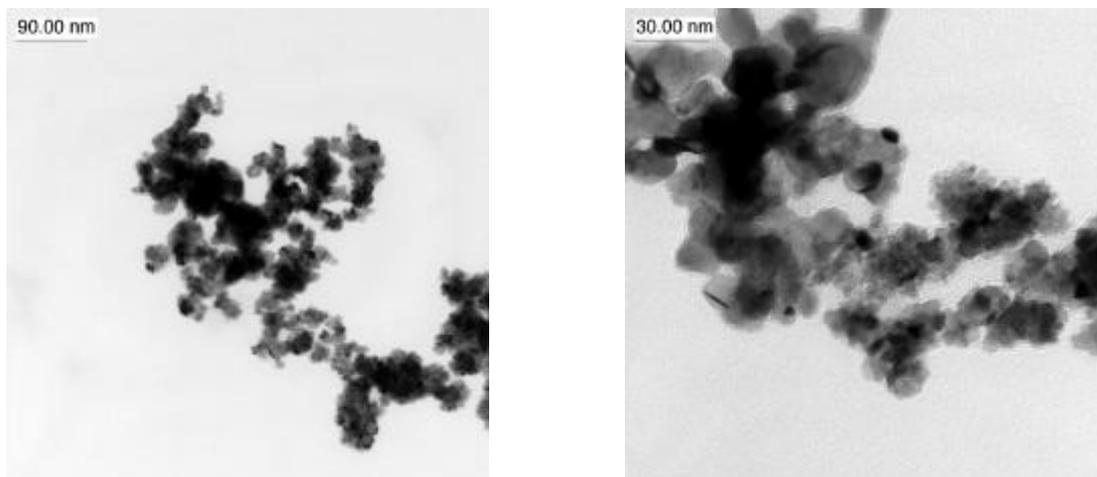


Bild 5: HTEM-Aufnahme TaC-Charge V0/76 im Lieferzustand

Die Pulver waren analog zu TiN-Pulvern herstellungsbedingt mit HCl kontaminiert, so dass die Messung des Standard-pH-Wertes pH-Werte zwischen 3,5 bis 4,5 ergab.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Eigenschaften der beiden n-TaC-Chargen

| Pulvercharge | TaC VO/76 | TaC VO/90 |
|--|--|--|
| Phasenbestand | TaC, Ta ₂ C, Ta | TaC, Ta ₂ C (<10%) |
| Sauerstoffgehalt [Gew.-%] | 0.20 | 0.53 |
| Chloridgehalt [Gew.-%] | 0.30 | 0.10 |
| Kohlenstoffgehalt [Gew.-%] | 6.29 | 6.50 |
| Isoelektrischer Punkt (pH _{IEP}) | 4,0 | 3.8 |
| pH-Wert | 3.5 | 4.5 |
| Spez. Oberfläche (BET) [m ² /g] | 18.6 | 19.2 |
| Kristallitgröße (Scherer) * [nm] | 11.5 | 11 |
| Primärpartikelgröße** (HTEM) [nm] | 5-50 | 7-50 |
| Teilchendurchmesser (aus BET) *** [nm] | 23 | 22 |
| Beurteilung des Agglomerationszustandes (HTEM) | stark agglomerierte würfelförmige Partikel einheitlicher Teilchenlgröße (ca. 10 nm), mittlere Agglomeratgröße ca. 50-150 nm [#] | stark agglomerierte würfelförmige Partikel einheitlicher Teilchenlgröße (ca. 10 nm), mittlere Agglomeratgröße ca. 50-150 nm [#] |

* Kristallitgröße: röntgenographische Kristallitgrößenbestimmung nach SCHERRER

** Primärpartikelgröße: ausgemessen anhand HTEM-Aufnahmen

*** Teilchendurchmesser: berechnet aus BET nach folgender Näherungsformel: $d=6000/p$ BET

vermutete Agglomeratgröße laut HTEM

3.2 Oberflächenmodifizierung von nanoskaligem TiN

Wie eingangs beschrieben, sollte TiN als nanoskalige Komponente in verschiedene keramische Matricees auf dem naß-chemischen Wege eingearbeitet werden. Dies setzt die gleichzeitige Verarbeitung verschiedenartiger Pulver in einer Kompositsuspension voraus. Um zwei verschiedene Pulver parallel dispergieren zu können, muss das Zetapotential beider Komponenten bei gegebenem pH-Wert gleiches Vorzeichen haben (polydisperse Verarbeitung). Alternativ zur polydispersen Verarbeitung kann auch über den Beschichtungs-Modus eine homogene Verteilung der Nanokomponente erzielt werden. Dabei werden die nanoskaligen Partikel durch entgegengesetztes Vorzeichen zwischen Nano- und Matrixpartikel auf dem größeren Matrixkorn abgeschieden. Welcher Weg zur Herstellung von Kompositwerkstoffen zur Anwendung kommt, hängt in erster Linie von der Oberflächenladung der Partikel ab. Von Interesse ist auch die Stabilität der Pulver abhängig vom pH-Bereich und die Kompatibilität aller Komponenten. Somit war es notwendig das

Zetapotential der nanoskaligen Komponente durch chemische Oberflächenmodifizierung entsprechend anzupassen. Des weiteren sollte die Oberflächenmodifizierung die Herstellung hochfeststoffhaltiger Kompositsuspensionen mit homogener Komponentenverteilung und für die Formgebung geeignetem Fließverhalten (niedrige dynamische Viskosität, Newtonsch oder schwach strukturviskos) garantieren.

Zur chemischen Oberflächenmodifizierung wurden die Oberflächen-OH-Gruppen des TiN genutzt. Als erster Schritt musste der herstellungsbedingte Chloridgehalt des Ausgangspulvers unter 0.1 Gew.-% abgesenkt werden, weil Chloride die Ankopplung von Oberflächenmodifikatoren auf die Pulveroberfläche stark beeinträchtigen. Es wurde eine Waschroutine mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch entwickelt, die eine Erniedrigung der Chloridkonzentration auf Werte um 0.02 Gew.-% ermöglichte. Der Alkoholanteil im Waschsolvanz wurde zur Absenkung der TiN-Hydrolyse verwendet, die aber zu einem gewissen Anteil erwünscht war: der Oxidgehalt der unterschiedlichen TiN-Chargen konnte auf diesem Wege „standardisiert“ werden, so dass der Sauerstoffgehalt trotz unterschiedlicher Pulverchargen in derselben Größenordnung lag (3-4%) und damit eine „definierte“ Oberfläche für die weitere Oberflächenmodifizierung erzeugt werden konnte.

Zur Oberflächenmodifizierung wurden Verbindungen eingesetzt, die dem TiN entweder saure oder basische Eigenschaften verliehen und gleichzeitig über kurzreichweitige Abstoßungskräfte (elektrosterisch) eine möglichst vollständige Redispergierung ermöglichten.

Bild 6 zeigt die schematisch die Reaktion während der Oberflächenmodifizierung von TiN mit Organoalkoxysilanen bzw. einer Aminosäure. Während durch die Umsetzung mit Silanen eine echte chemische Bindung ausgebildet wurde, erfolgte die Anbindung der Guanidinopropionsäure über Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Ankopplung. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Oberflächenmodifizierung wurde der Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen. Des weiteren wurde das Redispergierverhalten der modifizierten Pulver mittels Laserrückstreuung (UPA, **Ultra Particle Analyser**) bzw Röntgenscheibenzentrifuge charakterisiert.

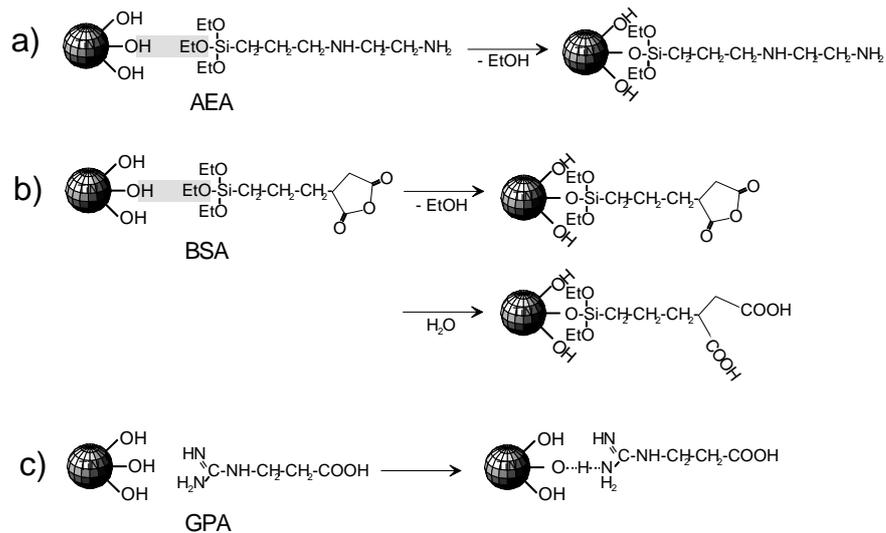


Bild 6: Oberflächenmodifizierung von TiN mit a: Aminoethylaminopropyltriethoxysilan (AEA), b: 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (BSA), c: Guanidinpropionsäure (GPA)

Die Belegung der Partikeloberfläche mit organischen Molekülen wurde durch Kohlenstoffanalyse der modifizierten Pulver nachgewiesen. Bild 7 zeigt den Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf den Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert. In Bild 7 ist eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes von pH 4 nach pH <3 (saure Oberflächengruppen -COOH) bzw. pH >10 (basische Oberflächengruppen -NH₂) zu erkennen. Die Modifizierung mit Guanidinpropionsäure (GPA) bzw. 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (BSA) sollte daher im basischen Bereich zu einem verbesserten Redispergierverhalten führen (hohes Zeta-Potential) während die Belegung der TiN-Oberfläche mit Aminoethylaminopropyltriethoxysilan (AEA) insbesondere im Sauren Einfluss auf das Redispergierverhalten haben sollte (hohes Zeta-Potential bei pH <7). Der Eintrag einer geringen Menge an Glasphase durch den Oberflächenmodifikator wurde in Kauf genommen, da dieser durch den bis zu 4%igen Sauerstoffgehalt (entspricht bis zu 29% TiO₂) kaum ins Gewicht fällt (ca. 1 Gew.% SiO₂). Unabhängig vom Oberflächenmodifikator konnten alle modifizierten Pulver auf eine ähnliche Partikelgröße mit mittleren Teilchengrößen um $d_{50, \text{Volumen}} = 60 \text{ nm}$ dispergiert werden (Bild 8, Tabelle 5).

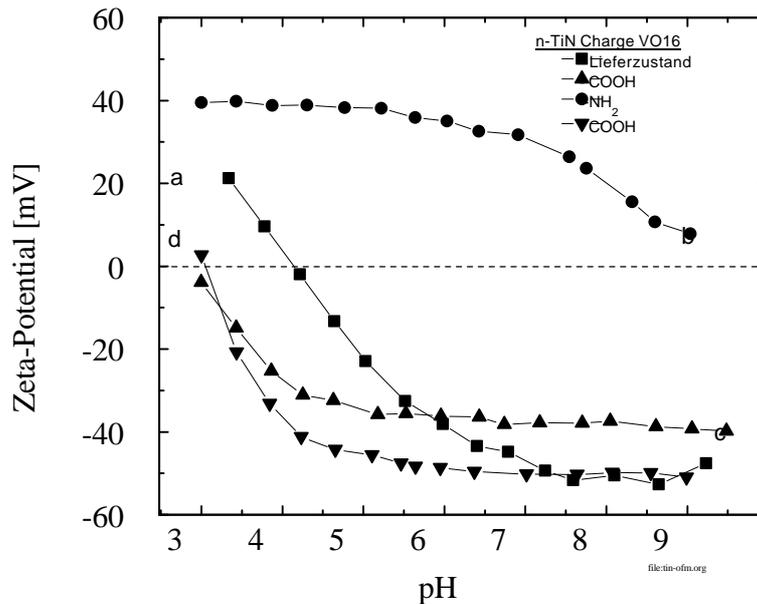


Bild 7: Einfluß der Oberflächenmodifizierung auf den Verlauf des Zeta-Potentials Ausgangspulver (a), Modifizierung mit AEA (b), Modifizierung mit GPA (c), Modifizierung mit BSA (d)

Bild 8 zeigt Teilchengrößenverteilung an einem TiN-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $23.3 \text{ m}^2/\text{g}$ im Lieferzustand und nach der Oberflächenmodifizierung mit BSA. Es wurde nach der Methode der dynamischen Laserstreuung gemessen. Es ist ersichtlich, dass die mittlere Teilchengröße durch die Oberflächenmodifizierung von 106 auf 58 nm verringert werden konnte, was als deutlicher Hinweis für den Effekt der Modifizierung zu bewerten ist. In der Partikelgrößenverteilung ist eine Schulter bei einer Partikelgröße von 200 nm zu erkennen, die auf den Agglomeratanteil der TiN-Pulver hinweist. Die Oberflächenmodifizierung konnte natürlich kein Aufbrechen der harten Agglomerate bewirken, die Agglomerate wurden als „Gesamtheit“ modifiziert und konnten ebenso wie die kleineren Teilchen dispergiert werden. Die mit den anderen Oberflächenmodifikatoren (GPA, AEA) modifizierten n-TiN-Pulver gleicher Pulverchargen zeigten eine Partikelgrößenverteilung, die nur unwesentlich von der dargestellten abwich.

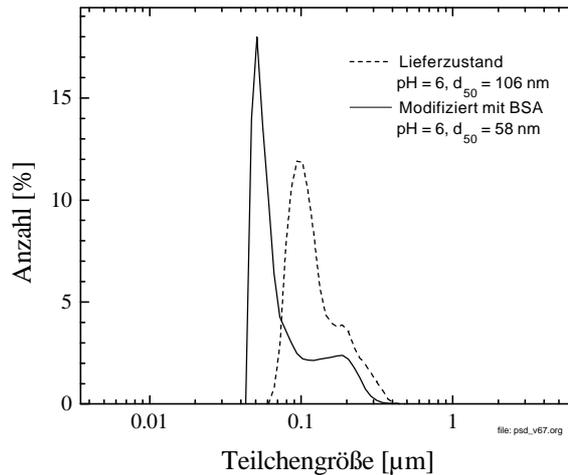


Bild 8: Vergleich der Teilchengrößenverteilungen von unbehandeltem TiN und mit BSA oberflächenmodifiziertem TiN in wässriger Suspension. Die mittlere Partikelgröße konnte von 106 nm auf 58 nm abgesenkt werden, wobei auch ein Agglomerate-Anteil in der Teilchengrößenverteilung zu erkennen ist (Schulter bei 200 nm). Die mit AEA oder GPA modifizierten n-TiN-Pulver zeigten Verteilungen, die nur unwesentlich von der dargestellten abwichen.

Tabelle 5 zeigt die Teilchengrößenverteilung verschiedener dispergierter TiN-Chargen, ermittelt mit der Röntgenscheibenzentrifuge, um die bereits bei der TiN-Eingangscharakterisierung schwer zu beantwortende Frage nach der TiN-Partikelgröße und deren Verteilung, über eine weitere Meßmethode absichern zu können. Im Vergleich zur Laserlichtrückstreuung liefert die Röntgenscheibenzentrifuge ähnliche Werte wie die UPA. Die Röntgen-Scheiben-Zentrifuge arbeitet aufgrund des Meßprinzips der Absorption von Röntgenstrahlung, bedingt durch die in der Suspension vorhandenen Partikel. Abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe werden die Partikel über die Fliehkraft abzentrifugiert, die Röntgenstrahlabschwächung nimmt ab und die Messung liefert direkt die Massen(volumen)-Verteilung, aus der die Partikelgröße errechnet wird.

Tabelle 5: Teilchengröße von mit BSA modifizierten n-TiN verschiedener Pulverchargen

| Pulvercharge / spez. Oberfläche [m ² /g] | Teilchengröße (Masseverteilung) | | |
|--|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| | [nm] | | |
| | d ₁₀ | d ₅₀ | d ₉₀ |
| VO/62 , 26.3 m ² /g | 73 | 116 | 170 |
| VO/63, 48.0 m ² /g | 56 | 82 | 134 |
| VO/67, 23.3 m ² /g | 68 | 111 | 449 |
| VO/95.4, 48.0 m ² /g | 44 | 68 | 101 |

Die TiN-Pulver zeigten bei der Dispergierung einen Feinanteil zwischen 40 und 70 nm, der d_{90} -Wert liefert aber eindeutig die Aussage, dass auch größere Partikel (Agglomerate) mit Größen bis zu mehreren 100 nm vorliegen. Das folgende Bild 9 gibt die Partikelgrößenverteilung des mit BSA modifizierten TiN (Charge V0/63) wieder, die vergleichsweise mittels UPA und Röntgenscheibenzentrifuge bestimmt wurde.

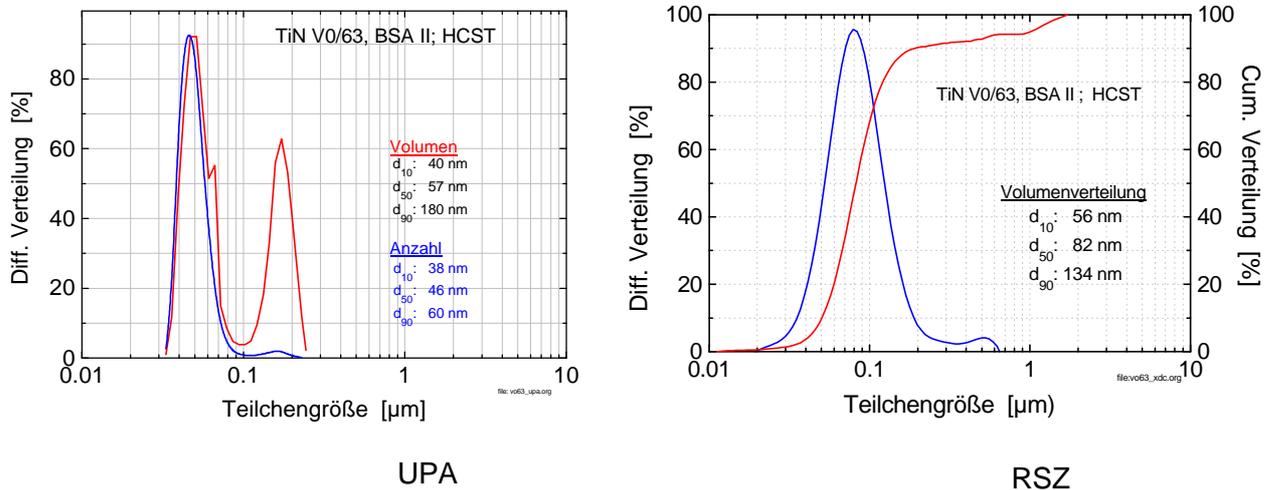


Bild 9: Teilchengrößenverteilung von oberflächenmodifiziertem n-TiN-Pulver der Charge VO/63. a) Messung mit UPA, 2b) Messung mit Röntgen-Scheibenzentrifuge

Die Röntgenscheibenzentrifuge liefert eine mittlere Teilchengröße, $d_{50} = 82$ nm. Betrachtet man die d_{10} und d_{90} -Werte (56 bzw. 134 nm), lässt sich folgern, dass ein Pulver mit relativ enger Streuweite in der Teilchengröße vorliegt. Vergleicht man den d_{50} -Wert aus RSZ-Messung mit dem d_{50} -Wert (Volumenverteilung) aus UPA-Messung, stellt sich eine Differenz von 25 nm dar. Beide Messmethoden detektieren Partikel über 100 nm, die sich nach HTEM-Untersuchungen aus agglomerierten Primärpartikeln zusammensetzen.

Die gemessene Partikelgröße korreliert mit der spezifischen Oberfläche: beispielsweise fand man für die TiN-Charge V0/67 eine relativ kleine spezifische Oberfläche (23,3 m²/g) bedingt durch die Partikelgrößenverteilung (bis 450 nm). Dennoch gelang es durch die Oberflächenmodifizierung nicht, alle TiN-Partikel auf eine Teilchengröße unter 100 nm zu redispersieren. Die teilweise vorliegenden größeren Agglomerate, die auf die hohen Prozeßtemperaturen des CVR-Verfahrens zurückzuführen sind, wurden aufgrund des vorhandenen erheblichen Feinanteil < 100 nm in Kauf genommen, da man vermutete trotz des Agglomeratanteils Eigenschaftsverbesserungen im Komposit erzielen zu können.

Ziel der chemischen Oberflächenmodifizierung war die gezielte Veränderung des Zeta-Potentials der Pulver zur Herstellung von Kompositsuspensionen und die Verarbeitung der

keramischen Pulver in hochfeststoffhaltigen Suspensionen bei möglichst niedriger dynamischer Viskosität.

Um zu prüfen, ob die Oberflächenmodifizierung neben der Verbesserung der Redispergierbarkeit auch die Herstellung konzentrierterer Suspensionen ermöglicht, wurden wässrige TiN-Suspensionen mit verschiedenen Feststoffanteilen hergestellt und ihre Fließverhalten charakterisiert. Bild 10 zeigt die Fließkurven wässriger Suspensionen, die nach Oberflächenmodifizierung des TiN-Pulver der Charge V0/60 (spezifische Oberfläche: $35,2 \text{ m}^2/\text{g}$) hergestellt wurden. Die in Bild 10 dargestellten Fließkurven können als repräsentativ für alle TiN-Chargen angesehen werden. Die Oberflächenmodifizierung ermöglicht die Herstellung von bis zu 40 Gew.-%igen TiN-Suspensionen, die Newtonsches Fließverhalten zeigten (Bild 10). Zum Vergleich ist das Fließverhalten einer 40 Gew.-%igen TiN-Suspension mit unmodifiziertem Titannitrid abgebildet (Bild 10). Die Viskosität liegt deutlich über der von modifizierten TiN-Suspensionen und zeigt bereits strukturviskoses Verhalten, während gleichgefüllte Suspensionen mit modifiziertem TiN noch newtonsch fließen. Bei Feststoffgehalten über 40 Gew.-% zeigten die Suspensionen mit modifiziertem TiN struktur-viskoses Verhalten, das zunächst geringer ausgeprägt war und mit steigendem Feststoffgehalt stark zunimmt. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass die Oberflächenmodifizierung die Teilchen/Teilchen-Wechselwirkung in der Suspension solange auf einem relativ geringen Maß halten kann, bis der dazu notwendige Mindestabstand (elektrosterische Abstoßung, Solvatationshülle) zwischen den Teilchen durch Erhöhung des Feststoffanteils unterschritten wird. Über 40 Gew.-% TiN begannen die Partikel miteinander stärker wechselzuwirken, beim Auftreten von Scherkräften werden die dadurch gebildeten Teilchenzusammenlagerungen allmählich zerstört bis genügend Scherenergie im System eingetragen wurde und ein Aneinandervorbeigleiten der TiN-Partikel wie beim newtonschen Fließen ermöglicht war.

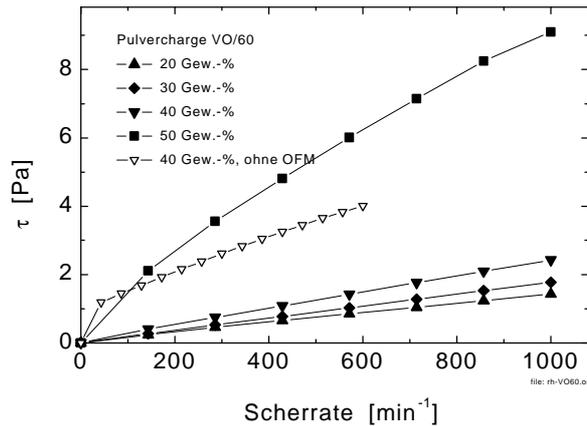


Bild 10: Fließkurven der wässrigen TiN-Suspensionen aus der Pulvercharge V0/60 (spezifische Oberfläche 35.2 m²/g) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt.

3.3 Oberflächenmodifizierung und Redispergierung von n-TaC

Zur Herstellung homogener Mehrkomponentenschlicker sollte TaC als nanoskalige Verstärkungsphase Verwendung finden. Hierzu wurde das Tantalcarbide zuerst in einem Wasser/Ethanolgemisch unter Ultraschall- und Wärmebehandlung (80 °C) gewaschen und anschließend analog TiN mit BSA oberflächenmodifiziert. Die Waschbehandlung ist notwendig, um die Pulveroberfläche zu oxidieren und damit der Oberflächenmodifizierung zugängliche Hydroxylgruppen zu schaffen. Das modifizierte Pulver wurde bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes analysiert, um Rückschlüsse über die aufgebrachte Modifikatormenge zu erhalten. Die Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Oberflächenmodifizierung von TaC V0/76 mit BSA.

Charakterisierung des modifizierten und gewaschenen Pulvers

| Pulvercharge | TaC V0/76 Lieferzustand | TaC V0/76 gewaschen | TaC V0/76 modifiziert |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| Kohlenstoffgehalt [Gew.-%] | 6,29 | 5,81 | 6,48 |

Der im Vergleich zu den Herstellerangaben (6,29% C) wesentlich niedrigere Kohlenstoffgehalt des TaC nach dem Waschen (5,81 Gew.-%) lässt darauf schließen, dass beim Waschen der überschüssige Kohlenstoff, der nicht in Form von TaC bzw. Ta₂C gebunden ist, entfernt wird. Dieser adsorbierte Kohlenstoffanteil beträgt 0,48 Gew.-%, der

von der Oberflächenmodifizierung herrührende Kohlenstoffgehalt beträgt somit 0,67 Gew.-%.

Durch die Oberflächenmodifizierung ändert sich das Zetapotential des TaC. In Bild 11 sind die Zetapotentialkurven des TaC im Lieferzustand im Vergleich zum mit BSA (GF 20) oberflächenmodifiziertem TaC dargestellt. Durch die Oberflächenmodifizierung verschiebt sich der isoelektrische Punkt deutlich in den sauren Bereich und die Gesamtladung auf der Oberfläche nimmt zu.

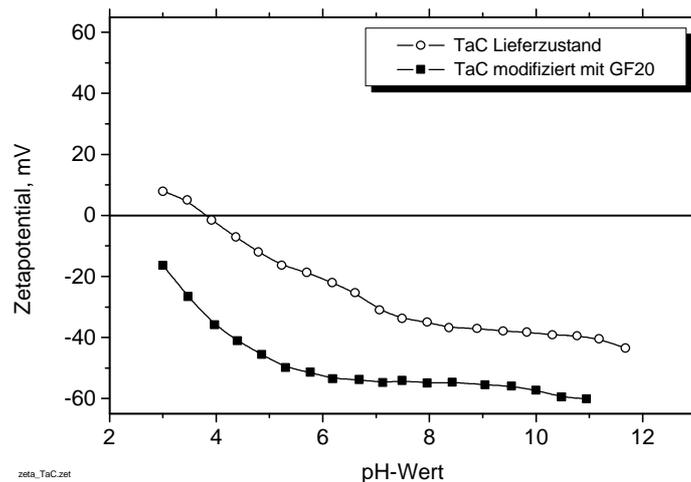


Bild 11: Zeta-Potential vom oberflächenmodifizierten n-TaC -Pulver in Abhängigkeit vom pH-Wert (Pulvercharge VO/76, spezifische Oberfläche 18.6 m²/g).

Analog der Zeta-Potentialmessung konnte bei pH=10 eine sehr gute Stabilisierung durch elektrostatische Abstoßung erzielt werden. Die TaC-Pulver wurden bei pH=10 dispergiert, die resultierende Teilchengrößenverteilung wurde mittels dynamischer Laserstreuung (UPA) gemessen, die Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt, die Partikelgrößenverteilung in Bild 12 wiedergegeben.

Tabelle 7: Teilchengrößenverteilung von mit BSA oberflächenmodifizierten n-TaC-Pulvern

| Pulvercharge / spez. Oberfläche [m ² /g] | Teilchengröße (Anzahlverteilung) [nm] | | | Teilchengröße (Volumenverteilung) [nm] | | |
|--|--|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|
| | d ₁₀ | d ₅₀ | d ₉₀ | d ₁₀ | d ₅₀ | d ₉₀ |
| VO/76 , 18.6 m ² /g | 37 | 47 | 89 | 52 | 159 | 252 |
| VO/90, 19.2 m ² /g | 41 | 54 | 93 | 53 | 120 | 212 |

Betrachtet man die Werte der Volumenverteilung (Bild 12, Tabelle 7), fällt auf, dass in Suspensionen Teilchen vorhanden sind, die in ihrer Größe deutlich über 150 nm liegen. Die

Anwesenheit der Teilchen in dieser Größenordnung ist vermutlich auf die harten Agglomerate im Ausgangspulver zurückzuführen, die nicht auseinander gebrochen werden konnten. Die Messwerte deckten sich auch mit den Ergebnissen der HTEM-Untersuchungen an diesen Pulvern.

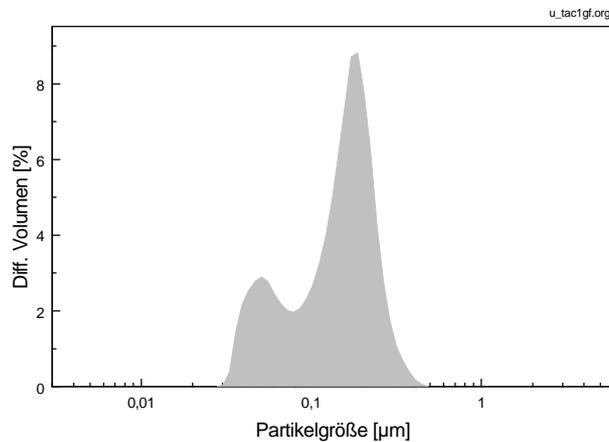


Bild 12: Partikelgrößenverteilung einer wässrigen TaC-Suspension (Tac Charge V0/76) bei pH 10.

3.4 Herstellung und Konditionierung der Kompositsuspensionen

3.4.1 System Al_2O_3 /n-TiN

Für die Herstellung von Al_2O_3 -Kompositkeramiken mit nanodisperser TiN-Verteilung waren zwei Grundvoraussetzungen zu erfüllen: i) Dispergierung von nanoskaligem TiN ii) entmischungsfreier Einbau dieser Teilchen in Al_2O_3 -Matrix.

In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, dass durch eine geeignete Oberflächenmodifizierung die nanoskaligen Pulver im Rahmen des physikalisch möglichen redispergiert werden konnten. Auch der Einsatz von Mühlen zur Agglomeratzerkleinerung konnte keine Redispergierung der TiN-Partikel auf < 100 nm bewirken.

Um zwei verschiedene Pulver parallel dispergieren zu können, ist es notwendig, dass das Zetapotential beider Komponenten bei gegebenem pH-Wert gleiches Vorzeichen hat (polydisperse Verarbeitung) oder aber entgegengesetzt geladen ist (Beschichtungs-Modus). Zur Herstellung der TiN-Komposit-Suspensionen und Pulver wurden beide Wege eingeschlagen: Komposite mit TiN-Gehalten bis 5 Vol.% TiN wurden über die Beschichtungsroute hergestellt. Über die Beschichtungsroute können nur TiN-Gehalte bis maximal 5 Vol.% erzielt werden, da dann eine vollständige Oberflächenbelegung der

Matrixkörner erreicht ist und bei einer weiteren TiN-Steigerung keine Anbindung mehr erfolgen kann. Somit wurden Komposite mit Gehalten zwischen 5 und 20 Vol.% TiN über die polydisperse Suspensionsverarbeitung hergestellt. Beide Routen sind im folgenden beschrieben.

Al₂O₃/TiN-Komposite über Beschichtungsmodus

Wie Bild 13 zeigt, weist TiN und Al₂O₃ im pH-Bereich zwischen 4.5 und 7.0 hohe Zeta-Potentiale mit entgegengesetztem Vorzeichen auf, zur homogenen Verteilung des TiN in der Aluminiumoxidmatrix ist der Beschichtungs-Modus ideal geeignet.

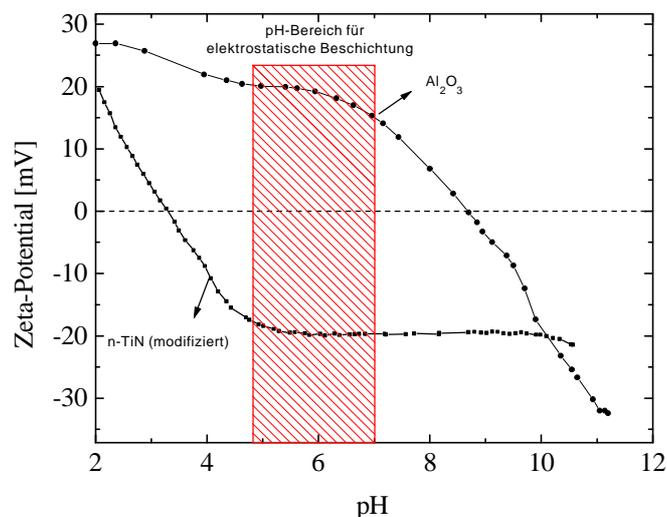


Bild 13: Zeta-Potential von Al₂O₃ und n-TiN in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH-Bereich für elektrostatische Beschichtung ist schraffiert)

Die maximale Konzentration des nanoskaligen Additivs wurde vorgegeben durch die Partikeloberfläche des Matrixkorns und der Partikelgröße des nanoskaligen Additivs, wobei eine Monolayer-Belegung des Additivs auf der Matrixpartikeloberfläche angenommen wurde. Für die verwendeten Ausgangspulver konnten über diese Methode Suspensionen mit einem maximalen n-TiN-Gehalt von etwa 6 Vol. % realisiert werden.

Für die praktische Umsetzung des Konzeptes wurden getrennt wässrige Al₂O₃- (70 Gew.%) und n-TiN-Suspensionen (30 Gew.-%) hergestellt. Die TiN-Pulver waren mit BSA oberflächenmodifiziert und wurden bei pH=10 dispergiert, die Al₂O₃-Pulver wurden bei pH=4 dispergiert. Entsprechend des angestrebten Al₂O₃/TiN-Verhältnisses in der Kompositsuspension wurden die beiden Teilsuspensionen in einer Rührwerkskugelmühle zusammengeführt und für 30 min unter einer Drehzahl von 650 U/min homogenisiert und abgesiebt. Der pH-Wert der Kompositsuspension wurde durch Zugabe von HCl bzw. Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) auf pH=5,5 eingestellt. Um die Entmischungs-

stabilität und die Güte der erzielten TiN-Verteilung zu beurteilen, wurden aus den Suspensionen über Schlickerguß Formkörper hergestellt. Die Bruchfläche der Formkörper wurden über die Scherbenhöhe per EDX nach TiN (über Ti) analysiert. Als Beispiel zeigt Bild 14 die TiN-Verteilung in einem Kompositgrünkörper.

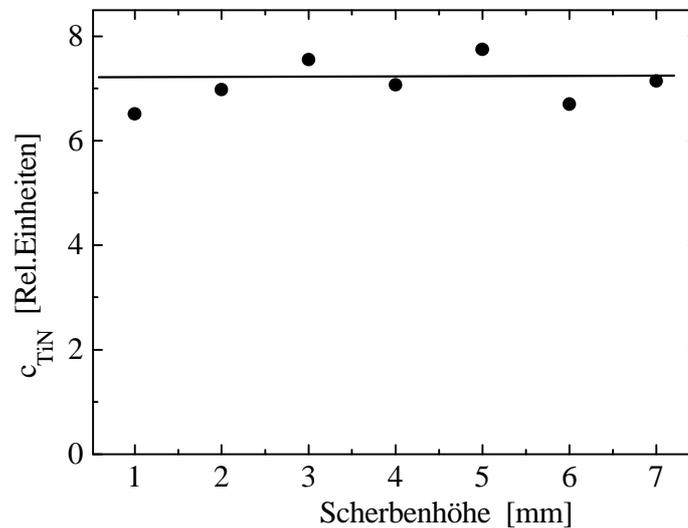


Bild 14: TiN-Verteilung in einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ -Grünkörper über die Scherbenhöhe

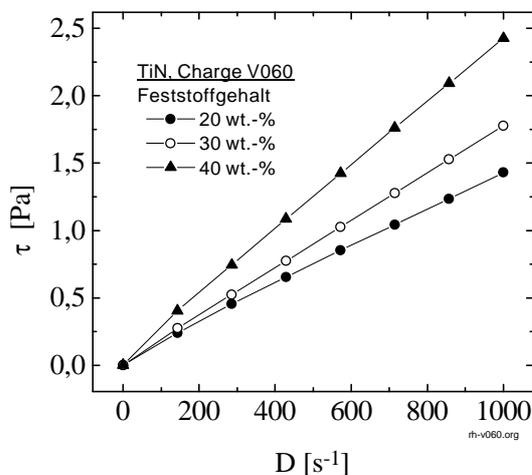
Die TiN-Konzentration der Kompositgrünkörper liegt um einen Mittelwert von $c_{\text{TiN}}=7.2$ [relative Einheiten], die Streuung ist gering und liegt um 6 %, was die sehr gute Entmischungsstabilität der beiden Komponenten bestätigt. Bild 15 zeigt eine HREM-Abbildung der Bruchfläche eines Kompositgrünkörpers. Es ist ersichtlich, dass auf der Oberfläche der Al_2O_3 -Teilchen 30 nm bis 100 nm große TiN-Teilchen plaziert sind, was wiederum auf eine erfolgreiche Beschichtung von Al_2O_3 mit n-TiN hinweist.



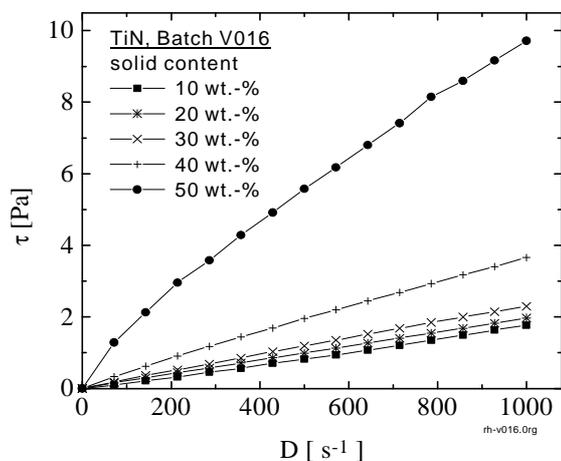
Bild 15: Bruchfläche eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ Grünkörpers der über elektrostatische Beschichtung hergestellt wurde. Auf den Al_2O_3 -Matrixkörnern konnten 30-100 nm große TiN-Partikel detektiert werden. Hinweispeile zeigen einige der TiN-Partikel.

polydisperse $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Kompositherstellung

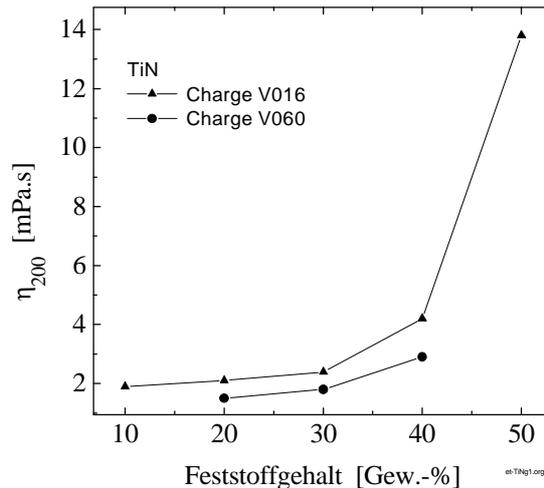
Um Komposite mit höheren TiN-Gehalten (5-20 Vol.%) herstellen zu können, wurde TiN und Al_2O_3 parallel mit gleich geladener Oberfläche dispergiert. (polydisperse Kompositherstellung). Dazu wurde TiN mit Guanidinopropionsäure (GPA) modifiziert und im basischen bei $\text{pH}=10-11$ dispergiert (vgl. Zetapotentialkurve, Bild 7). Dabei wurden wässrige Suspensionen mit verschiedenen Feststoffanteilen (10-50 Gew.%) aus den TiN-Chargen V0/60 und V0/16 hergestellt. Das Fließverhalten der Suspensionen ist in Bild 16 dargestellt.



TiN Charge V0/60



TiN-Charge V0/16



- C -

Bild 16: Fließkurven der TiN-Suspensionen aus der Pulvercharge **V0/60** in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt (oben links) im Vergleich zu den Fließkurven der Suspensionen aus der Pulvercharge **V0/16** (oben rechts); unten: Viskosität in Abhängigkeit vom TiN-Feststoffgehalt bei $D=200 \text{ min}^{-1}$

Beide Pulverchargen können zu wässrigen Suspensionen mit Feststoffgehalten bis 40 Gew.% TiN verarbeitet werden, die Newtonschen Fließverhalten zeigen. Betrachtet man die Viskosität der Suspensionen bei einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, so erkennt man, daß sie für die Charge V0/60 niedriger liegt ($\eta = 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) als für die Charge V0/16 ($\eta = 13 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Dies kann als Hinweis auf einen höheren Anteil nanoskaliger Partikel in der Suspension aus dem Pulver V0/16 gewertet werden, da nanoskalige Teilchen aufgrund ihrer starken Wechselwirkungen untereinander bei gleichen Feststoffgehalten höhere Viskositäten ergeben. Diese Beobachtung korreliert mit der deutlich höheren spezifischen Oberfläche der TiN-Charge V0/16 (50 m^2) im Vergleich zur TiN-Charge V0/60 (35 m^2), die darauf hindeutet, dass der Agglomeratgehalt in der Charge V0/60 höher ist und der Anteil nicht-agglomerierter TiN-Partikel bei der Charge V0/16 größer ist. Ab 40 Gew.% TiN kann ein leicht strukturviskoser Effekt beobachtet werden (Bild 16). Die dynamische Viskosität steigt mit zunehmendem TiN-Gehalt bis zu 40 Gew.% leicht an (2-4 mPa sec) und steigt ab 40 Gew.% deutlich auf 14 mPa sec an.

Die Al_2O_3 -Suspension wurde mit den TiN-Suspensionen in einer Rührwerkskugelmühle zusammengegeben und homogenisiert. Durch gemeinsame Dispergierung konnten Kompositschlicker bis zu 20 Vol.-% TiN-Anteil bei dynamischen Viskositätswerten $\eta_{D=200} \leq 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ hergestellt werden. Die geringe Viskosität der Kompositsuspensionen erlaubte sowohl eine direkte Formgebung über Schlickergießen als auch Verarbeitung zu Preßpulver über Gefriertrocknung.

Zur Beurteilung der TiN-Verteilung wurden aus den Suspensionen über Schlickerguß Formkörper hergestellt, an denen nach der Trocknung die TiN Verteilung über das Volumen durch EDX-Analysen gemessen wurde. Es wurde keinen TiN -Gradient festgestellt. Aus den Suspensionen mit verschiedenen TiN-Anteilen wurden über Gefriertrocknung Presspulver für die Heißpressversuche hergestellt.

3.4.2 System Al_2O_3 / n-TaC

Zur Herstellung von n-TaC/ Al_2O_3 -Kompositen wurde analog zum System n-TiN/ Al_2O_3 im Beschichtungsmodus gearbeitet, da sich dieser Modus ausgehend von den Zeta-Potentialkurven der Einzelkomponenten (Bild 17) anbot: im pH-Bereich zwischen 5 und 7 wiesen die Al_2O_3 - und n-TaC-Pulver entgegengesetzt geladene Oberflächen auf und erfüllten damit die Bedingungen für eine elektrostatische Beschichtung.

Die Herstellung der Kompositsuspensionen erfolgte ausgehend von wässrigen Al_2O_3 - und TaC -Suspensionen (Al_2O_3 : 60 Gew.-%, TaC: 30 Gew.-%). Das nanoskalige TaC-Pulver wurde vor der Verarbeitung mit BSA oberflächenmodifiziert. Es wurden zunächst 60 Gew.%ige Al_2O_3 -Suspensionen bei pH=4.5 in einer Rührwerkskugelmühle vorgelegt, bei laufender Mühle wurde die entsprechende Menge TaC-Suspension (pH=10,5; 30 Gew.%) zugegeben. Der pH-Wert wurde dabei durch Zugabe von Säure/Base auf pH=5,5 eingestellt, da in diesem pH-Bereich die größte Oberflächenladung der Al_2O_3 - und TaC-Pulver vorlag.

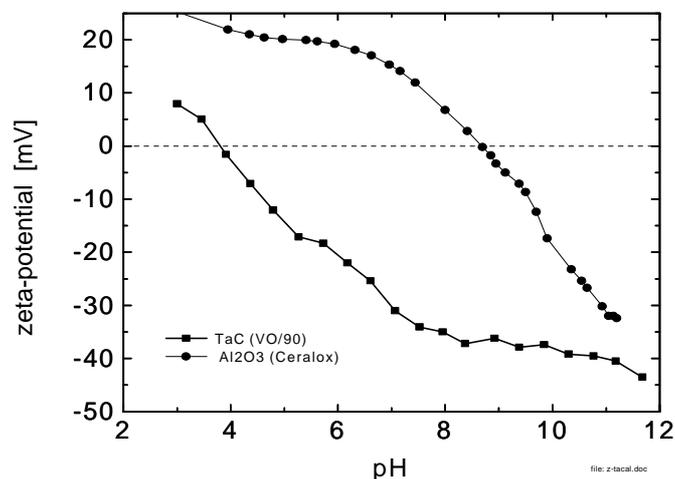


Bild 17: Zeta-Potential von Al_2O_3 und n-TaC in Abhängigkeit vom pH-Wert, Titration von pH = 11 (TMAH) auf pH = 2 (HCl)

Die Kompositsuspensionen wurden nach einer weiteren Homogenisierung (60 min) in der Rührwerkskugelmühle abgeseibt, gefriergetrocknet und zu Presspulver verarbeitet. Die Homogenität der Kompositpulver wurde licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Da der Nachweis der TaC im Kompositpulver schwierig war, konnte die homogene Verteilung des nanoskaligen Additivs am besten rückschließend aus den Gefügeuntersuchungen der gesinterten Kompositproben durchgeführt werden. Diese zeigen eine homogene TaC-Verteilung im Gefüge (vgl. auch Gefüge Kapitel 3.5.2).

3.4.3 System Si_3N_4 / n-TiN

Das eingesetzte Si_3N_4 -Matrixpulver ist ein kommerzielles sub- μm Si_3N_4 mit einer mittleren Teilchengröße von 600 nm und einem β -SN-Gehalt von 1-2%, das auch zur Herstellung von Schneidkeramiken eingesetzt wird. Prinzipiell läßt sich Si_3N_4 nur in Anwesenheit von Additiven verdichten, die mit der Oberflächenoxidschicht (SiO_2) des Pulvers bei den Sintertemperaturen flüssige Phasen bilden und dadurch eine Verdichtung ermöglichen. Für die Untersuchungen wurde als Additiv jeweils 1 Gew.-% MgO und Y_2O_3 verwendet. Der Einsatz von jeweils 1 Gew.-% der Sinteradditive erfolgte nach Rücksprache der Partner und auf Wunsch von Sandvik. Für die Schlickerherstellung sollte in einem ersten Schritt in dem System Si_3N_4 /MgO/ Y_2O_3 /n-TiN die notwendige Homogenität eingestellt werden. Hierzu waren folgende Bedingungen zu erfüllen: i) gute Dispergierbarkeit des Matrixpulvers Si_3N_4 in Anwesenheit der Sinteradditive ii) entmischungsstabile Einarbeitung von n-TiN in die Si_3N_4 /MgO/ Y_2O_3 - Suspensionen.

Zur Dispergierung des Siliziumnitrids mit seinen Sinteradditiven war der basische pH-Bereich besser geeignet als der saure, da das eingesetzte Magnesiumoxid $< \text{pH}=7$ unbeständig war und in Lösung ging. Anhand der Zetapotentialkurven der Sinteradditive und des Si_3N_4 -Pulvers (Bild 18) folgt, dass eine gleichzeitige Dispergierung im Basischen durchzuführen war.

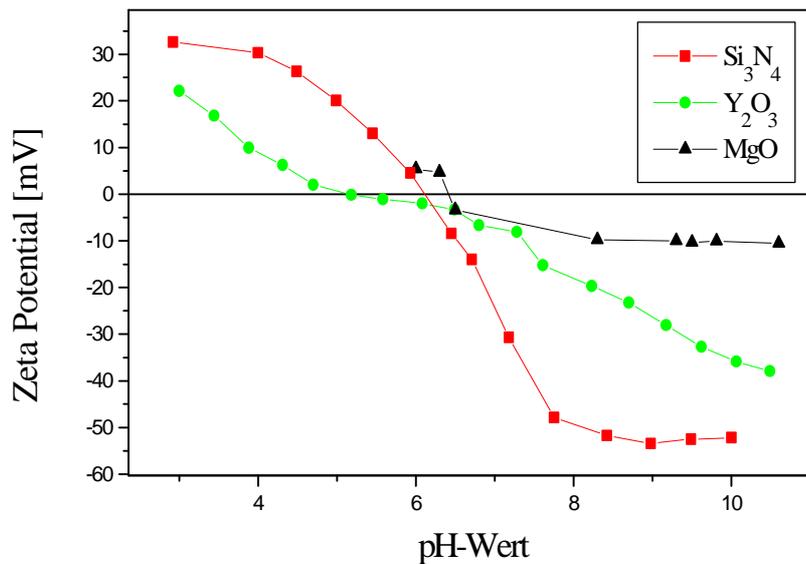


Bild 18: Zeta-Potentialverläufe der eingesetzten Ausgangspulver, bestimmt nach dem Meßprinzip der Mikroelektrophorese, titriert von pH 10 (Tetramethylammoniumhydroxid) nach pH 3 mit HCl (Si₃N₄, Y₂O₃) und Essigsäure (MgO)

Um auf den Siliziumnitridpulvern eine möglichst hohe Oberflächenladung und darüber hinaus Ankergruppen für nachfolgende Oberflächenmodifizierungen zu etablieren, wurden die Pulver bei 550° bzw. 600°C geglüht. Bedingt durch die Temperaturbehandlung erhöht sich der Sauerstoffgehalt der Pulver um 0,1 % auf insgesamt 1,27 Gew.% durch die Zunahme der Oberflächen-OH-Gruppen. Die geringe Zunahme der Glasphase wurde aus Gründen der besseren Weiterverarbeitbarkeit in Kauf genommen. So konnte der isoelektrische Punkt von pH=6 auf 4 verschoben werden, das Oberflächenpotential des Si₃N₄-Pulvers bei pH=8-10 auf ein Maximum gehoben werden. Die mit der Temperaturbehandlung einhergehende Oberflächenoxidation konnte durch DRIFT-Messungen nachgewiesen werden. Eine Intensitätszunahme der OH-Valenzschwingung bei 3750 cm⁻¹ deutete auf die Zunahme der Si-OH - Gruppen auf Kosten der Si-NH₂ bzw. Si-NH.-Gruppen hin (Bild 19).

Dies wurde auch durch DRIFT-Messungen anhand der Intensitätszunahme der OH-Valenzschwingung um 3750 cm⁻¹ festgestellt (Bild 5).

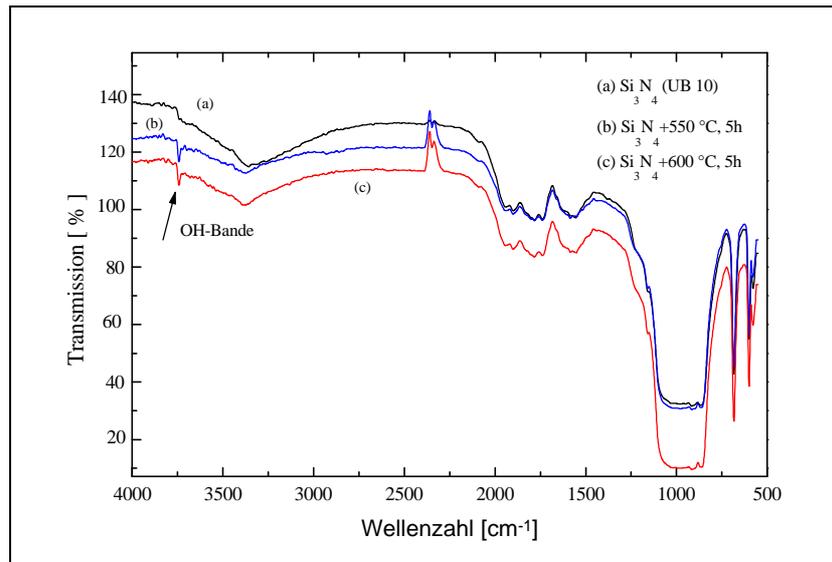


Bild 19: DRIFT-Spektren der Si_3N_4 -Pulver, die bei verschiedenen Temperaturen an Luft nachgeglüht wurden. Bei einer Wellenzahl von 3750 cm^{-1} konnte eine Intensitätszunahme der Oberflächen-OH-gruppen festgestellt werden.

Das thermisch vorbehandelte Si_3N_4 -Pulver wurde mit den Sinterhilfen Y_2O_3 und MgO in wässrige Suspensionen mit Feststoffgehalten von 55 bis 60 Gew.-% bei $\text{pH}=10$ eingearbeitet. Der Eintrag des MgO in den Schlicker erwies sich als problematisch: bereits geringe Mengen MgO führten zur Ausflockung des gesamten Schlickersystems. Diese Beobachtung wurde auch schon bei niedrigeren Feststoffgehalten (40 Gew.-%) gemacht. Grund für das Verhalten war, dass das MgO teilweise amorph vorliegt und vor allem die amorphen Anteile in Gegenwart von Ammoniumsalzen (TMAH) über die Bildung von Amin-Komplexen in Lösung gehen. Dies führt zu einer Erhöhung der Ionenstärke und zu einer Abnahme des Zetapotentials, so dass das System kollabiert, was zu einer Ausflockung aller beteiligten Pulver führte. Der alternative Einsatz von MgCO_3 führte zum gleichen Ergebnis, da das Carbonat ebenfalls in Lösung (Aminkomplexbildung) geht. Zur Herstellung einer stabilen Suspension wurde die Oberfläche des MgO -Pulvers durch eine chemische Oberflächenmodifizierung mit BSA passiviert, so dass die Löslichkeit des Pulvers stark zurückgedrängt wurde. Auf diese Weise konnten bis zu 58 Gew.-% Si_3N_4 enthaltende Schlicker hergestellt werden, die jeweils mit 1% Sinteradditiv (bzgl. Si_3N_4) hergestellt wurden. Bild 20 zeigt das Fließverhalten einer solchen Suspension, das Fließverhalten einer entsprechenden Suspension mit nicht-modifiziertem MgO als Vergleichsmessung wurde nicht ermittelt, da die Suspension ausgeflockt war.

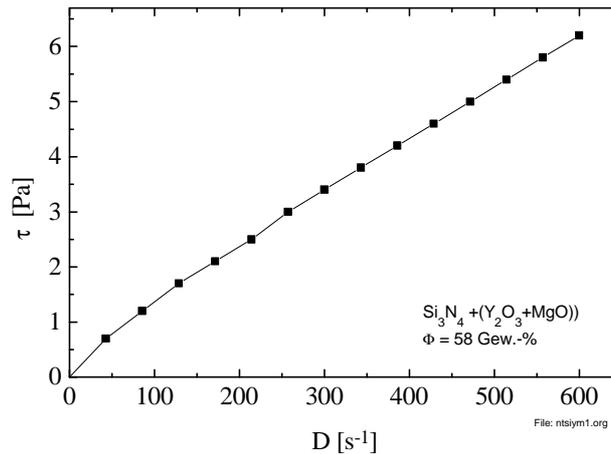


Bild 20: Fließverhalten der Si_3N_4 -Suspensionen mit jew. 1 Gew.-% MgO und Y_2O_3 und einem Feststoffgehalt von 58 Gew.-%. (pH 10)

Die Kompositsuspension zeigt Newtonsches Fließverhalten und wurde als Basis einer n-TiN/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Kompositsuspension verwendet. In einem zweiten Schritt wurde die nanoskalige Komponente TiN in das Si_3N_4 -System eingearbeitet. Um das bestehende System aus Si_3N_4 und den Sinteradditiven nicht zu destabilisieren, wurde bei pH=10 gearbeitet, TiN wurde ebenfalls bei diesem pH-Wert dispergiert und eingearbeitet. Auf diese Weise konnten polydisperse Kompositsuspensionen mit bis zu 20 vol.% TiN hergestellt und stabil weiterverarbeitet werden.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass auch versucht wurde über den Beschichtungsmodus Kompositsuspensionen des Systems Si_3N_4 / n-TiN herzustellen, indem SN-Partikel mit nanoskaligem TiN beschichtet werden sollten. Ziel war es, in einen direkten Vergleich beider prinzipieller Routen zur Herstellung von Kompositsystemen (polydispers, Beschichtungs-Modus), Vor- und Nachteile der Prozessrouten aufzeigen zu können, die ihrerseits von Nutzen für die anderen Kompositsysteme sein könnten.

Sowohl Siliziumnitrid als auch TiN zeigten im pH-Bereich von pH=4 bis pH=12 negative Zeta-Potentiale mit isoelektrischen Punkten bei $\text{pH}_{\text{IEP}} = 4.0$ (Si_3N_4) bzw. $\text{pH}_{\text{IEP}} = 3.5 - 4.0$ (TiN). Eine elektrostatische Beschichtung der reinen Ausgangspulver war somit nicht möglich, so dass es erforderlich war, die kolloidchemischen Eigenschaften der Ausgangspulver über eine Oberflächenmodifizierung in geeigneter Weise einzustellen. Dazu gab es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: die Oberflächenmodifizierung des nanoskaligen Titanitrids oder die Oberflächenmodifizierung des Siliziumnitridpulvers. Als Oberflächenmodifikatoren wurden 3-(Triethoxysilyl)propyl-bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Aminoethylaminopropyl-trimethoxysilan (AEA) eingesetzt. Die Oberflächenmodifizierung mit AEA verleiht den Pulvern basische Oberflächeneigenschaften. Damit verbunden sollte der isoelektrische Punkt im basischen liegen und sich bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ positive Oberflächenladungen einstellen. Demgegenüber

waren für die Oberflächenmodifizierung mit BSA nach Hydrolyse der Anhydridgruppe zu Carboxylgruppen eine Verstärkung der sauren Eigenschaften des TiN zu erwarten. Bild 21 zeigt eine Gegenüberstellung der Zeta-Potentialkurven im Bereich von pH=2 bis pH=12 der Ausgangspulver mit verschiedenen Oberflächenmodifizierungen, die obige Vermutungen bestätigten.

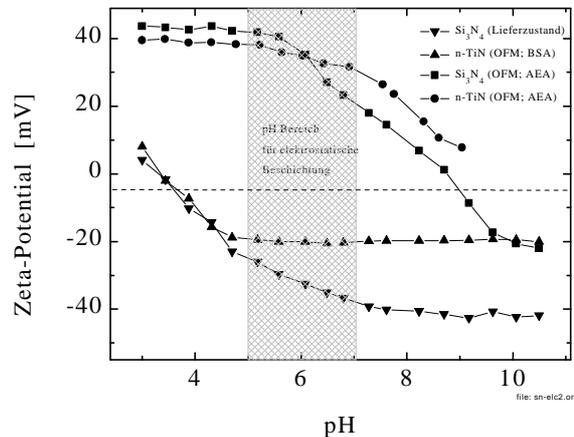


Bild 21: Zeta-Potential-Kurven des Si_3N_4 - bzw TiN-Ausgangspulvers in Abhängigkeit vom pH-Wert vor und nach der Oberflächenmodifizierung.

Ein Vergleich der Zeta-Potential-Kurven von mit AEA modifiziertem TiN und unbehandeltem Siliziumnitrid zeigt, dass im Bereich von pH=5 bis pH=7 die Pulver entgegengesetzt geladene Oberflächen besitzen, wie sie für eine elektrostatische Beschichtung benötigt werden. Teilchengrößenmessungen in diesem pH-Intervall ergaben, dass das Siliziumnitrid auf seine Primärteilchengröße (300 -350 nm) redispergiert werden konnte, während für das mit AEA oberflächenmodifizierte Titannitridpulver mittlere Teilchengrößen zwischen 1-4 μm bei einer Primärteilchengröße von ca. 60 nm gemessen wurden. Die schlechte TiN-Dispergierung konnte dabei auf die AEA-Oberflächenmodifizierung zurückgeführt werden, da das Zetapotential dieser Pulver im pH-Bereich nahe pH=7 schon deutlich abgesenkt ist. Eine vollständige Dispergierung des mit AEA modifizierten TiN-Pulver gelang erst bei pH < 3, wobei eine elektrostatische Beschichtung des Si_3N_4 in diesem pH-Bereich aber nicht mehr möglich ist. Deutlich günstigere Ergebnisse wurden für das mit BSA modifizierte TiN erhalten. Das gleiche n-TiN-Pulver lies sich nach der Oberflächenmodifizierung mit BSA bei pH=6 auf mittlere Teilchengrößen von 60 nm redispergieren. Schlußfolgerung aus diesen Ergebnissen war, dass für die elektrostatische Beschichtung ein AEA-modifiziertes Si_3N_4 und BSA-modifiziertes TiN geeignet waren, da diese Pulver im pH-Bereich von 4-7 entgegengesetzte Oberflächenladungen aufwiesen und in diesem pH-Bereich sehr gut redispergiert werden konnten. Da sich MgO aber im Sauren auflöst und die bei pH=10

Wirksame Oberflächenpassivierung in diesem Bereich versagt, konnte über den Beschichtungs-Modus keine Kompositpulver hergestellt werden.

3.4.4 System WC / n-TiN

Im System WC/TiN sollte das hochsinteraktive nanoskalige TiN die üblicherweise eingesetzten metallischen Flüssigsinterhilfsmittel (Co, Fe, Ni) ersetzen. Man erwartete bei positivem Verlauf eine deutlich verbesserte Warmhärte. Aus diesem Grund wurde WC als Matrixpulver mit n-TiN zu einem Kompositpulver verarbeitet. Nach ersten Sinterversuchen, die in Kapitel 3.5.3 beschrieben sind, zeigte sich, dass Co in geringen Mengen zu den Kompositen zugegeben werden mußte. Diese Anforderung machte es notwendig, das WC/TiN-Kompositsystem um Co als weiterem Additiv zu ergänzen.

Zur Herstellung der Kompositpulver über den naßchemischen Weg galt es unter Beachtung der sehr großen Dichteunterschiede des WC ($d=15,6 \text{ g/cm}^3$) und des TiN ($d=5,2 \text{ g/cm}^3$) stabile und homogene Kompositschlicker herzustellen.

Als Ausgangspulver wurde WC DS-60 von H.C. Starck mit folgenden Eigenschaften verwendet: spezifische Oberfläche: $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$, Teilchengröße: $d_{90,\text{Anzahl}}=183 \text{ nm}$; $d_{90,\text{Volumen}}=426 \text{ nm}$, $\text{pH}_{\text{iep.}}=6,8$; Sauerstoffgehalt 0.32 Gew.-%. Das Pulver konnte ohne weiteren Additive bei pH-Werten von 2 bis 3 zu stabilen Suspensionen mit Feststoffgehalten bis zu 30 Vol% (86,9 Gew%) verarbeitet werden. Nach ein bis zwei Stunden wurde ein starker Viskositätsanstieg der WC-Suspension bis hin zu einer pastösen Masse beobachtet. Dieser Viskositätsanstieg hing vermutlich mit einer Vernetzung der auf der Pulveroberfläche vorhandenen und in Wasser teilweise gelösten Isopolysäuren des Wolframoxids zusammen, die im Säuren eine starke Tendenz zur Kondensation besitzen und den starken Viskositätsanstieg verursachten.

Um über größere Zeiträume stabile WC-Suspensionen zu erhalten, wurde die Oberfläche des Pulvers durch eine Ethanolbehandlung gereinigt. Das so behandelte WC-Pulver wurde in Wasser ohne weitere Additive bis zu 30 Vol% Feststoffgehalt (86,9 Gew%) dispergiert. Der pH-Wert der Suspension lag bei $\text{pH}=2,7$. Die dynamische Viskosität ($\eta_{200}=18 \text{ mPa s}$) zeigte über einen Zeitraum von mehreren Tagen keine signifikante Veränderung.

Zur Einarbeitung des TiN wurden mit Guanidinopropionsäure modifizierte n-TiN-Pulver in Form wässriger Suspensionen zu den WC-Suspensionen gegeben. Um eine gute Dispergierung der Einzelkomponenten in der Kompositsuspension zu erzielen, wurden die modifizierten WC- und TiN-Pulver mit einer einheitlichen Dispergierhilfe dispergiert. Als besonders günstig erwies sich Triethylamin (TEA). TEA hat gegenüber dem zuvor

verwendeten Tetraethylammoniumhydroxid (TBAH) den Vorteil, dass die Ionenstärke deutlich geringer ansteigt und damit die Dispergierung nicht ungünstig beeinflusst wurde. Über Partikelgrößenmessungen (UPA) konnte keine Aussage über die TiN-Verteilung gemacht werden, da die feinsten WC-Körner, wie auch die TiN-Partikel, zwischen 50 - 100 nm lagen. Der Dispergierzustand wurde statt dessen mit Hilfe rheologischer Untersuchungen charakterisiert, da hierbei prinzipiell reversible Agglomerationsprozesse, wie sie in unzureichend stabilisierten Suspensionen auftreten können, beobachtet werden können. Bild 8 gibt das Fließverhalten einer 5-Vol% igen Kompositsuspension (83.9 Gew%ige WC + 30 Gew%ige TiN-Suspension) wieder.

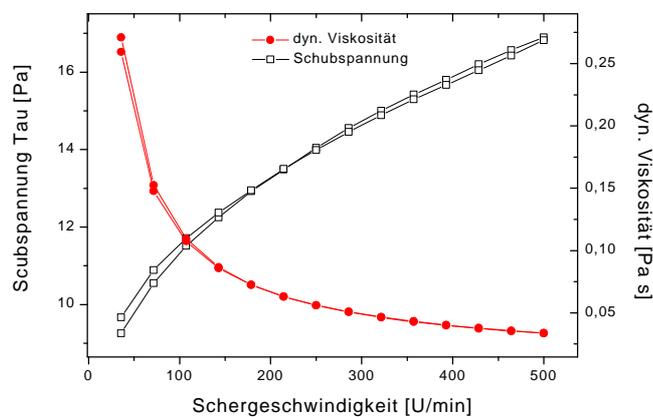


Bild 8: Fließverhalten einer 5 Vol% TiN enthaltenden WC/TiN-Kompositsuspension (83.9 Gew.%ige WC-Suspension + 30 Gew%ige TiN-Suspension).

Das strukturviskose Fließverhalten ist während ansteigender und abfallender Scherbelastung identisch und zeigt keine zeitlichen Hystereseeffekte, so dass die Strukturviskosität mit recht großer Wahrscheinlichkeit nicht, oder nur zu einem geringen Anteil, auf Agglomerationsprozesse zurückgeführt werden kann. Verantwortlich für die Scherentzähung ist vermutlich die große Trägheit der WC-Partikel (Dichte: 15.6 g/cm³).

Nachdem die separat hergestellten WC- und TiN-Suspensionen zusammengeführt waren, wurde Co suspendiert und zugegeben. Auffällig war, dass nach Zugabe des metallischen Cobalts die Kompositsuspension innerhalb weniger Minuten einen starken Viskositätsanstieg bis hin zur Pastenbildung durchlief, verursacht durch das eingebrachte Co, das oberflächlich oxidiert war. Vermutlich verbrücken die Oberflächen-OH-Gruppen mit den Teilchen der schon recht hoch gefüllten Kompositsuspension und verursachten den Viskositätsanstieg. Der Viskositätsanstieg erschwerte die Verarbeitung des Kompositschlickers erheblich, da eine Homogenisierung aller Einzelkomponenten in einer hoch-viskosen Masse nicht sichergestellt werden konnte. Durch Abschirmung der Co-Oberfläche mit 3-

(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (BSA) konnte der Anstieg der Viskosität auf 15-20 Minuten hinausgezögert werden. Der Effekt der Oberflächenmodifizierung an Co wurde durch die Messung des pH-Wertes in wässrigen Co-Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Durch die Zugabe von 1 g Co-Pulver in 35 ml H₂O (pH=4) stieg der pH-Wert auf pH=9 an. Durch die Oberflächenmodifizierung wird der pH-Anstieg zeitlich verzögert, was als Verringerung der Wechselwirkung von Co in wässriger Umgebung interpretiert wird (vgl. Bild 22)

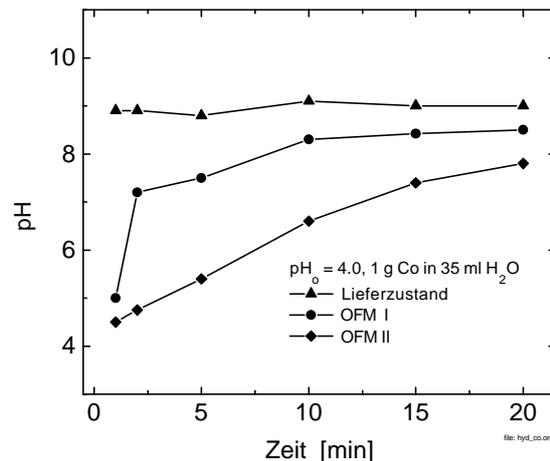


Bild 22: Zeitlicher Verlauf des pH-Wert-Anstiegs in wässriger Lösung durch Zugabe von Co. Durch die Oberflächenmodifizierung kann der Effekt um ca. 15 min verzögert werden.

Der zeitlich verzögerte Anstieg des pH-Wertes in wässrigen Suspensionen aus oberflächenmodifiziertem Co ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch Korrosionsprozesse an der Oberfläche des Co-Partikel, die mit dem Lochfraß an metallischen Flächen verglichen werden kann, mit der Zeit kleinste Cobaltoxidpartikel abgetragen wurden und damit die abschirmende BSA-Oberfläche gegen „freie“ Co-Partikeloberfläche ausgetauscht wurde, die dann den Viskositätsanstieg verursachte. Da die Zugabe von Co-Pulver nach ca. 15-20 min zu einer Versteifung der Suspension führte, wurde die Kompositsuspension im Taumelmischer für 1 h homogenisiert. Und anschließend über Gefriertrocknung zu Presspulver verarbeitet. Darüber hinaus hatte die Viskositätszunahme nach einer Homogenisierung der Einzelkomponenten den Vorteil, dass einer Teilentmischung durch die hohen Dichteunterschiede der Komponenten gut entgegengewirkt werden konnte.

Die TiN-Verteilung im Kompositpulver wurde rasterelektronenmikroskopisch mit Unterstützung von EDX-Analysen beurteilt. Das folgende Bild 23 gibt die TiN-Verteilung eines WC/Co/TiN-Kompositpulvers (TiN-Charge: V0-67) wieder.

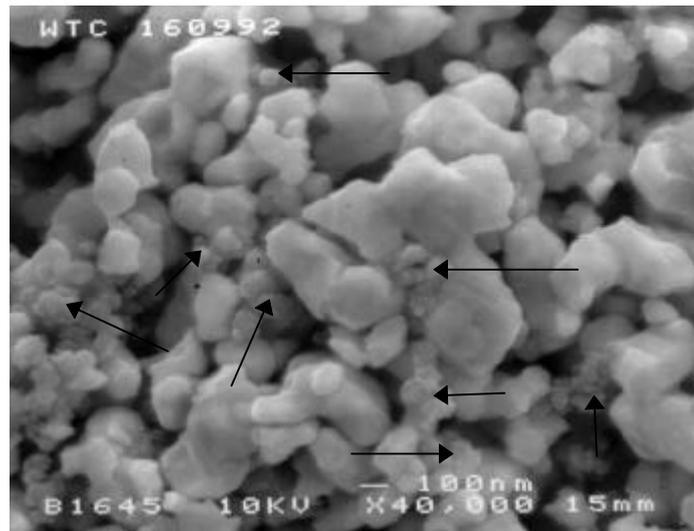


Bild 23: HREM-Aufnahme zur Bewertung der TiN-Verteilung in WC/Co/TiN-Kompositpulvern (TiN-Charge: V0-67). Ein Teil der TiN-Partikel wurde mit Pfeilen gekennzeichnet.

Neben feinverteiltem TiN, das bis auf Primärpartikelgröße redispersiert wurde, sind TiN-Agglomerate bis über 200 nm zu erkennen. Die eingesetzten n-TiN-Pulver konnten im Kompositpulver redispersiert und homogen verteilt werden, wobei bereits im Lieferzustand vorhandene harte Agglomerate nicht aufgebrochen werden konnten und damit in den Kompositen auch sub- μm TiN-Partikel vorlagen.

3.5 Sintern und Eigenschaften der gesinterten Komposite

Kapitel 3.5 beschäftigt sich mit der Verdichtung der verschiedenen Kompositpulver mittels Heißpressen, die Probekörper wurden in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

3.5.1 System Al_2O_3 / n-TiN

Um den Einfluß des nanoskaligen Additivs TiN auf die Eigenschaften der Aluminiumoxidkeramik zu untersuchen, wurden verschiedene Gehalte an nanoskaligen TiN zwischen 1 und 20 Vol.% eingestellt. Wie bereits bei der Herstellung der Kompositrouten erwähnt wurde, können TiN-Gehalte bis 5 Vol.% über die Beschichtungsroute hergestellt werden. Höhere TiN-Gehalte können nur über die polydisperse Route dargestellt werden, wobei n-TiN und Al_2O_3 bei gleichem pH-Wert gleichgeladene Oberflächenladungen besitzen. Die entsprechend hergestellten Kompositpulver wurden bei Temperaturen zwischen 1500°C und 1600 °C und Drücken zwischen 25-35 MPa für 30 min. Die Proben wurden unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgeheizt und unter fließendem Stickstoff verdichtet.

Tabelle 8 zeigt die Dichtewerte der Kompositproben mit TiN-Anteilen (Charge V0/60) zwischen 0 und 20 Vol.-%, die mit den oben beschriebenen Parametern heißgepresst wurden.

Tabelle 8: Dichtewerte der Kompositproben mit TiN-Anteilen zwischen 0-20 Vol.% (TiN-Charge V0/60) nach dem Heißpressen (1550°C, 25 MPa)

| | TiN-Gehalt [Vol.-%] | | | | | | |
|------------------------|------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 0 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| r [g/cm ³] | 3.97 | 3.987 | 3.987 | 4.03 | 4.09 | 4.14 | 4.20 |
| D [%] | 99.8 | 99.9 | 99.5 | 99.7 | 99.7 | 99.6 | 99.6 |

Die Kompositproben konnten bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 1550 °C (30 min) nahezu porenfrei verdichtet werden (relative Dichte > 99.5 %). Die TiN-Verteilung im Komposit wurde anhand von Gefügeuntersuchungen charakterisiert. Bei TiN-Gehalten ≤ 5 Vol.-% konnte ein gleichmäßiges Gefüge erzielt werden, wie es beispielhaft an einer Probe mit 2.5 Vol.-% TiN in Bild 24 dargestellt ist.

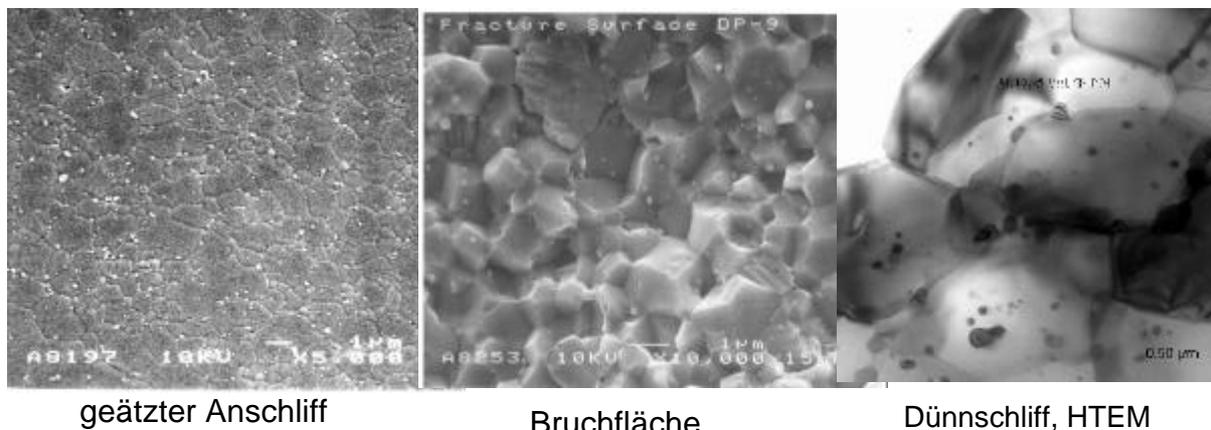


Bild 24: Gefüge einer heißgepressten Al₂O₃/TiN-Kompositprobe mit einem TiN-Gehalt von 2.5 Vol.-%, links: geätzter Anschliff, Mitte: Bruchfläche, rechts: HTEM-Aufnahme

Neben den feinen TiN-Teilchen unter 100 nm lagen im Gefüge bis zu 200 nm große TiN-Aggregate (Bild 24, links) vor. Der Bruchmodus ist interkristallin (Bild 24, Mitte). Der hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Dünnschliff-Aufnahme (Bild 24, rechts) zeigt, dass TiN-Teilchen unter 100 nm überwiegend in den Al₂O₃-Körnern eingeschlossen sind.

Bei TiN-Gehalten über 10 Vol.% wurde im Gefüge eine verstärkte Aggregation des zugesetzten nanoskaligen TiN beobachtet, wie die Gefügeanschliffe in Bild 25 zeigen. Die hellen Flächen konnten dem TiN zugeordnet werden. Mit steigendem TiN-Gehalt bildete sich ein „TiN-Netzwerk“ aus, da die TiN-Anlagerung vor allem an den Korngrenzen der Al_2O_3 -Körner erfolgte.

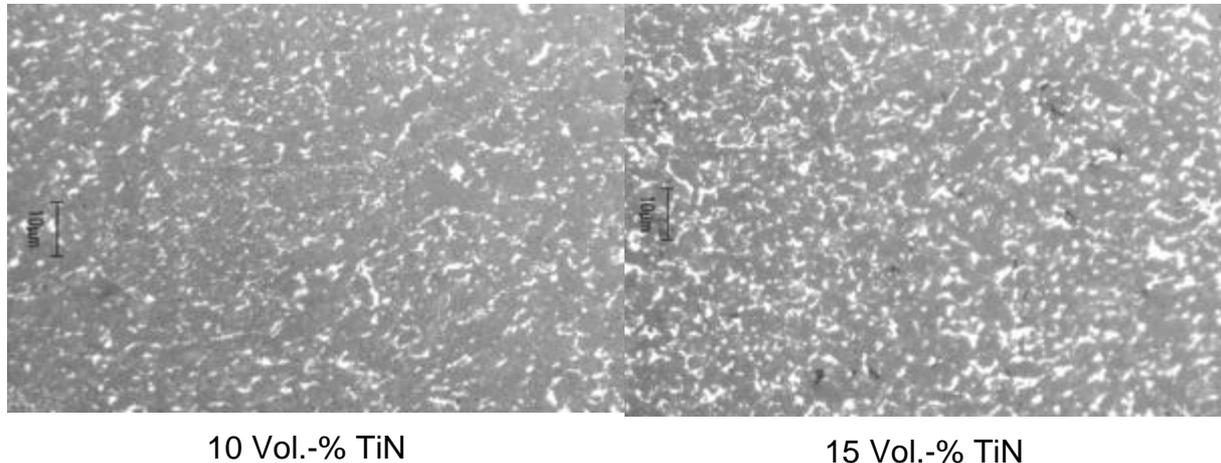


Bild 25: Gefüge von heißgepressten $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-TiN}$ -Kompositen (Auflichtmikroskop, ungeätzt) links: 10 Vol.-% TiN; rechts: 15 Vol.-% TiN

Die Gefügedaten und mechanische Kennwerte dieser Proben sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die Matrixkorngröße nimmt durch Zugabe von bis zu 5 Vol.% TiN von 2,2 μm (reines Al_2O_3) auf 1,05 μm ab, eine weitere Steigerung des TiN-Gehaltes ergab aber wieder eine leichte Zunahme der Matrixkorngröße von 1,05 μm (5 Vol. % TiN) auf 1,25 μm (20 Vol.% TiN). Mit zunehmendem TiN-Gehalt wurde eine leichte Abnahme der Härte von 19,5 GPa (0 Vol.-% TiN) auf 18,7 GPa (20 Vol.-% TiN) beobachtet. Nur an Proben mit 1 Vol.-% TiN wurde ein leichter Anstieg der Härte ($\text{HV}_{10} = 20,3$ GPa) im Vergleich zu monolithischem Al_2O_3 ($\text{HV}_{10} = 19,5$ GPa) beobachtet.

Tabelle 9: Gefügekennwerte, mechanische Daten sowie elastische Konstante der Al₂O₃/TiN-Kompositproben mit TiN-Gehalten zwischen 1 Vol.% -20 Vol.%

| | TiN-Gehalt | | | | | | |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|
| | [Vol.-%] | | | | | | |
| | 0 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| Korngöße [µm]* | 2.2 | 1.25 | 1.1 | 1.05 | 1.2 | 1.15 | 1.3 |
| E-Modul [GPa] | 402 | 398 | 397 | 387 | 398 | 406 | 407 |
| G-Modul [GPa] | 163 | 161 | 161 | 156 | 162 | 164 | 164 |
| HV₁₀ [GPa] | 19.5 | 20.3 | 19.7 | 19.2 | 18.9 | 18.7 | 18.7 |
| K_{IC} [MPa·m^{0.5}] | 3.0 | 2.7 | 3.3 | 2.7 | 3.5 | 4.2 | 3.8 |
| Anstis | | | | | | | |
| S_b [MPa] | 288 | 386 | 251 | 311 | 553 | 459 | 453 |

Die Bruchzähigkeit wurde nach der ICL (Intendation-Crack-Length)-Methode unter der Annahme einer median/radialen Rissgeometrie unter Verwendung des Auswertungsansatzes nach Anstis ermittelt. Wie Tabelle 9 zeigt, wurden deutliche Verbesserungen der K_{IC}-Werte erst ab TiN-Gehalten ≥ 10 Vol.-% erzielt. Hier lagen die Bruchzähigkeiten (Anstis) zwischen 3,5 und 4,2 MPa·m^{0.5}. Dies entspricht einer Steigerung von 17 bis 40 % gegenüber dem reinem Al₂O₃.

In der Literatur werden die Herstellung und Eigenschaften von Al₂O₃/TiN - Kompositkeramiken beschrieben, die über 15 Vol.-% TiN enthalten [9,10,11]. Ähnlich wie die Ergebnisse in diesem Bericht wird bei diesen TiN-Gehalten eine deutliche Verbesserung der Bruchzähigkeit und die Biegebruchfestigkeit gegenüber dem reinen Al₂O₃ festgestellt.

Neuere Untersuchungen von Anja und Roberts über die Rißgeometrie und -morphologie in Al₂O₃/SiC-Kompositkeramiken ergaben, dass im System Al₂O₃/SiC Palmqvist-Risse vorliegen. Für die Berechnung der K_{IC}-Werte wurde wegen der beobachteten Palmqvist-Risse aus den ICL-Messungen der Auswertungsansatz entsprechend nach Niihara modifiziert [12]. Der für Palmqvist-Risse gültige Ansatz liefert im Vergleich zu dem Ansatz nach Anstis um 30 bis 60 % höhere K_{IC}-Werte. Basierend auf dieser Publikation wurde die Rissgeometrie und -morphologie der Al₂O₃/TiN-Kompositproben untersucht. Die Untersuchungen ergaben ernsthafte Hinweise, dass auch im vorliegenden System Al₂O₃/TiN Palmqvist-Risse vorliegen, wobei eine definitive Zuordnung nicht getroffen werden konnte. Unter Voraussetzung dieser Annahme, würden sich rechnerisch im vorliegenden Kompositssystem Al₂O₃/TiN deutlich höhere K_{IC}-Werte ergeben. Es ist anzumerken, dass die beobachtete Verbesserung der mechanischen Kennwerte erst bei TiN-Gehalten über

10 Vol.-% eintraten. Diese Komposite zeigten aber eine starke Aggregation des TiN (vgl. Bild 25) bis zu Partikelgrößen im μm -Bereich und die Ausbildung eines „TiN-Netzwerkes“ (TiN-Anlagerung an den Korngrenzen der Matrixkörner) konnte beobachtet werden. Damit sind die beobachteten Eigenschaftsverbesserungen nicht auf einen „Nanoeffekt“ zurückzuführen, der im Rahmen dieses Projektes untersucht werden sollte und die Eigenschaften sollten mit gröberen Pulvern ebenfalls einstellbar sein.

Um festzustellen, ob in einem TiN-Konzentrationsbereich ≤ 5 Vol.-% mit kleineren TiN-Partikeln eine auf die nanoskalige TiN-Teilchen zurückzuführende Eigenschaftsverbesserung auftritt, wurden Kompositpulver mit TiN-Gehalten bis 5 Vol.-% nach der Methode der elektrostatischen Beschichtung hergestellt und über Heißpressen verdichtet. Die elektrostatische Beschichtung wurde gewählt, um die Partikel im Kompositsystem möglichst zu immobilisieren und damit einer TiN-Agglomeration während der Grünkörperherstellung und im moderaten Temperaturbereichen (bis 250°C) während der Verdichtung möglichst einzudämmen. Für die Erzielung feinkörnigerer Gefüge wurde dabei die Heißpresstemperatur von 1550°C auf 1500°C reduziert bei gleichzeitiger Erhöhung des Pressdruckes von 25 MPa auf 35 MPa.

Bild 26 zeigt die Gefügaufnahmen einer verdichteten Probe mit 5 Vol.-% TiN, die unter repräsentativen Gesichtspunkten ausgewählt wurde. Das lichtmikroskopische Bild 26a zeigt ein gleichmäßiges Gefüge mit einer homogenen TiN-Verteilung (helle Flächen). Dies bestätigte sich durch die HREM-Aufnahmen an den thermisch geätzten Anschliffflächen in Bild 14b und 14c. Die TiN-Teilchen mit Teilchengrößen um 100 nm sind nanodispers an den Korngrenzen plziert. Vereinzelt beobachtet man TiN-Teilchen, die in den Al_2O_3 -Körnern eingeschlossen sind.

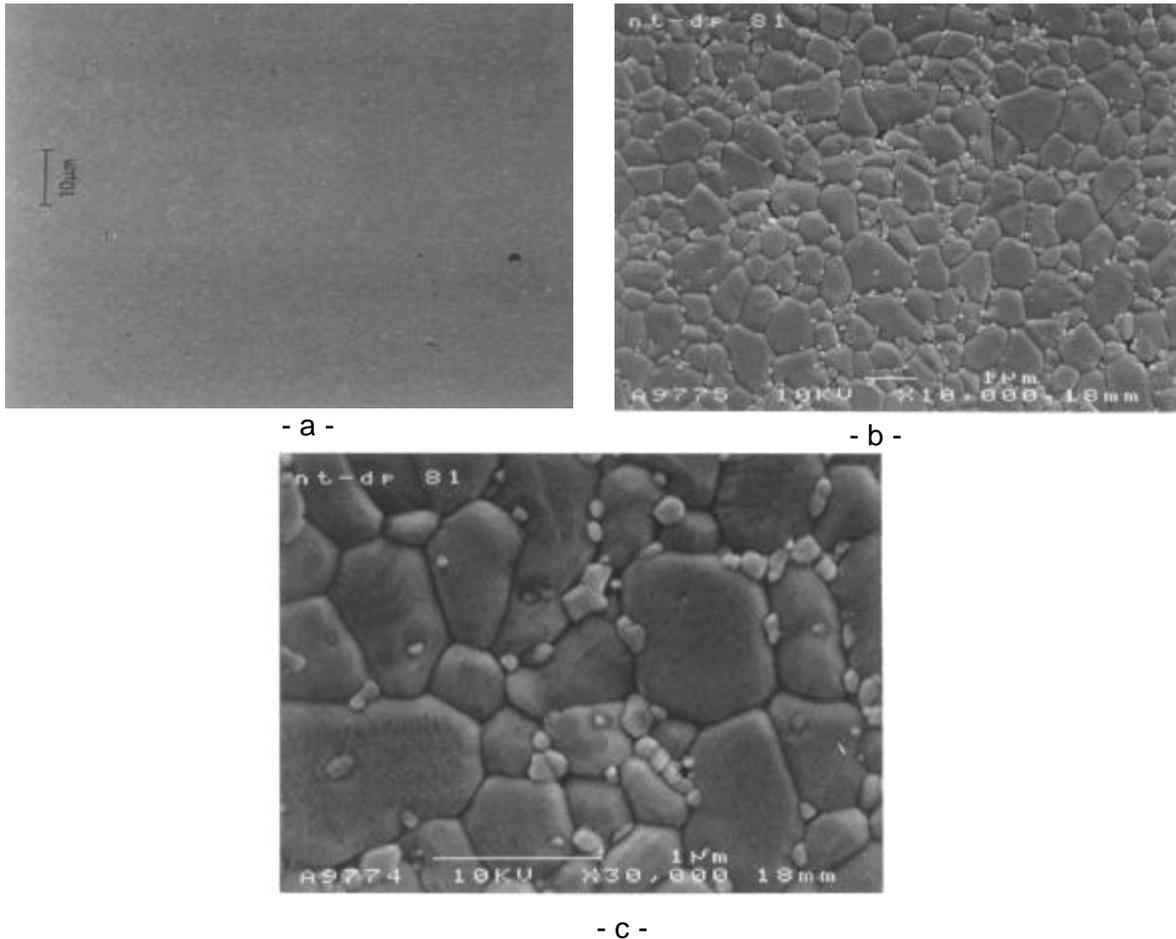


Bild 26: Gefüge einer heißgepressten Al_2O_3 / TiN - Probe mit 5 Vol.-% TiN ($\rho = 4.02 \text{ g/cm}^3$), a) polierte Oberfläche, b) HREM-Übersichtaufnahme (geätzt), c) HREM-Ausschnittvergrößerung (geätzt)

Tabelle 10 fasst die Gefügekennwerte und mechanischen Eigenschaften dieser Proben zusammen. Die Gesamtbetrachtung der Daten in Tabelle 10 ergibt, dass die Eigenschaften von Al_2O_3 für TiN-Konzentration ≤ 5 Vol.-% trotz der homogenen TiN-Verteilung und dadurch erzielten feineren Gefüge im Vergleich zu monolithischem Al_2O_3 nicht verbessert werden.

Tabelle 10: Gefügekennwerte und mechanische Eigenschaften der heißgepressten Al_2O_3 /n-TiN- Proben mit verschiedenen TiN-Gehalten (Heißpreßparameter: 1500 °C, 35 MPa, 30 min)

| TiN Gehalt [vol.-%] | r [g/cm^3] | G [μm] | HV ₁₀ [GPa] | S_b^* [MPa] | K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$] Auswertung nach Anstis | K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$] Auswertung nach Niihara |
|---------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|---------------|--|---|
| 0.0 | 3.98 | 1.24 | 20 ± 0.75 | 285 ± 21 | 2.43 ± 0.15 | 4.77 ± 0.15 |
| 1.0 | 3.99 | 1.46 | 20 ± 0.5 | 291 ± 30 | 2.71 ± 0.25 | 5.02 ± 0.20 |
| 2.5 | 4.01 | 0.69 | 20 ± 0.4 | 337 ± 30 | 2.42 ± 0.1 | 4.78 ± 0.1 |
| 5.0 | 4.02 | 0.65 | 20 ± 0.5 | 285 ± 25 | 2.63 ± 0.1 | 4.93 ± 0.1 |

*: 4-PB, 10/20, 3x4x25 mm³

Vergleicht man die Matrixkorngröße, so konnte eine deutliche Abnahme der Al₂O₃-Körner von 1,24 µm (reines Al₂O₃) auf 0,65 µm (5 Vol.% TiN) erreicht werden. Die in Tabelle 9 zusammengestellten Matrixkorngrößen liegen vergleichsweise höher, die erzielte Kornfeinung ist schwächer ausgeprägt. Grund dafür ist die beim Heißpressen höhere Temperatur (1550°C) und ein Pressdruck von 25 MPa, während hier (Tabelle 10) bei Temperaturen von 1500°C und 35 MPa Pressdruck gearbeitet wurde. Eine Absenkung der Verdichtungstemperatur bei steigendem Pressdruck führte ebenso zu einer Kornfeinung, wobei der Unterschied bei reinen Al₂O₃-Matrixkörnern 44 % beträgt und bei 5 Vol.% TiN-haltigen Kompositen 38 % beträgt.

Um den Einfluß der Feinheit der TiN-Pulver auf die mechanischen Eigenschaften von Al₂O₃/TiN-Kompositen zu untersuchen, wurden Kompositpulver mit 5 Vol.-% TiN verschiedener Feinheit unter gleichen Parameter heißgepresst (1550 °C, 25 MPa, 30 min). Die Eigenschaften der hergestellten Kompositkeramiken sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Gefügekenwerte und mechanische Eigenschaften der heißgepressten Al₂O₃/n-TiN- Proben mit 5 Vol.-% n-TiN verschiedener Feinheit (Heißpressparameter: 1500 °C, 35 MPa, 30 min)

| TiN sp.Oberfläche [g/m ²] | r [g/cm ³] | G [µm] | HV ₁₀ [GPa] | S _b [*] [MPa] | K _{IC} [MPa.m ^{0.5}] Anstist | K _{IC} [MPa.m ^{0.5}] Niihara |
|--|---------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 3.7 (TiN Grade C) ∅ _{BET} : 310 nm | 4.02 | 1.55 | 20.8 ± 0.5 | 398 | 2.7 | 4.7 |
| 35 (VO/60) ∅ _{BET} : 33 nm | 4.02 | 1.05 | 19.2 ± 0.5 | 311 | 2.7 | 5.0 |
| 83 (VO/29) ∅ _{BET} : 14 nm | 4.00 | 0.43 | 21.2 ± 0.6 | n.b | 2.3 | 5.0 |

*: 4-PB, 10/20, 3x4x25 mm³

Durch den Einsatz feinerer TiN-Partikel konnte eine Kornfeinung der Matrix erzielt werden. So sank die mittlere Korngröße von 1,55 µm bei grobem TiN enthaltenden Kompositen auf 1,05 µm bei Partikelgrößen von ∅_{BET}: 33 nm und auf Matrixkorngrößen von 0,43 µm bei Verwendung von TiN der Charge VO/29 mit Partikelgrößen von ∅_{BET}: 14 nm. Die mechanischen Eigenschaften wurden dadurch aber nicht gravierend verändert. So konnte die Risszähigkeit K_{IC} um 2,7 MPa.m^{0.5} bei grobem und feinen TiN gemessen werden, und eine entsprechend der Kornfeinung einhergehende leichte Abnahme der Risszähigkeit bei

der Kompositprobe mit TiN V0/29. Die Bruchzähigkeit sank leicht von 398 MPa auf 311 MPa durch den Einsatz von feinerem TiN.

Schlußfolgerung daraus ist, dass auch feinere TiN-Pulver keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ Kompositkeramiken bewirken. Jüngere Literaturdaten deuten darauf hin, dass die Korngrenzenfestigkeit in Aluminiumoxidkeramiken durch den Einbau von TiN abgesenkt wird [13, 14] und dadurch kann keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Vor diesem Hintergrund führt eine Anreicherung des TiN an der Korngrenze mit zunehmender TiN-Feinheit zu einer leichten Abnahme der mechanischen Eigenschaften, da durch feinere Pulver eine höhere Matrixkornoberfläche belegt wird.

Alternativ zu sub- μm -Aluminiumoxid wurde zur Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TiN}$ -Kompositkeramiken auch nanoskaliges $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Matrixphase eingesetzt. Bild 27 zeigt das Gefüge eines solchen Komposites, der 5 Vol.% TiN enthält. Im Vergleich zu den Kompositen mit sub- μm -Korund fällt auf, dass der überwiegende (sichtbare) Anteil der n-TiN -Teilchen in die Matrixkörner eingeschlossen wurde. Die TiN-Partikel haben im Komposit Größen bis 150 nm, wohingegen die Matrix ein außerordentliches Kornwachstum während der Verdichtung erfahren hat. Bis zu 10 μm große, plattenartige Al_2O_3 -Körner zeigen ein ausgeprägtes Kornwachstum auf, wobei auch kleinere Körner bis zu einem Mikrometer vorliegen (abnormes Kornwachstum).

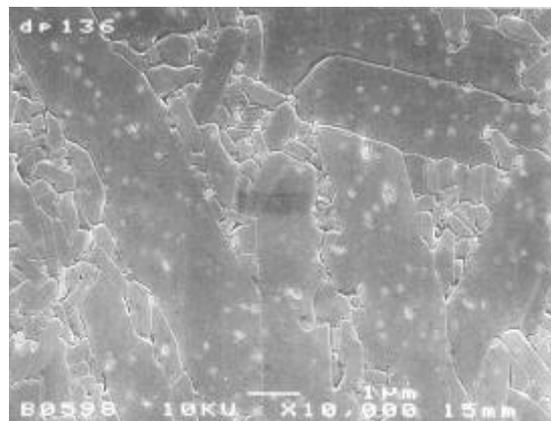


Bild 27: Gefüge einer Al_2O_3 / 5 vol.-% n-TiN Kompositkeramik (Matrix $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Die mechanischen Eigenschaften dieser Komposite waren im Vergleich zu den Kompositen mit sub- μm -Matrix geringfügig besser. Die so hergestellten Komposite zeigten folgende mechanische Eigenschaften: $\sigma_{b, 4\text{-PB}}$ um 420 MPa, K_{IC} 2.8-3.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, wobei die Verbesserung der Risszähigkeit eventuell auf die starke Zunahme der Matrixkorngröße zurückzuführen ist. Ein direkter Vergleich mit der reinen Matrix hinkt jedoch wegen des abnormen Kornwachstums.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine homogene Verteilung des nanoskaligen TiN in der Aluminiumoxidmatrix möglich ist. Bei sub- μm -Korund als Matrix befinden sich die TiN-Partikel größtenteils an den Korngrenzen während bei Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Matrixphase ein hoher Anteil der TiN-Partikel innerhalb der Matrixkörner vorliegt. Die Partikelgröße der nanoskaligen Komponente lag jedoch immer im Bereich bis zu 150 nm, teilweise wurden größere Körner beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Komposite konnten gegenüber der reinen Matrix im Sinne der Aufgabenstellung nicht deutlich verbessert werden. Da die eingebrachten TiN-Pulver eine Größe bis 150 nm aufwiesen, kann die Möglichkeit eines, durch Nanopartikel (möglichst < 50 nm) erzielbaren, Verstärkungseffekts, nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Dennoch deuten jüngere Literaturdaten darauf hin, dass die Korngrenzenfestigkeit in Aluminiumoxidkeramiken durch den Einbau von TiN abgesenkt wird [13, 14]. Vor allem wenn sich die TiN-Partikel an der Korngrenze befinden, findet ein intergranularer Bruch statt, was zum Teil auf die Bildung von TiO_2 an der TiN-Oberfläche zurückgeführt wurde.

Praxistests: $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-TiN}$ als Schneidkeramik

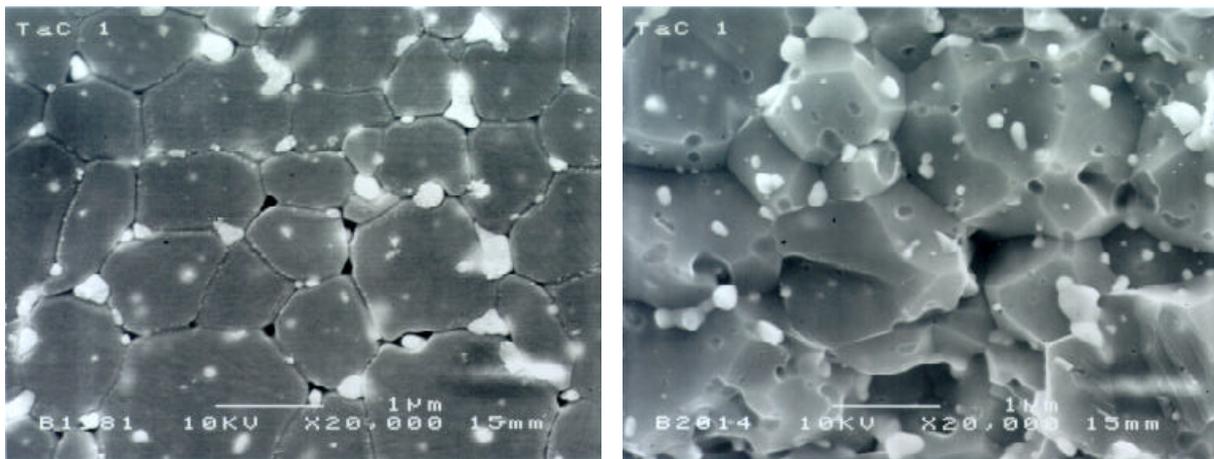
Da das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ das erste Kompositensystem war, das im Rahmen des vorliegenden Projektes realisiert wurde, wurden bereits zu einem frühen Entwicklungsstand Schneidkeramik-Probekörper mit 5 Vol. n-TiN hergestellt und von Fa. Sandvik getestet. Als Vergleich diente die kommerziell erhältliche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schneidkeramik CC 620. Es wurden typische Anwendungstests bei der Bearbeitung von Gußeisen mit unterbrochenem Schnitt durchgeführt. Die Tests wurden ohne und mit Kühlflüssigkeit durchgeführt, um den Einfluß der Temperaturwechselbeständigkeit zu untersuchen. Nach den Schneidtests erfolgte eine vergleichende Bewertung. Die am INM hergestellte Schneidkeramik verfügte im Vergleich zur kommerziellen Schneidkeramik CC 620 über eine geringere Kantenfestigkeit (3 von 5 Versuchen positiv), geringere Gesamtfestigkeit (1 von 5 Versuchen positiv) und geringere Temperaturwechselbeständigkeit unter Praxisbedingungen. Tendenziell wurden bei gekühlten Schneidversuchen schlechtere Ergebnisse erhalten.

Da die Praxistests sehr zeitintensiv und arbeitsaufwendig waren, wurde vereinbart, weitere Schneidtests nur noch an aussichtsreichen Stoffsystemen/Kompositproben durchzuführen, deren mechanische Eigenschaften bei der vorangegangenen Charakterisierung am INM entsprechende Anforderungen erfüllten.

3.5.2 System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$

Neben TiN wurde nanoskaliges TaC als Verstärkungskomponente in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ -Komposite eingearbeitet. Der Gehalt an TaC wurde zwischen 5 und 7.5 Vol.% variiert, die mechanischen Eigenschaften der Komposite bestimmt und die Gefüge der Proben untersucht.

Bild 28 zeigt die Gefügeaufnahme einer heißgepreßten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ -Probe, links ein Anschliff nach der thermischen Ätzung, rechts eine Bruchfläche.

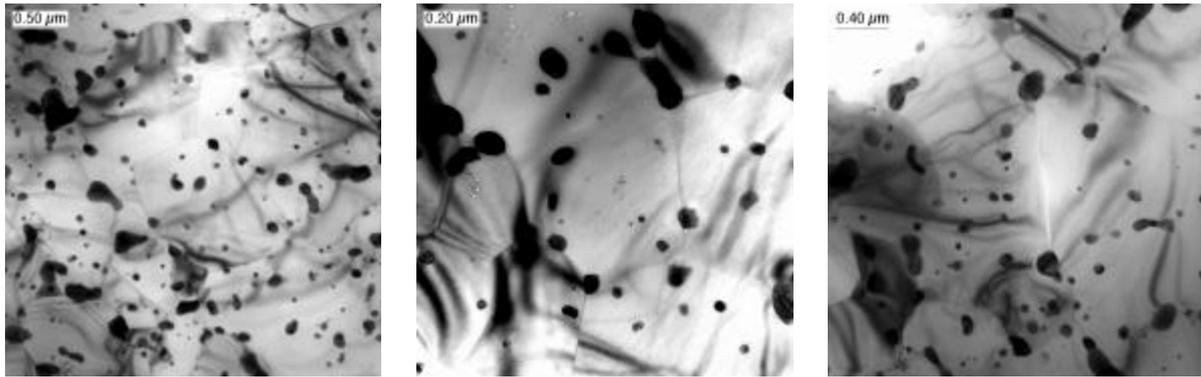


- a -

- b -

Bild 28: Gefüge einer heißgepreßten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ Kompositprobe mit 7 Vol.-% n-TaC (Pulvercharge VO/90). a) thermisch geätzte Anschlifffläche, b) Bruchfläche

Wie die HREM Abbildung der geätzten Anschlifffläche in Bild 28a zeigt, sind die feineren TaC-Teilchen ($< 100 \text{ nm}$), die auf der Aufnahme als hellere Teilchen zu erkennen sind, überwiegend innerhalb der Körner eingeschlossen. Die groben TaC-Partikel ($\geq 100 \text{ nm}$) sind an den Korngrenzen, überwiegend in den Zwickeln der Matrixkörner, lokalisiert. Um die mechanischen Eigenschaften der Komposite erklären zu können, war es notwendig den Anteil der TaC-Pulver, die inkorporiert wurden bzw. an den Korngrenzen angelagert waren, zu quantifizieren. Hierzu wurden Dünnschliffe der Komposite gefertigt, die transmissionselektronenmikroskopisch (HTEM) untersucht wurden. Die HTEM-Aufnahmen einer 5 Vol.% TaC enthaltenden Kompositprobe sind in Bild 29 abgebildet.



- a -

- b -

- c -

Bild 29: HTEM-Bilder einer heißgepreßten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-TaC}$ -Kompositkeramik mit 5 Vol.-% n-TaC der Pulvercharge VO/90 unter verschiedenen Vergrößerungen

Die Gefügedünnschliffe (Bild 29) zeigen, dass in betrachtetem Probenquerschnitt eine gleichmäßige TaC Verteilung vorliegt (TaC erscheint als dunkle Phase). Die Größe der TaC-Teilchen liegt zwischen 30 und 200 nm, im Schnitt sind in etwa gleich viele Teilchen in Matrixkörnern inkorporiert wie an den Korngrenzen vorliegen.

Von Interesse war die Beobachtung, dass in der Matrix vorhandene Risse an den n-TaC-Partikeln gestoppt wurden, wie teilweise in Bild 29 zu erkennen ist. Ob die Risse durch die Probenpräparation ausgelöst wurden oder schon im Gefüge vorhanden waren, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die um die TaC-Teilchen vorhandenen Spannungsfelder scheinen zur Rissumlenkung auszureichen und wirken Bruchzähigkeits-erhöhend, wie bei der mechanischen Charakterisierung festgestellt werden konnte. Unter der Annahme einer Relaxationstemperatur von 1000°C können Druckspannungen für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$ -Komposite in der Höhe von ca. 588 MPa errechnet werden, die zur Rissumlenkung ausreichen sollten.

Die Gefügeparameter und die mechanische Eigenschaften der heißgepreßten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$ - Kompositproben sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Gefügekennwerte und mechanische Eigenschaften der heißgepreßten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaC}$ -Kompositkeramiken (1500°C , 35 MPa, 30 min, Ar)

| Probenzusammensetzung | ρ [g/cm ³] | G [μm] | HV10 [GPa] | K_{IC} [MPa.m ^{0.5}] (Anstist) | σ_b [MPa] 4-PB, 20/10 |
|--|--------------------------------|------------------------|---------------|---|------------------------------------|
| Al_2O_3 | 3.98 | 1.25 | 20 ± 0.5 | 2.65 ± 0.2 | 396 ± 67 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ vol.-% n-TaC}$ | 4.48 | 0.80 | 20 ± 0.5 | 3.20 ± 0.2 | 444 ± 131 |

| Probenzusammensetzung | ρ [g/cm ³] | G [μm] | HV10 [GPa] | K_{IC} [MPa·m ^{0.5}] (Anstist) | σ_b [MPa] 4-PB, 20/10 |
|--|--------------------------------|------------------------|---------------|--|------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ + 5 vol.-% TaC(sub- μ) | 4.50 | 1.10 | 20 \pm 0.5 | 3.05 \pm 0.2 | 459 \pm 52 |
| Al ₂ O ₃ + 7 vol.-% n-TaC | 4.72 | 0.8 | 20 \pm 0.5 | 3.0 \pm 0.1 | 533 \pm 41 |
| Al ₂ O ₃ + 7 vol.-% TaC(sub- μ) | 4.67 | n.b | 20 \pm 0.5 | 3.1 \pm 0.2 | 440 \pm 40 |
| Al ₂ O ₃ + 7.5 vol.-% n-TaC | 4.77 | n.b | 20 \pm 0.5 | 2.9 \pm 0.2 | 381 \pm 38 |

Die Linearanalyse der Korngröße (vgl. Tabelle 12; G [μm]) zeigt, dass durch TaC eine Kornfeinung des Al₂O₃-Gefüges um ca. 35% realisiert wurde, wobei die Kornfeinung beim Eintrag eines sub- μm -TaC weniger stark ausgeprägt war. Die Härte der Kompositproben zeigte keinerlei Beeinflussung durch den Einbau von TaC in die Aluminiumoxidmatrix, weder durch unterschiedliche TaC-Gehalte noch durch verschiedene Teilchengrößen. Im Gegensatz dazu wurden die Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit durch Zusatz von 5 Vol.-% TaC verbessert, im Vergleich zu monolithischem Al₂O₃. Hier spielt der bei den Gefügedünnschliffen beobachtete Rissausbildungscharakter eine wesentliche Rolle, da in der Matrix initiierte Risse von TaC-Körnern umgelenkt werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen konnte bei einem Gehalt von 5 Vol.-% TaC nur eine geringe Beeinflussung der TaC-Partikelgröße beobachtet werden, die Zähigkeit nimmt mit steigender TaC-Größe leicht ab. Erst bei höheren TaC-Gehalten (7 Vol.-%) gibt es deutlichere Unterschiede zwischen sub- μm - und nanoskaligem TaC auf die Biegebruchfestigkeit. So beträgt die mittlere Biegebruchfestigkeit an Kompositen mit 7 Vol.-% n-TaC 533 \pm 41 MPa, an Kompositen mit 7 Vol.-% sub-mikronem TaC dagegen nur 440 \pm 40 MPa. Die beobachtete Verbesserung der Biegefestigkeit konnte nicht auf die Risszähigkeit übertragen werden. Hier konnte keine Differenzierung zwischen grobem und feinerem TaC festgestellt werden, gegenüber der 5 Vol.-%igen TaC-Komposite sinkt die Risszähigkeit leicht ab. Durch weitere Erhöhung des TaC-Gehaltes auf 7,5 Vol.-% konnte keine zusätzliche Verbesserung der mechanischen Werte erzielt werden, im Gegenteil sanken die Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit gegenüber der 5 Vol.-%igen TaC-Komposite leicht ab.

Zusammenfassend lässt sich für das System Al₂O₃/n-TaC feststellen, dass die nanoskalige Komponente homogen in der Matrix verteilt werden konnte, wobei eine deutliche Differenzierung des TaC-Einbaues abhängig von der Partikelgröße beobachtet wurde. Nur die feineren (< 50 nm) TaC-Partikel wurden im Matrixkorn eingebaut, während die größeren Teilchen an der Korngrenze und den Matrixkornzwickeln lokalisiert waren. Die

Rissumlenkung erfolgte bei den im Matrixkorn inkorporierten TaC. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass unter Umständen durch den Einbau feinerer, agglomeratfreier Pulver eine weitere Eigenschaftsverbesserung erzielbar wäre. Der TaC-Einbau führte zu einer Kornfeinung der Matrixkörner und einer Verbesserung der Risszähigkeit und Biegebruchfestigkeit im Vergleich zu monolithischem Al_2O_3 . Eine Bewertung der erzielten Ergebnisse im Vergleich zum Stand der Technik ist aufgrund der Nichtverfügbarkeit von Daten nicht möglich.

3.5.3 System WC / n-TiN

Wie in der Zielsetzung beschrieben, sollte nanoskaliges TiN als hochsinteraktive Komponente die üblicherweise bei der Hartmetallherstellung verwendeten metallischen Flussphasen-Sinterhilfsmittel ersetzen. Hierzu wurde sub- μm -Wolframcarbid mit 10 und 20 Vol.-%TiN über Schlickerguß zu WC/TiN-Kompositen verarbeitet, die bei 1600°C drucklos verdichtet wurden. Alle Proben zeigten eine Verdichtung von nur ca 5 % (relative Sinterdichte 56-57% d.Th). Im weiteren wurde versucht, Kompositpulver gleicher Zusammensetzung druckunterstützt zu verdichten. Dazu wurden die Pulverproben bei 1600°C unter 25 MPa Preßdruck in Stickstoff heißgepreßt. Die erzielte Dichte der Kompositproben konnte auf 67 und 70 % d. Th. Gesteigert werden. Diese Ergebnisse zeigten, dass die Arbeitshypothese, die metallische Bindephase in Hartmetallen durch sinteraktives n-TiN zu ersetzen und dadurch zu hochwarmfesten WC-Qualitäten zu gelangen, nicht realisiert werden konnte.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden in weiteren Versuchen den WC/TiN-Kompositen analog zu den klassischen Hartmetallen metallisches Co als Sinterhilfsmittel zugesetzt. Der Anteil der metallischen Phase wurde jedoch mit 1% extrem gering gehalten, um dem Ziel, die Warmfestigkeit deutlich zu steigern, näher kommen zu können. Im Gegensatz zu klassischen Hartmetallen wurde hier mit nur $\frac{1}{4}$ der üblicherweise als Minimalmenge (Hartmetalle $c_{\text{Co}} \geq 4$ Gew.-%) an metallischer Binderphase gearbeitet. Aus der Literatur waren keine Vergleichswerte des Kompositsystems WC/TiN/Co mit Co-Gehalten von nur 1 Gew.% zugänglich.

Im folgenden Bild 30 sind die Gefüge der Kompositproben mit WC + 5 Vol.-% n-TiN + 1 Gew.% Co dargestellt, die durch Heißpressen hergestellt wurden. Allen Gefügen gemeinsam war die bimodale Kornverteilung der WC/TiN/Co-Komposite mit groben Körnern bis zu $3\ \mu\text{m}$ und feineren Körnern mit 100-400 nm Größe, wobei der Anteil der größeren Körner in Bild 30 a besonders hoch ausfällt.

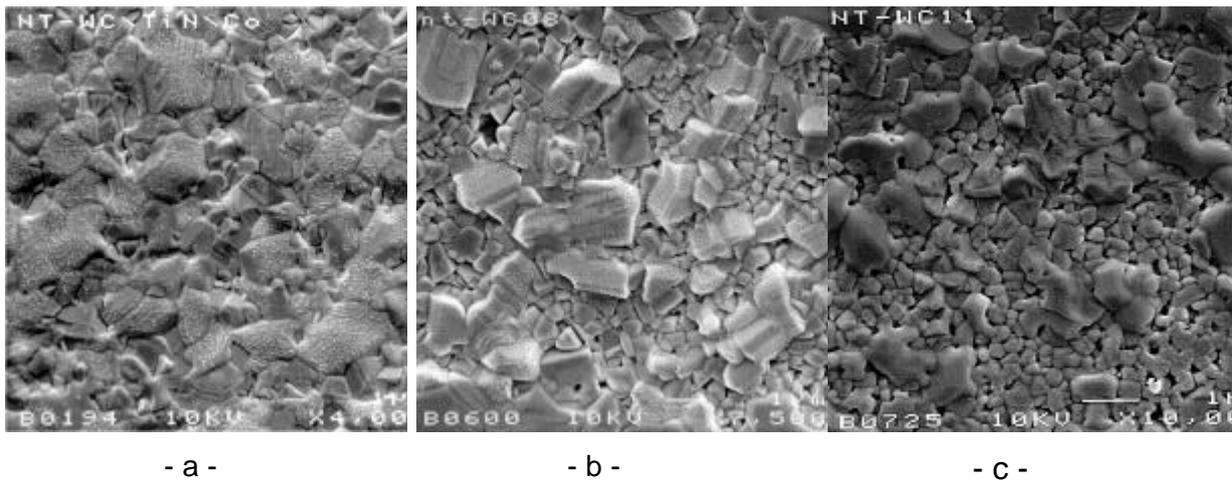


Bild 30: Gefügeausbildung von WC/Co / 5 Vol.-% n-TiN Komposite. a) Dispergierung der Kompositschlicker mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH), Heißpressen bei 1600 °C, 30 min, 25 Mpa, Argon; b) Dispergierung der Kompositschlicker mit Triethylamin (TEA), Heißpressen bei 1600 °C, 30 min, 25 Mpa, Argon; c) Dispergierung der Kompositschlicker mit Triethylamin (TEA), Heißpressen bei 1500 °C, 30 min, 25 Mpa, Argon.

Die bimodale Verteilung konnte auf Inhomogenitäten der Einzelkomponenten zurückgeführt werden, die auf das kolloidale Processing zurückgehen. Um eine homogenere Dispergierung der Einzelkomponenten in der Kompositsuspension zu erzielen, wurden die modifizierten WC- und TiN-Pulver mit einer einheitlichen Dispergierhilfe dispergiert. Triethylamin (TEA) erwies sich als besonders günstig und hatte gegenüber dem zuvor verwendeten Tetraethylammoniumhydroxid (TBAH) den Vorteil, daß die Ionenstärke deutlich geringer ansteigt und damit die Dispergierung nicht ungünstig beeinflusst wird. Durch Einsatz von TEA konnte der Grobkornanteil im Komposit abgesenkt werden (Bild 30b, Tabelle 13), die mittlere Korngröße sank von 1,7 µm auf 0,7 µm. Weitere Kornfeinerung wurde durch die Verringerung der Heißpreßtemperatur von 1600 °C auf 1500 °C bewirkt (mittlere Korngröße 0.53 µm, Bild 30c, Tabelle 13). Die mechanischen Eigenschaften dieser Proben sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften der WC/Co/5 Vol.-% n-TiN-Komposite aus Bild 18

| Pulveraufbereitung und Prozeßparameter | Dichte [g/cm ³] | Korngröße [µm] | HV ₁₀ [GPa] | K _{IC} [MPa√m] (Ansatz Niihara) | σ _B [MPa] (4-PB, 20/10) |
|--|--------------------------------|-------------------|---------------------------|--|--|
| Dispergierung mit TMAH Heißpressen bei 1600 °C | 14.95 | 1.70 | 22.1 ± 0.7 | 7.7 ± 0.3 | 963 ± 150 |
| Dispergierung mit TEA Heißpressen bei 1600 °C | 14.92 | 0.71 | 20.9 ± 0.7 | 7.7 ± 0.4 | 1032 ± 50 |
| Dispergierung mit TEA Heißpressen bei 1500 °C | 14.92 | 0.53 | 22.6 ± 0.5 | 7.7 ± 0.2 | 1117 ± 89 |
| Dispergierung mit TEA Heißpressen bei 1500 °C (TiN Charge VO/67) | 14.92 | 0.52 | 23.7 ± 0.5 | 8.7 ± 0.2 | 1152 ± 96 |

Die Bruchzähigkeit der Kompositproben liegt um 7,7 MPa√m (Tabelle 13), wobei auch Zähigkeiten bis 8,7 MPa√m beobachtet wurden. Die Kornfeinung wirkt sich also auf die Zähigkeit der Proben nicht aus. Im Gegensatz dazu konnte mit Abnahme der Matrixkorngröße eine Steigerung der Bruchzähigkeit bei gleicher Komposit-Zusammensetzung von bis zu 17 % erzielt werden. Somit hat sich die verbesserte kolloidale Aufarbeitung und Absenkung der Verdichtungstemperatur festigkeitssteigernd ausgewirkt.

Der Einfluß des TiN in den Hartmetallkompositen auf die mechanischen Eigenschaften ist in Tabelle 14 zusammengefasst. Proben ohne TiN ließen sich unter den verwendeten Heißpreßbedingungen (1500 °C, 25 Mpa, 30 min, Argon) vollständig verdichten und führten zu einer mittleren Biegebruchfestigkeit von 850 MPa. Versuche, an diesen Proben nach der ICL-Methode (Intendation_Crack_Length) die Bruchzähigkeit zu messen, scheiterten daran, dass an den Kanten und Ecken des Härteeindrucks Mehrfach-Rißausbildung erfolgte und teilweise ein vollständige „Zertrümmerung“ der entsprechenden Bereiche auftrat, wie in Bild 31 dargestellt.

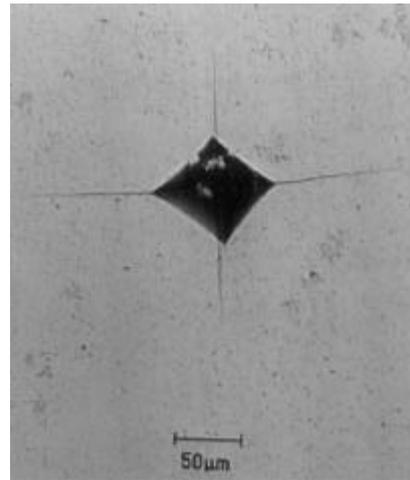
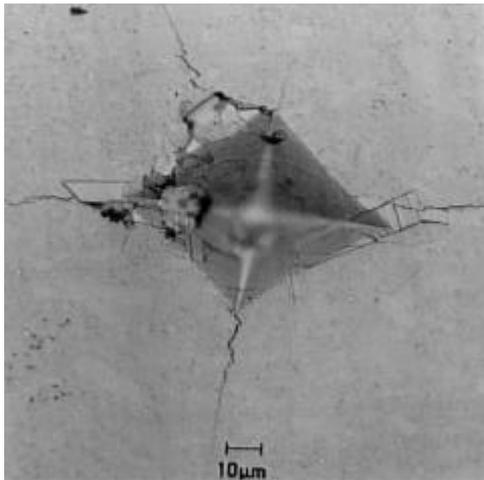


Bild 31: Intender-Eindrücke zur Bestimmung der Härte und Reißfähigkeit in links: WC/1 Gew.% Co und rechts: WC/1 Gew.% Co/5Vol.% TiN. Nach der ICL-Methode konnte an der TiN-freien Probe die Reißfähigkeit nicht eindeutig bestimmt werden.

Diese Erscheinung ist typisch für Materialien mit hoher Sprödigkeit. Die Reißfähigkeit dieser Proben konnte nicht eindeutig ausgewertet werden. Im Vergleich dazu wurde an TiN-haltigen Kompositen Intendereindrücke mit von den Ecken ausgehenden Einzelrisen beobachtet (Bild 31 rechts).

Proben mit nanoskaligem TiN und grobem TiN weisen bei vergleichbarer Dichte ähnliche Härtewerte um 24 GPa auf, wobei die Biegebruchfestigkeit um ca. 25% höher war. Wie bereits im Vorangegangenen gezeigt, korrelierte dies mit der mittleren Korngröße der Komposite, die durch den Einsatz von nanoskaligem TiN mit 0,52 μm gegenüber grobem TiN (2-5 μm) drastisch abgesenkt ist.

Tabelle 14: Eigenschaften von WC/1 Gew.% Co-Keramiken mit verschiedenen TiN-Anteilen und Qualitäten (Verdichtung über Heißpressen, 1500 °C, 25 MPa, 30 min, Argon)

| Zusammensetzung | Dichte [g/cm ³] | Korngröße [μm] | HV ₁₀ [GPa] | K _{IC} [Mpa $\sqrt{\text{m}}$] (Ansatz Niihara) | σ_B [Mpa] (4-PB, 20/10) |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---|--------------------------------------|
| ohne TiN | 14.90 | > 5 | 15.2 \pm 1.1 | nicht eindeutig auswertbar | 850 \pm 81 |
| 5 Vol.-% n-TiN (Charge VO/67) | 14.92 | 0.52 | 23.7 \pm 0.5 | 8.7 \pm 0.2 | 1152 \pm 96 |
| 5 Vol.-% grobes TiN (TiN Grade C) | 14.93 | 2-5 | 24.3 \pm 0.6 | 8.1 \pm 0.2 | 866 \pm 66 |

Fazit der durchgeführten Untersuchungen ist, dass TiN generell eine Kornfeinung hervorruft und die Zähigkeit von WC/1%Co-Proben signifikant verbessert. Der Einsatz von nanoskaligem TiN im Vergleich zu grobkörnigem TiN führt zu WC/Co/TiN-Kompositen deutlich höherer Festigkeit mit verbesserter Bruchzähigkeit.

Eine weitere Steigerung der mechanischen Eigenschaften beispielsweise der Bruchzähigkeit hängt von der Gefügehomoogenität und der Phasenzusammensetzung ab. So konnte in Gefügeanschliffen heißgepresster WC/TiN-Nanokomposite eine geringe Menge von spröden Doppelkarbiden wie z.B. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ nachgewiesen werden. Kohlenstoffunterschuss kam zustande, weil das verwendete WC-Pulver auf der Oberfläche oxidiert war (Sauerstoffgehalt von WC 0.34 Gew.-%). Die Entfernung der oxidischen Oberflächenschicht während des Sinterns gemäß Reaktionsgleichung „ $\text{WO}_3 + 4 \text{C} \rightarrow \text{WC} + 3 \text{CO}$ “ verbrauchte Kohlenstoff. Der Kohlenstoffunterschuss führte zur Bildung von W_2C , was wiederum zu den spröden Doppelkarbiden reagierte. Dadurch wurde dem System duktilen Bindemetall (Co) entzogen, was zu einer Verminderung der Bruchzähigkeit führt, wie in der einschlägigen Hartmetall-Literatur bestens bekannt ist. Nach Angaben der Projektpartner H.C. Starck und Sandvik kann durch Zugabe von Kohlenstoff die Oxidschicht auf WC-Pulveroberfläche in WC überführt werden und dadurch die Doppelkarbid-Bildung und damit die Verringerung der Risszähigkeit verhindert werden. Neben der Zugabe von Kohlenstoff wurde der Einsatz von Kornwachstumsinhibitoren wie Cr_3C_2 und VC mit den Partnern vereinbart, da dort Erfahrungen vorlagen damit eine bessere Gefügehomoogenität in Hartmetallen einstellen zu können.

Der Einfluß der Additive Ruß und der Kornwachstumsinhibitoren wurde am Standardsystem (WC, 1 Gew. % Co, 5 Vol. % n-TiN) durch Zugabe von 0.2 Gew. % Ruß bzw. 0.2 Gew. % Ruß + je 0,5 Gew.% Cr_3C_2 und VC zugesetzt. Die Festlegung der Ruß- und Kornwachstumsinhibitoren-Mengen erfolgte nach Absprache mit den Projektpartnern. Die Kompositpulver wurden durch Heißpressen bei 1500 °C, 30 MPa für 30 min in fließender Argonatmosphäre verdichtet. Es wurden Proben mit Dichten von 14.93 g/cm³ (mit Ruß) bzw. 14.65 g/cm³ (mit Ruß + Kornwachstumsinhibitoren) erhalten, die relativen Dichten über 99 % entsprachen.

Zur Beurteilung der Gefügeausbildung wurden zunächst die Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (Bild 32). In beide Probenmaterialien konnte ein interkristalliner Bruchmodus beobachtet werden. Morphologisch bestehen beide Proben aus gleichmäßigen, kantigen Kristalliten.

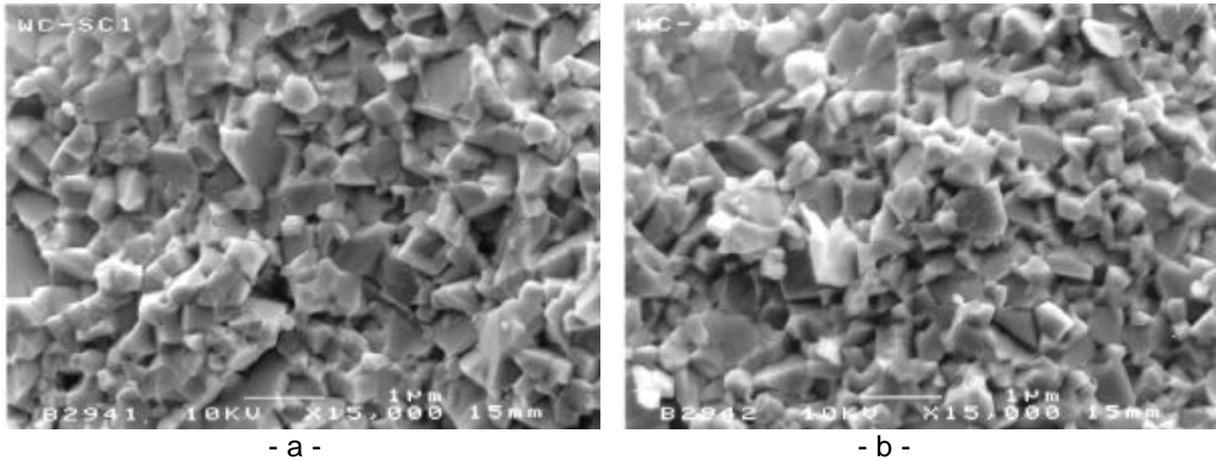


Bild 32: Bruchfläche der heißgepreßten WC/Co Kompositproben. a) 5 Vol.-% n-TiN + Ruß, b) 5 Vol.-% n-TiN + Ruß+ KWI,

Die mittlere Korngröße beider Proben lagen um 0,5 µm (Bild 32), ein signifikanter Einfluss durch den Einsatz der Kornwachstumsinhibitoren konnte nicht festgestellt werden. Wie bereits beschrieben, wirkt TiN ebenfalls als Kornwachstumsinhibitor (Tabelle 14), dessen Wirkung durch den Einsatz von VC und Cr₃C₂ nicht weiter gesteigert werden konnte.

Die mechanischen Eigenschaften der beschriebenen Kompositmaterialien sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Zum Vergleich zeigt Tabelle 15 zusätzlich die mechanischen Eigenschaften von WC/Co Proben mit grobem bzw. nanoskaligem TiN, die ohne Ruß- und Kornwachstumsinhibitoren unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Es zeigt sich deutlich, daß die mittlere Biegebruchfestigkeit von WC/Co durch Zugabe von nanoskaligem TiN von 866 MPa auf 1152 MPa erhöht werden kann (vgl. auch Tabelle 14). Eine zusätzliche Dotierung mit Ruß führte zu einer Erhöhung der Biegebruchfestigkeit bis auf 1220 MPa. Gleichzeitig erfolgte auch eine Erhöhung der mittleren Härte von 23.7 GPa auf 25.1 GPa, wobei aber eine Verringerung der Risszähigkeit, K_{IC}, beobachtet wurde.

Tabelle 15: Mechanische Eigenschaften von WC/Co-Proben mit unterschiedlichen Additiven zur Vermeidung des Doppelcarbidgehalts (Ruß) und zur Eindämmung des inhomogenen Kornwachstums (VC, Cr₃C₂)

| Probenbeschreibung | r [g/cm ³] | G [µm] | HV ₁₀ [GPa] | K _{IC} [MPa√m] (ICL, Niihara) | S _b [MPa] (4-PB, 20/10) |
|---|---------------------------|-----------|---------------------------|--|--|
| WC(DS60) + 1 Gew.-% Co + 5 Vol.-% TiN (sub-micron) | 14.93 | n.b | 24.3 ± 0.6 | 8.1 ± 0.2 | 866 ± 66 |
| WC(DS60) + 1 Gew.-% Co + 5 Vol.-% n-TiN (VO/67) | 14.92 | 0.52 | 23.7 ± 0.5 | 8.7 ± 0.2 | 1152 ± 96 |
| WC(DS60) + 1 Gew.-% Co + 5 Vol.-% n-TiN (VO/67)+ Ruß | 14.93 | 0,52 | 25.1 ± 0.5 | 7.6 ± 0.2 | 1220 ± 63 |
| WC(DS60) + 1 Gew.-% Co + 5 Vol.-% n-TiN (VO/67) + Ruß+ Cr ₃ C ₂ /VC | 14.65 | 0,49 | 25.9 ± 0.6 | 7.9 ± 0.2 | 1057 ± 69 |

Die Verbesserung der Biegebruchfestigkeit der WC/Co/n-TiN -Proben durch die Ruß-Dotierung lies auf eine Verringerung der bruchauslösenden Gefügeföhler schließen. Es wird vermutet, dass der zugesetzte Ruß eine effektive Entfernung des Sauerstoffs von der WC-Teilchenoberflächen (Sauerstoffgehalt des verwendeten WC-Pulvers 0.34 Gew.-%) während der Verdichtung bewirkte und somit zu einer homogeneren Verteilung der Co-reichen Schmelze führte, die eine Verringerung der Gefügeföhler nach sich zog. Der Gehalt an Doppelcarbiden konnte mittels Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden, speziell in der Hartmetallforschung/herstellung angewandte Methoden wie Koerzitivfeldmessungen (Equipment von H.C. Starck) zur Bestimmung solcher Phasen konnten für die vorliegenden Proben nicht mehr durchgeführt werden.

Bild 33 zeigt die Vickershärte der WC/Co/n-TiN Proben mit und ohne Kohlenstoffdotierung in Abhängigkeit von der Prüflast. Danach betrug die Vickershärte unter einer für die Hartmetalle üblichen Prüflast von 20 kg 2175 MPa für Proben ohne Ruß und 2300 MPa für Proben mit Ruß. Die Kompositproben, die neben n-TiN und Ruß auch Cr₃C₂ und VC enthielten, zeigten bei ähnlichen Härte- und Zähigkeitswerten geringere Biegebruchfestigkeiten um 1057 MPa.

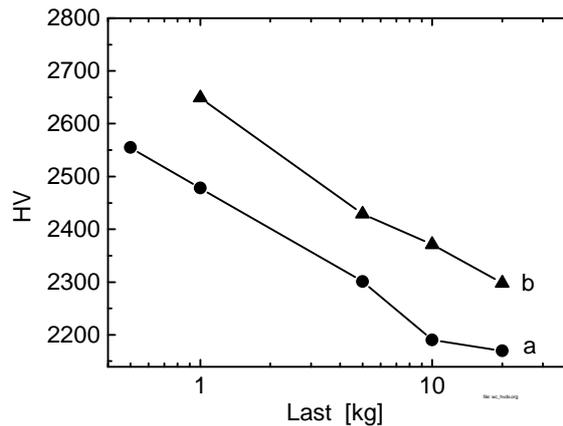


Bild 33: Vickershärte von WC/Co/n-TiN Kompositen mit und ohne Ruß-Dotierung bei verschiedenen Prüflasten. a) ohne Ruß, b) mit Ruß

Zusammenfassend konnte im System WC/TiN/Co festgestellt werden, dass nanoskaliges TiN die bei Hartmetallen übliche metallische Flüssigphasensinterhilfsmittel nicht ersetzen kann. Um die Warmfestigkeit der WC-Komposite steigern zu können, wurden Komposite mit nur 1 Gew.% Co hergestellt und über Heißpressen verdichtet. Im Vergleich zu reinen WC-Systemen konnte durch den Einsatz von nanoskaligem TiN eine kornwachstumsinhibierende Wirkung festgestellt werden. Die Biegebruchfestigkeit und Härte konnten deutlich gesteigert werden. Ein weiterer Einsatz von Ruß zur Vermeidung einer Unterkohlung, einhergehend mit der Bildung von Doppelcarbiden, führte zu einer weiteren Erhöhung der Biegefestigkeit.

3.5.4 System Si₃N₄/n-TiN

Durch den Einbau nanoskaliger Partikel in die Glasphase von Si₃N₄-Kompositwerkstoffen sollten die mechanischen Eigenschaften vor allem das Kriechverhalten der Siliziumnitridkeramiken verbessert werden.

Bild 34 zeigt die TiN-Verteilung in heißgepreßten SN-Proben mit 5 Vol.-% TiN-Pulver verschiedener Qualität. Das Gefüge der SN-Proben mit grobem TiN (Grade C) weist homogen verteilte TiN Partikel der Größe bis zu 3 µm auf (Bild 34a, helle Phase).

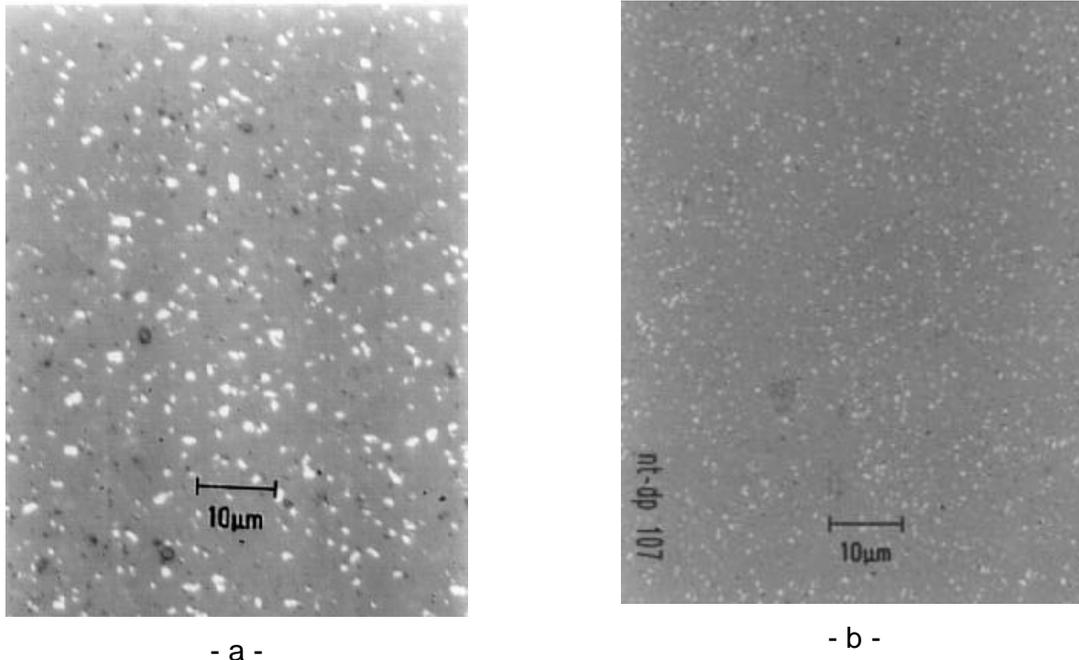
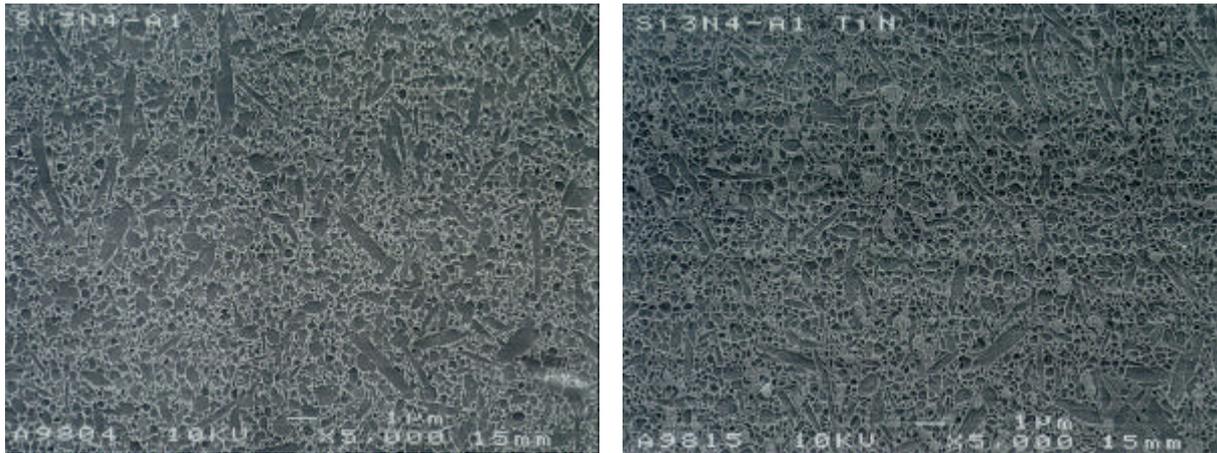


Bild 34: TiN-Verteilung in heißgepreßten SN / TiN -Kompositen mit 5 Vol.-% TiN, a) 5 Vol.-% TiN Grade C, b) 5 Vol.-% nanoskaliges TiN Charge VO/62.

In den Kompositproben mit nanoskaligem TiN werden gleichmäßig verteilte TiN-Partikel bis zu 500 nm beobachtet (Bild 34). Berücksichtigt man die Teilchengrößenverteilung im zugesetzten TiN-Pulver (Charge VO/60, $d_{90, \text{Volumen}}$:190 - 220 nm) bedeutet dies, daß die TiN-Partikel während der Verdichtung stärker zusammenwachsen. Die Größe der Aggregate nahm deutlich zu, nachdem der TiN-Anteil von 5 auf 10 bzw. 15 Vol.% erhöht wurde. Aus diesen Beobachtungen wurde geschlossen, daß TiN-Teilchen zwischen den Si_3N_4 -Teilchen während des Sinterns in der flüssigen Phase so mobil sind, daß sie sich zusammenlagern und dabei zu größeren Aggregaten versintern.

Röntgenographische *Phasenanalysen* an verdichteten SN bzw. SN / 5 Vol.-% TiN - Proben ergaben, dass alle auftretenden Röntgenreflexe der β -SN-Phase oder der β -SN-Phase zusammen mit Titancarbonitriden zugeordnet werden konnten. Bild 35 zeigt das geätzte Gefüge der verdichteten SN/TiN - Kompositproben. Das Gefüge der Proben mit grobem TiN (Bild 35a) besteht aus β -SN-Plättchen mit Streckungsgraden überwiegend unter 3. Vereinzelt treten Plättchen mit Streckungsgraden zwischen 3 und 8 auf. Die TiN -Teilchen können morphologisch nicht von der SN-Matrix unterschieden werden und sind deshalb auf den Aufnahmen nicht zu erkennen. Das Gefüge der Kompositproben mit nanoskaligem TiN ist feiner (Bild 35b) und enthält überwiegend β -SN-Kristallite, die fast globulithisch sind.



- a -

- b -

Bild 35: Geätzte Gefüge der SN/TiN -Kompositproben, a) 5 Vol.-% TiN Grade C, b) 5 Vol.-% TiN

Der Streckungsgrad der vereinzelt auftretenden Plättchen ist im Vergleich zu den Kompositproben mit grobem TiN kleiner (<3).

Tabelle 16 zeigt die Zusammenstellung der mechanischen Eigenschaften der SN/TiN-Kompositproben im Vergleich zu den Proben ohne TiN.

Tabelle 16: Mechanische Eigenschaften der heißgepreßten SN- bzw. SN/TiN-Proben mit 5 Vol.-% TiN (Verdichtungsparameter: 1800 °C, 25 MPa, 30 min, fließender Stickstoff)

| | r [g/cm ³] | HV ₁₀ [GPa] | S _b [*] [MPa] | K _{IC} [MPa.m ^{0.5}] Ansatz Niihara |
|---|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--|
| Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ ,MgO) | 3.19 | 17.5 ± 0.4 | 972± 54 | 6.6± 0.1 |
| Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ ,MgO) + 5 Vol.-% TiN Grade C | 3.25 | 17.7 ± 0.4 | 879± 78 | 7.0± 0.3 |
| Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ ,MgO) + 5 Vol.-% n-TiN Charge VO/62 | 3.25 | 17.8 ± 0.4 | 1055± 79 | 7.2± 0.2 |

*: 4-PB, 10/20, 3x4x25 mm³

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verstärkung von SN mit TiN unabhängig von Partikelgröße des verwendeten Titannitrids keinen Einfluss auf die Härte ausübte. Die Vickershärte, HV₁₀ lag für alle Proben zwischen 17.5 und 17.8 GPa. Vergleicht man aber diese Werte mit üblichen, in der Si₃N₄-Literatur [15, 16] beschriebenen Härtewerten, so konnte durch den

Einbau des TiN eine Erhöhung um etwa 3 GPa erzielt werden. Härtewerte um 17 GPa werden an glasphasenärmeren SN-Qualitäten erreicht [17]. Die hohe Härte der im Rahmen des Projektes entwickelten SN-Keramiken war im Hinblick auf die Verwendung als Schneidkeramik positiv zu bewerten. Außerdem liefern SN-Keramiken mit hoher Härte gute Voraussetzungen für höhere Kriechbeständigkeiten bei Temperaturen über 1000 °C.

Die Verstärkung mit TiN führt zu einer deutlichen Verbesserung der *Bruchzähigkeit* von $6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ auf $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (TiN Grade C) bzw. $7.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (nanoskaliges TiN VO/62). Auffällig ist, dass für das Kompositmaterial SN/n-TiN Bruchzähigkeiten über $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ erzielt wurden. Üblicher Weise sind hohe K_{IC} -Werte an SN-Werkstoffen an das Vorliegen von β -SN-Kristalliten mit Streckungsgraden über 5 gebunden, während für die überwiegend globulären Gefüge K_{IC} -Werte zwischen 4 und $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ beschrieben wurden [18, 19]. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass durch das n-TiN in der glasphasenarmen SN-Matrix ein Verstärkungseffekt erzielt werden konnte, wobei der Einfluß des geringen vorhandenen Anteils an plättchenförmigem β -SN (Bild 35b) nur schwer abschätzbar ist. Über die zähigkeitsverbessernde Wirkung von TiN für SN wird auch in der Literatur berichtet, wobei der Effekt auf die Mikrorißbildung an den Grenzflächen zurückgeführt wird und am stärksten bei TiN-Teilchengrößen um $4 \mu\text{m}$ beobachtet wurde [20]. Mostaghaci und Mitarbeiter stellen dagegen keinen Einfluß von TiN (Konzentrationsbereich 0-40 Gew.-%) auf die Zähigkeit von Si_3N_4 fest, allerdings eine Erhöhung des des Weibull-Moduls von 7 auf 23 [21].

Die *Biegebruchfestigkeit* von SN nimmt durch den Zusatz von grobem TiN von 972 auf 879 MPa ab. Über ähnliche Wirkung von grobem TiN wird auch in Literatur berichtet [22]. Als Grund hierfür wird die gefügeschwächende Wirkung von groben TiN-Partikeln angegeben. Der Ersatz von grobem TiN durch nanoskaliges TiN führte zu einer Festigkeitsteigerung um 150 MPa auf 1055 MPa. Die Festigkeit der mit nanoskaligem TiN verstärkten SN-Keramik war mit 1055 MPa um 83 MPa höher als die Festigkeit von reinem SN. Diese Ergebnisse im System SN/TiN zeigten die Vorteile des nanoskaligen Titanitrids bezüglich der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Untersuchungen zur *Hochtemperaturhärte* sind ein wesentlicher Faktor zur Bestimmung von geeigneten Materialien für Schneidwerkzeuge. Aus diesem Grund wurde die Warmhärte eines Si_3N_4 /n-TiN (Charge VO/62)-Komposits mit 5 Vol.% TiN bei der Firma Sandvik bestimmt (Bild 36). Zum Vergleich wurde die Warmhärte einer SN-Probe ohne TiN der Firma Kennametal (Veröffentlichung der Firma Kennametal) verwendet. Während die Materialien bei Raumtemperatur ähnliche Härten aufwiesen, zeigte das INM-Kompositmaterials ab 800 °C eine höhere Warmhärte. Die relative Abnahme der Härte betrug bei 1000 °C ca. 37.5 %, während die Warmhärte des Vergleichsmaterials

(Kennametall) um ca. 48.9 % abfiel. Diese Steigerung der Warmhärte insbesondere bei Temperaturen über 800 °C, könnte sich für Schneidanwendungen bei hohen Geschwindigkeiten als günstig erweisen.

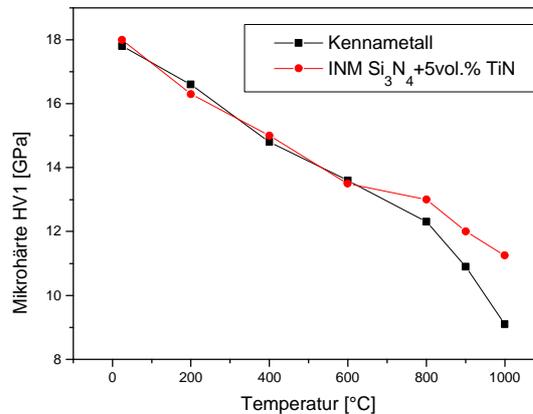


Bild 36: Darstellung der Warmhärte eines INM Si₃N₄/n-TiN-Kompositmaterial im Vergleich zu einer Veröffentlichung der Firma Kennametall über das reine Si₃N₄-System (Cer. Eng. Sci. Proc. 18 (4) 1997).

Aus den vorliegenden Ergebnissen für das System Si₃N₄/n-TiN konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: der Einsatz von nanoskaligem TiN führte zu einer Kornfeinung im SN-Gefüge. Obwohl relativ geringe Streckungsgrade der β -SN-Phase erzielt wurden konnte eine Bruchzähigkeit von über 6.5 MPa.m^{0,5} erzielt werden. Durch den Einsatz von nanoskaligem TiN konnte die Biegebruchfestigkeit von reinen Siliziumnitridkeramiken bzw. grobes TiN enthaltende SN-Keramiken deutlich verbessert werden. Die Warmhärte von TiN-enthaltenden SN-Kompositen konnte bei Temperaturen über 800 °C im Vergleich zu Referenzmaterialien erhöht werden. Die beobachteten Verbesserungen der Eigenschaften waren auf den Einbau von nanoskaligem TiN zurückzuführen. Da eine agglomeratbildende Tendenz der in der flüssigen Phase vorhandenen (mobilen) TiN-Nanopartikel beobachtet wurde, kann zur Zeit nicht beurteilt werden, ob die Eigenschaftsverbesserungen durch den Einbau nanoskaliger Teilchen beispielsweise < 50 nm noch deutlich steigerungsfähig gewesen wären.

4 Zusammenfassung und Verwertbarkeit

Die Gesamtzielsetzung des Projektes bestand in der Entwicklung von Technologien zur Herstellung und Verarbeitung nanoskaliger keramischer Pulver, die für die Herstellung von Keramik/Keramik-Nanokompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften sowie höherer Fehlertoleranz und Zuverlässigkeit genutzt werden können. Die Aufgaben des INM betrafen die Erarbeitung der Methoden zur Redispergierung von nanoskaligen Pulvern und

deren homogene Einarbeitung in verschiedene keramische Matrices durch kolloidchemische Verarbeitungstechniken wie die chemische Oberflächenmodifizierung, die Herstellung von Mehrkomponentenschlickern und deren Konditionierung für diverse Formgebungstechniken. Vor dem wissenschaftlichen Hintergrund wurden relevante Korrelationen zwischen den kolloidchemischen Eigenschaften der eingesetzten Pulver, der Weiterverarbeitung und der Ausbildung des Gefüges der Komposite erarbeitet, das für den Einsatz der Werkstoffe (beispielsweise als Schneidkeramik) von entscheidender Bedeutung ist.

Im Rahmen des Projektes wurden die vier unterschiedlichen Kompositsysteme Al_2O_3 /n-TiN, Al_2O_3 / n-TaC, Si_3N_4 / n-TiN und WC/n-TiN bearbeitet.

Um gezielt Nanokompositkeramiken herstellen zu können, wurden alle verwendeten Pulver im Lieferzustand im Hinblick auf die Pulvereigenschaften charakterisiert. Schwerpunkt dieser Eingangscharakterisierung waren die von H.C.Starck in 20 unterschiedlichen Chargen zur Verfügung gestellten nanoskaligen TiN-Pulver und zwei Chargen n-TaC, die im Rahmen des Projektes in einem Versuchsreaktor bei H.C.Starck hergestellt wurden. Besonderes Augenmerk galt der Partikelgröße und -verteilung der nanoskaligen Pulver, da diese zur Herstellung der Nano-Keramik/Keramik-Komposite von grundlegender Bedeutung waren. Die diversen n-TiN-Chargen schwankten bezüglich ihrer Partikelgröße und -verteilung zwischen 10-200 nm, wobei jede Charge einen Agglomerateanteil mit Größen bis 200 nm enthält. Für die n-TaC-Pulver galten ähnliche Beobachtungen, hier wurden Partikel mit Größen zwischen 20 und 150 nm ebenfalls mit einem Agglomerateanteil gefunden.

Die nanoskaligen Pulver wurden abgestimmt auf ihre weitere Verarbeitung mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren (Guanidinopropionsäure, GPA, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, BSA, Aminoethylaminopropyltriethoxysilan, AEA) modifiziert und in wässrigen Suspensionen bis zu 50 Gew.% Feststoffgehalt homogen dispergiert. Durch die Oberflächenmodifizierung gelang es, die mittlere Teilchengröße der nanoskaligen Pulver im Vergleich zu dem Lieferzustand auf die Hälfte zu reduzieren und diese für die Herstellung hochfeststoffhaltige, stabile kolloidale Suspensionen zugänglich zu machen. Es gelang jedoch nicht, die nanoskaligen Pulver einheitlich bis auf eine Partikelgröße < 50 nm zu dispergieren, da die vorhandenen harten Agglomerate durch die chemische Oberflächenmodifizierung und eingebrachte mechanische Energie nicht aufgebrochen werden konnten. Die keramischen Suspensionen enthielten auch TiN- oder TaC-Partikel mit Größen zwischen 100-200 nm (harte Agglomerate).

Zur Herstellung der Komposite wurden wässrige Suspensionen der Matrixpulver mit den nanoskaligen Additivsuspensionen homogen gemischt. Abhängig vom System wurden die Matrixpulver mit der nanoskaligen Komponente beschichtet (Beschichtungsmodus) oder

Matrix- und Nanopulver wurden homogen nebeneinander dispergiert (polydisperse Kompositsuspensionen). Die Kompositsuspensionen wurden über Gefriertrocknung zu Kompositpulvern oder direkt über Schlickerguß verarbeitet. Die Kompositpulver wurden durch Heißpressen oder druckloses Sintern verdichtet, die Eigenschaften der Nano-Keramik/Keramik-Komposite anschließend bestimmt. Anhand von Gefügeuntersuchungen wurde die Verteilung der nanoskaligen Komponente charakterisiert, die Beobachtungen wurden mit den mechanischen Kenndaten korreliert.

Im Stoffsystem Al_2O_3 /n-TiN konnte die nanoskalige Komponente homogen in der Matrix verteilt werden und führte zu einer Kornfeinung der sub- μm -Matrix. Hier befanden sich die TiN-Partikel größtenteils an den Korngrenzen während bei der Verwendung von n- γ -Aluminiumoxid als Matrix ein hoher Anteil innerhalb der Matrixkörner eingeschlossen waren. Die Partikelgröße der nanoskaligen Komponente lag zwischen 20-150 nm, teilweise wurden größere TiN-Körner beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften der Al_2O_3 /n-TiN-Komposite konnten gegenüber der reinen Matrix im Sinne der Aufgabenstellung nicht deutlich verbessert werden. Es wurde auch kein signifikanter Unterschied der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Lokalisierung der TiN-Teilchen beobachtet (inter- oder intrakristalliner Einbau von TiN in Al_2O_3 -Matrix). Es wurde jedoch festgestellt, daß Kompositkeramiken mit überwiegend intrakristallinem TiN im Vergleich zu Kompositen mit überwiegend interkristallinem TiN geringfügig höhere Biegebruchfestigkeiten und Bruchzähigkeiten aufwiesen. Diese Feststellung deckt sich auch mit den jüngeren Literaturdaten [10,11], die beschreiben, dass durch TiN die Korngrenzenfestigkeit von Al_2O_3 herabgesetzt wird.

Auch im System Al_2O_3 /n-TaC konnte eine homogene Verteilung des n-TaC in der sub- μm -Matrix erzielt werden, wobei eine deutliche Differenzierung des TaC-Einbaues von der Partikelgröße beobachtet wurde. Nur die feineren n-TaC (< 50 nm) wurden im Matrixkorn eingebaut, die gröberen sind an den Korngrenzen und den Zwickeln lokalisiert. Bei den inkorporierten TaC-Partikeln konnte vereinzelt eine Rissumlenkung beobachtet werden. Der TaC-Einbau führte zu einer Kornfeinung und Verbesserung der Risszähigkeit und Biegebruchfestigkeit im Vergleich zu monolithischem Korund. Inwieweit der Einbau feinerer TaC-Pulver (alle < 50 nm) zu weiteren Eigenschaftsverbesserungen führen könnte, konnte im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden.

Im System WC/TiN konnte das ursprünglich gesteckte Ziel, die bei Hartmetallen üblicherweise verwendeten metallischen Flüssigphasensinterhilfsmittel durch hochsinteraktives TiN zu ersetzen, nicht erreicht werden. Dennoch konnte der verwendete Co-Anteil auf ein Minimum von 1 Gew.% reduziert werden, wobei eine vollständige Verdichtung der Komposite gelang. Hintergrund des geringen Co-Anteils war die Steigerung der

Warmfestigkeit der WC-Komposite. Die Homogenisierung der Einzelkomponenten (WC/TiN/Co) ist noch steigerungsfähig. TiN verbesserte drastisch die Bruchzähigkeit (WC/1 Gew.-% Co: spröde, WC/1Gew.-% Co/ TiN: $K_{IC} > 7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) und zeigte eine deutliche Wirkung als Kornwachstumsinhibitor. Die Biegebruchfestigkeit und Härte der Komposite konnten durch nanoskaliges TiN deutlich gesteigert werden, die Verwendung von Ruß zur Vermeidung von Doppelcarbiden führte zu einer weiteren Verbesserung der Biegebruchfestigkeit.

Im System $\text{Si}_3\text{N}_4 / n\text{-TiN}$ konnte durch den Einsatz von nanoskaligem TiN eine deutliche Verbesserung der Biegebruchfestigkeit im Vergleich zu reinen SN-Keramiken oder sub- μm -TiN/SN-Keramiken erzielt werden. Die Warmhärte konnte bei Temperaturen über 800°C im Vergleich zu kommerziellen Referenzmaterialien erhöht werden. Es wurde beobachtet, dass die n-TiN-Partikel während des Sintervorgangs in der Glasphase mobil sind und sich zu Agglomeraten bis 500 nm zusammenlagern. Aus diesem Grund kann zur Zeit nicht beurteilt werden, ob eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden könnte, wenn die in der Glasphase vorliegenden nanoskaligen TiN-Partikel $< 50 \text{ nm}$ wären.

Der Zielsetzung entsprechende signifikante Eigenschaftsverbesserungen durch den Einbau nanoskaliger Partikel wurden bei den bearbeiteten Stoffsystemen nur ansatzweise beobachtet. Die Beantwortung der gestellten Frage, ob drastische Eigenschaftsverbesserungen durch den Einbau nanoskaliger Komponenten in Keramik/Keramik-Kompositen erzielt werden können, war schwierig. Grund hierfür war, dass die eingesetzten nanoskaligen Pulver trotz des hohen Feinanteils $< 100 \text{ nm}$ auch Partikel bis zu 200 nm enthielten. In Stoffsystemen, die ohne flüssige Phase durch Festphasensinterung verdichtet wurden ($\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-TaC}$), konnte eine homogene Verteilung der nanoskaligen Komponente realisiert werden. In Stoffsystemen, die über Flüssigphasensintern verdichtet wurden ($\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-TiN}$, WC/n-TiN), führte die Mobilität der nanoskaligen Komponente in der flüssigen Phase zu einem Partikelwachstum der Nanokomponente, so dass die Darstellung von Nanokompositen durch diesen Effekt erschwert wurde. Eine eindeutige Aussage in den bearbeiteten Stoffsystemen einen „Nanoeffekt“ zu erzielen, der zu signifikanten Eigenschaftsverbesserungen führte, wie sie beispielsweise von Niihara berichtet wurden, konnte nicht erarbeitet werden. Aus diesem Grund ist die Verwertbarkeit der bearbeiteten Nanokompositensysteme in industriellen Anwendungen zur Zeit noch nicht abschätzbar.

5 Literaturverzeichnis

- [1] K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino, "New Nanocomposite Structural Ceramics", *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. 286, (1993), 405-412
- [2] T. Hirano, K. Niihara, „Microstructure and Mechanical Properties of Si₃N₄/SiC composites“, *Matt. Lett.*, 22, (1995), 249-254
- [3] K. Niihara, „Silicon Nitride-Silicon Carbide Composite Materials and Process for their Production Thereof“, USP 5.134.097, July 28, (1992)
- [4] R. Nass, H. Schmidt, „Kolloidale Verarbeitung nanoskaliger Pulver“, Vortrag DKG Jahrestagung 1992, Bayreuth
- [5] H. Schmidt, R. Nass, M. Aslan, K.-P. Schmitt, T. Benthien, S. Albayrak, „Synthesis and Processing of Nanoscaled Ceramics by Chemical Routes“, *Journal de Physique IV*, Vol. 3, 1251-1260, (1993).
- [6] R. Nass, S. Albayrak, M. Aslan, H. Schmidt, „Processing and Sintering of Nanosized TiN“, in „Proceeding of Topical Symposium VII on Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies of the 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, Italy, 28.06-04.07.1994: Advances in Science and Technology, Vol.11“, P.Vincenzini (ed), (1994).
- [7] M. Aslan, R. Nonninger, R. Nass, R. Rein, H. Schmidt, „Relations Between Microstructure and Mechanical Properties of Pressureless Sintered SiC“, in “Ceramic Transactions, Volume 51: Ceramic Processing Science and Technology“, *Am.Ceram.Soc*, 1995.
- [8] R. Nass, M. Aslan, R. Nonninger, H. Schmidt, P. Matje, „New Processing Techniques for the Production of Pressureless Sintered SiC Parts“, in “Ceramic Transactions, Volume 51: Ceramic Processing Science and Technology“, *Am.Ceram.Soc*, 1995.
- [9] Z. S. Rak, J. Czechowski, „Manufacture and Properties of Al₂O₃-TiN Particulate Composites“, *Journal of European Ceram. Soc.*, 18, 373-380, (1998)
- [10] A. Tampieri, A. Bellosi, „Oxidation Resistance of Alumina-Titanium Nitride and Alumina - Titanium Carbide Composites“, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 75[6], 1688-90, (1992)
- [11] A. Bellosi, G. De Portu, S. Guicciardi, „Preparation and Properties of Electroconductive Al₂O₃-based Composites“, *Journal of European Ceram. Soc.*, 10, 307-315, (1992)
- [12] C.C. Anja, S.G. Roberts, „Indentation Fracture Toughness and Surface Flaw Analysis of Sintered Alumina/SiC Nanocomposites“, *J.European Ceram. Soc.*, 16, (1996)
- [13] C.W. Walker, C.E. Borsa, R.I. Todd, R.W. Davidge, „Fabrication, Characterisation and Properties of Alumina Matrix Composites“, *Br. Ceram. Proc.*, 53, (1994).
- [14] S. Jiao, M.L. Jenkins, R.W. Davidge, „Interfacial Fracture Energy - Mechanical Behaviour Relations in Al₂O₃/SiC and Al₂O₃/TiN Nanocomposites“, *Acta Met.*, Vol.45, No 1, (1997).
- [15] J.G. Heinrich, H. Krüner, „Silicon Nitride Materials for Engine Applications“, *cfi/Ber.DKG*, 72(4), (1995)
- [16] V. DeSapio, „Advanced Structural Ceramics: Challenges to Commercialization“, *Chemtech*, November, (1993)
- [17] R. Oberacker, G. Grathwohl, „High Temperature Resistant Silicon-Nitride Ceramics by Optimized Two-Step Gas Pressure Sintering“, in „Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics“, eds.: M.J. Hoffmann, G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, (1993).

[18] A. Kühne, „Herstellung von dichtem Si_3N_4 mit geringen Additivgehalten durch optimierte Sinter / HIP-Konsolidierung“, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1993)

[19] M.J. Hoffmann, „Analysis of Microstructural Development and Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics“, in „Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics“, eds.: M.J. Hoffmann, G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, (1993).

[20] T. Nagasha, M. Yauoka, K. Hirao, S. Kauzaki, „Effects of TiN Particle Size on the Mechanical Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ Particulate Composites, J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 100-612, (1996).

[21] H. Mostaghaci, R. Langlois, „Fabrication of Si_3N_4 -Based Composites with very high Weibull Modulus“, Ceramic Transactions [22], 655-61, (1991).

[22] M. Herrmann, B. Balzer, Chr. Schubert, W. Hermel, „Densification, Microstructure and Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}(\text{N,C})$ Composites“, J. European Ceram. Soc., 12, (1993).

Anhang

Im folgenden sind die Daten der Charakterisierung der von H.C.Starck im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellten TiN-Pulver zusammengestellt, die im voranstehenden Bericht nicht explizit aufgeführt wurden. Im wesentlichen sind dies die Charakterisierung der Partikelgröße sowie ihrer Verteilung, der spezifischen Oberfläche, der Pulvermorphologie (HREM/HTEM) sowie röntgenographische Phasenanalysen.

A. TiN-Pulverdaten

Tabelle 1: Verfügbare TiN-Chargen der Fa. H.C. STARCK; Phasenbestand, chem. Zusammensetzung bzgl. O, N, C, Cl,

| Pulvercharge | V0/16 | V0/29 | V0/59 | V0/60 | V0/62 | V0/63 | V0/67 | V0/69 |
|---------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Phasenbestand* | Osbornit | | | | | | | |
| Sauerstoff** [Gew.-%] | 1,05 | 1,9 | 0,85 | 2,0 | | 0,53 | 0,35 | 0,7 |
| Stickstoff** [Gew.-%] | 22,0 | 20,3 | 22,9 | 21,7 | | 21,9 | 20,9 | 21,8 |
| Chlorid** [Gew.-%] | 0,7 | 2,5 | 1,2 | 1,2 | | 0,9 | 0,6 | 0,5 |
| Kohlenstoff** [Gew.-%] | 0,01 | 0,19 | 0,08 | 0,013 | | 0,008 | 0,03 | 0,07 |

| Pulvercharge | V0/72 | V0/78 | V0/79 | V0/81 | V0/82 | V0/83 | V0/84 | V0/95. 4 |
|---------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------|
| Phasenbestand* | Osbornit | | | | | | | |
| Sauerstoff** [Gew.-%] | 1,5 | 1,5 | 0,88 | 1,01 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | |
| Stickstoff** [Gew.-%] | 20,5 | 21,3 | 21,65 | 21,74 | 21,66 | 17,56 | 21,37 | |
| Chlorid** [Gew.-%] | n.b. | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,70 | 12,30 | 0,80 | |
| Kohlenstoff** [Gew.-%] | 0,12 | 0,4 | 0,05 | 0,013 | 0,011 | 0,012 | 0,0088 | |

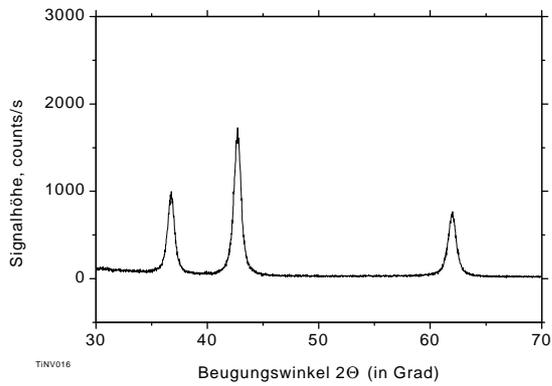
**alle Daten: Herstellerangaben

*für V0/29 weitere: NH₄Cl

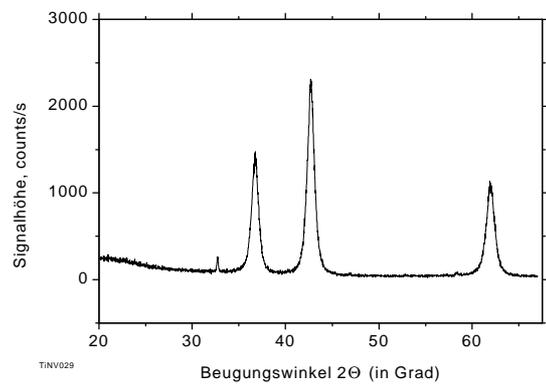
Tabelle 2: Verfügbare TiN-Chargen der Fa. H.C. STARCK; Spezifische Oberfläche, Kristallitgröße, Primärpartikelgröße und Korngröße

| Pulvercharge | Spez. Oberfläche (BET) [m²/g] | Kristallitgröße (x-ray) [nm] | Primärpartikelgröße (HTEM) [nm] | Korngröße (BET) [nm] |
|---------------------|---|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| TiN V0/16 | 42,4 | 13 | 10-30 | |
| TiN V0/29 | 73,5 | 12 | 10-20 | 16 |
| TiN V0/59 | 34,0 | 16 | 10-40 | 34 |
| TiN V0/60 | 35,2 | 16 | 10-40 | 33 |
| TiN V0/62 | | | | |
| TiN V0/63 | 48,0 | n.b. | 10-30 | 24 |
| TiN V0/67 | 27,7 | 18 | 20-40 | 49 |
| TiN V0/69 | 27,70 | n.b. | n.b. | 41 |
| TiN V0/72 | 23,02 | 18,1 | 10-40 | 50 |
| TiN V0/78 | 25,90 | 16,4 | 10-40 | 44 |
| TiN V0/79 | 31,00 | 16,7 | 10-40 | 37 |
| TiN V0/81 | 29,10 | 19,33 | 10-40 | 39 |
| TiN V0/82 | 27,00 | n.b. | 10-40 | 43 |
| TiN V0/83 | 17,40 | n.b. | n.b. | 66 |
| TiN V0/84 | 27,70 | n.b. | n.b. | 41 |
| TiN V0/95.4 | | | | |

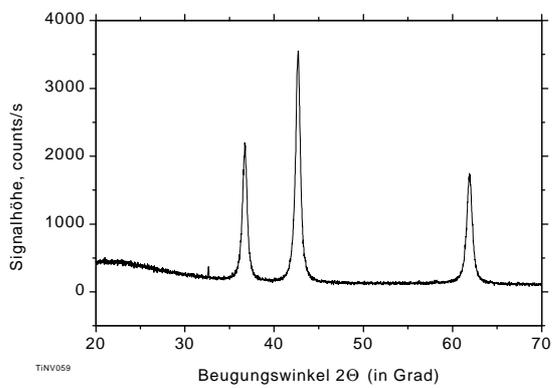
B. Röntgenbeugungsdiagramme von TiN



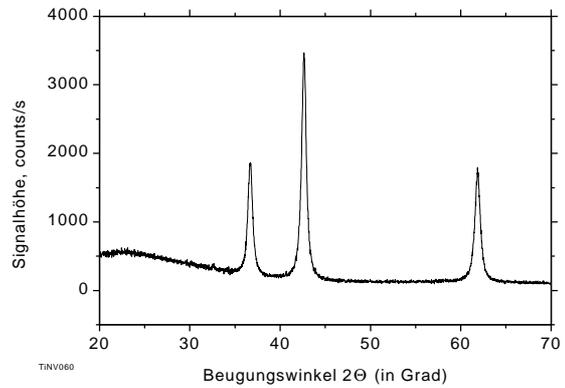
TiN V0/16



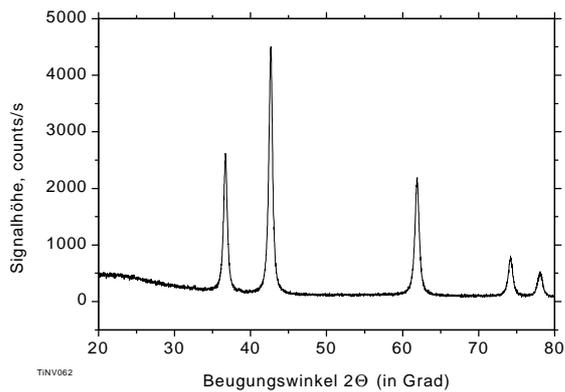
TiN V0/29



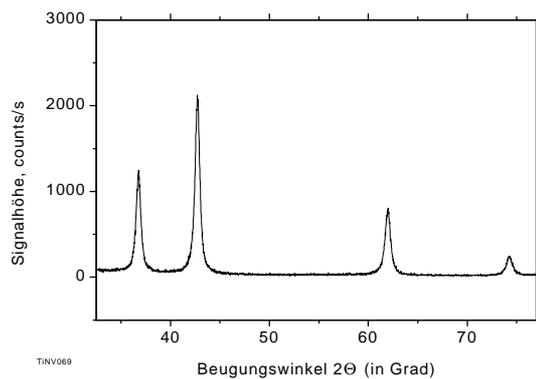
TiN V0/59



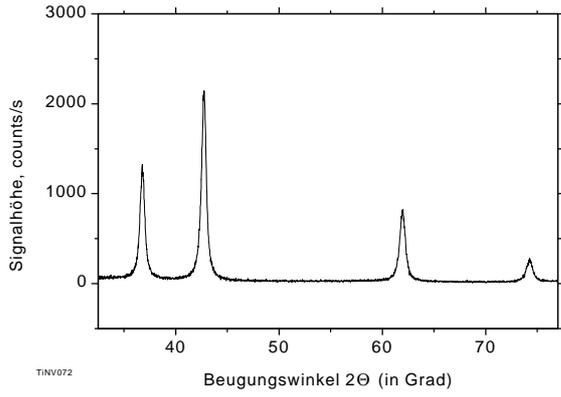
TiN V0/60



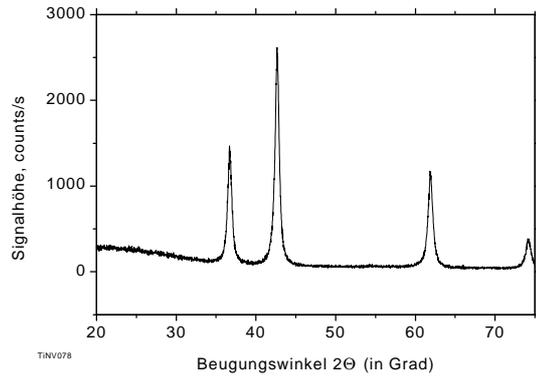
TiN V0/62



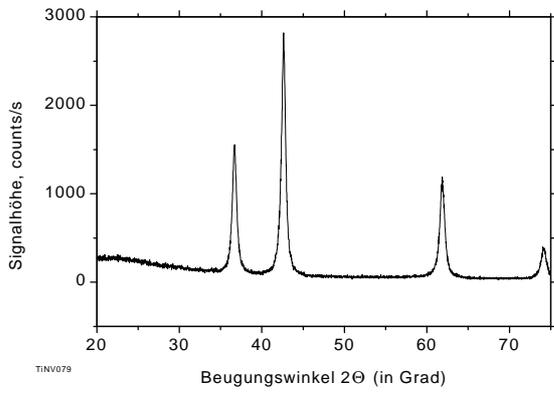
TiN V0/63



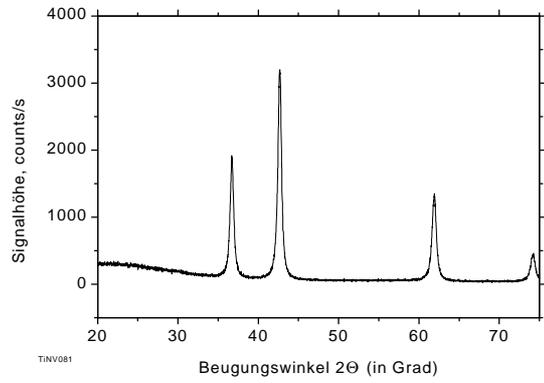
TiN V0/72



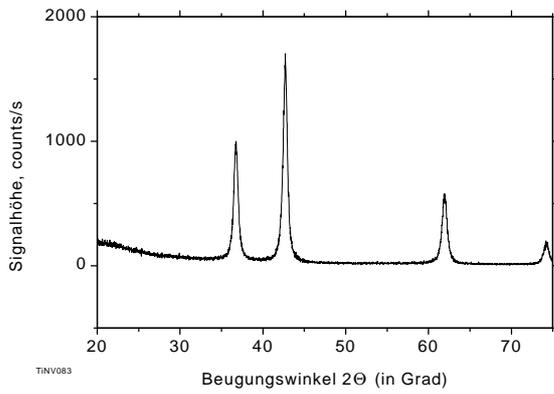
TiN V0/78



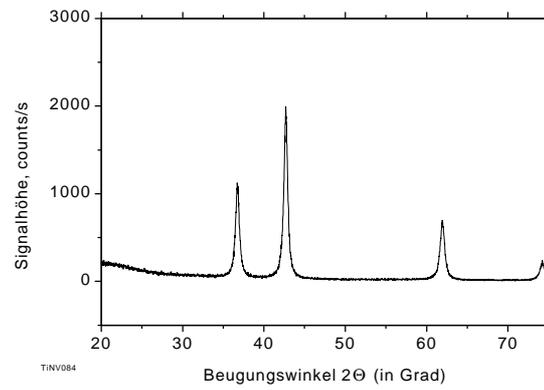
TiN V0/79



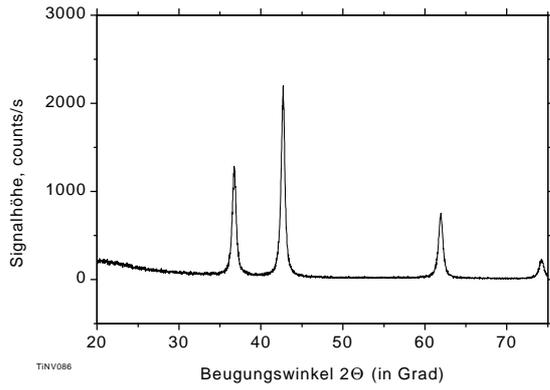
TiN V0/81



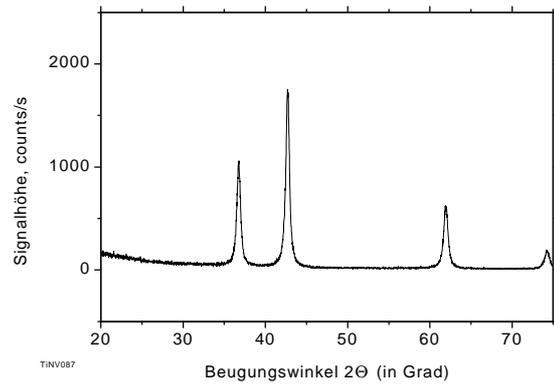
TiN V0/83



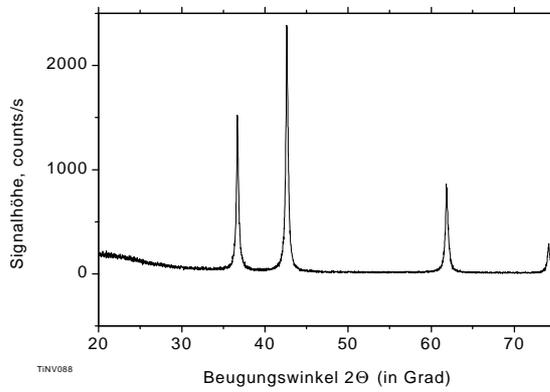
TiN V0/84



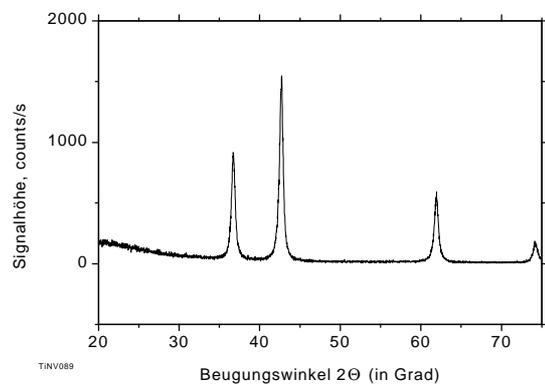
TiN V0/86



TiN V0/87



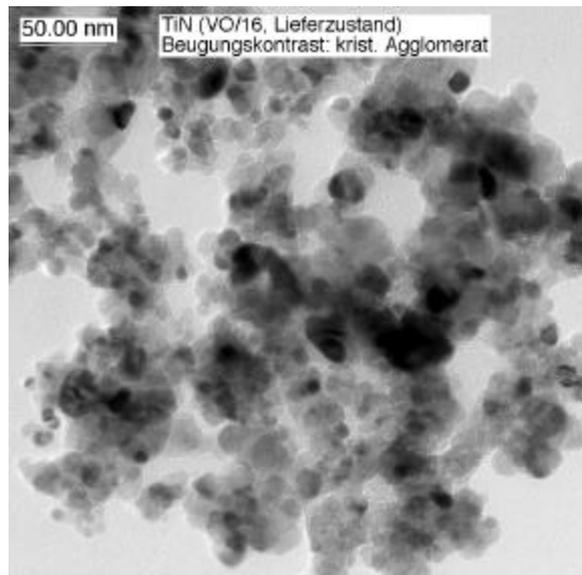
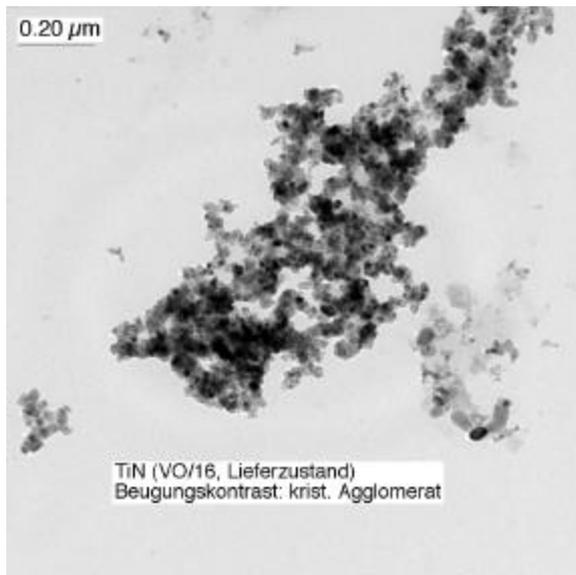
TiN V0/88



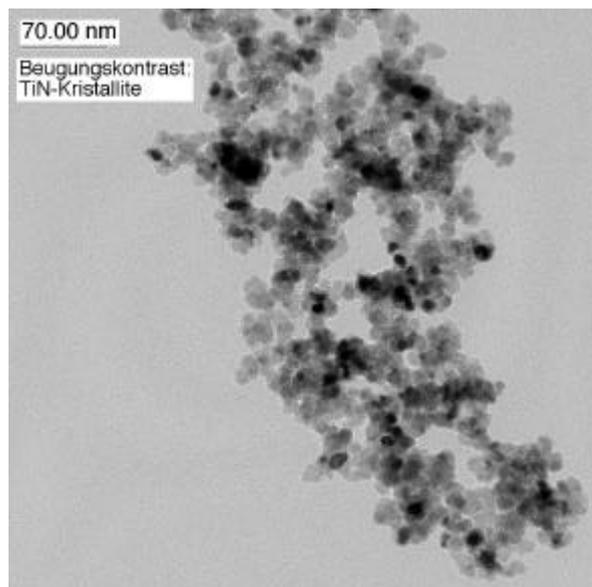
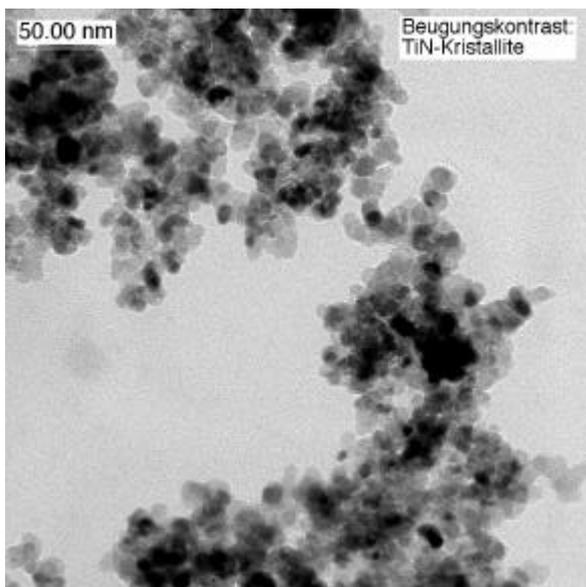
TiN V0/89

Bild 1 Röntgenbeugungsdiagramme der TiN-Chargen der Fa. H.C. STARCK im Lieferzustand

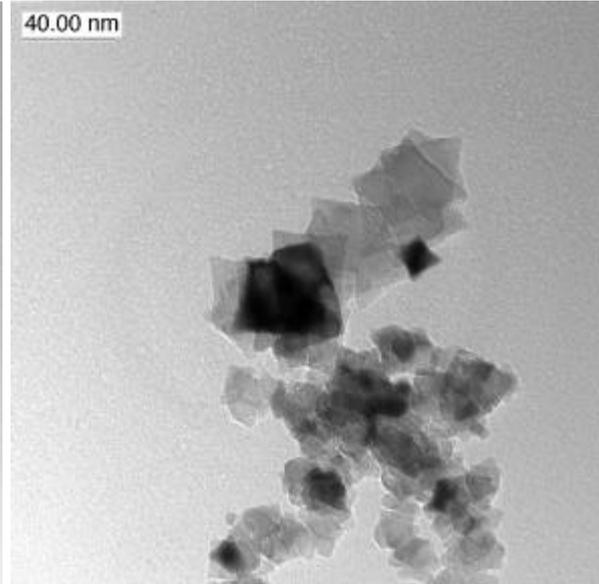
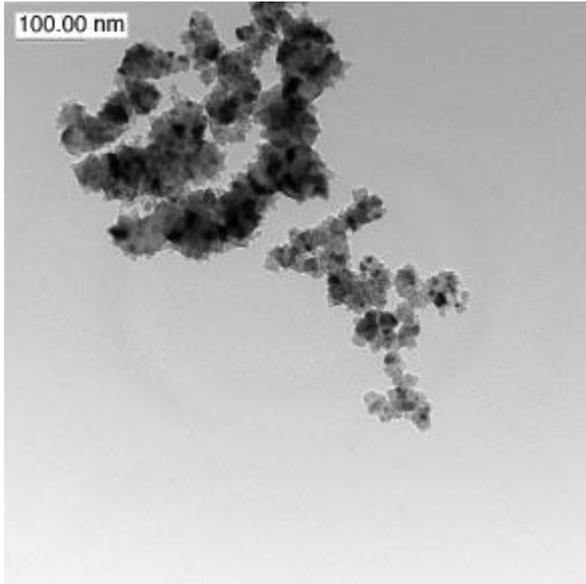
C. HTEM-Aufnahmen von TiN



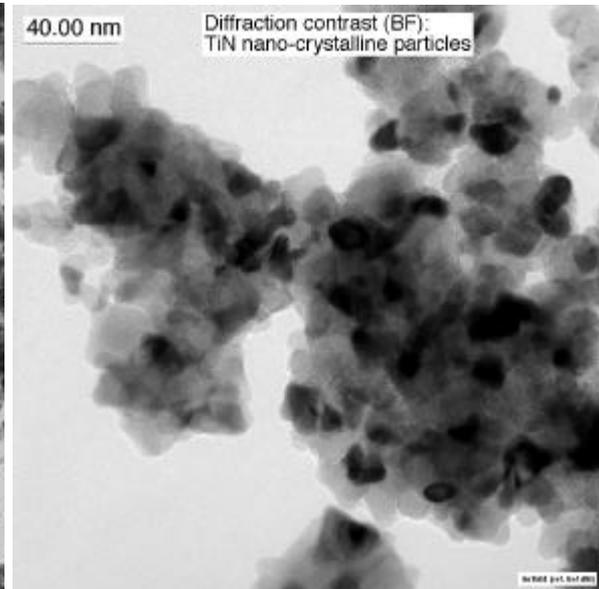
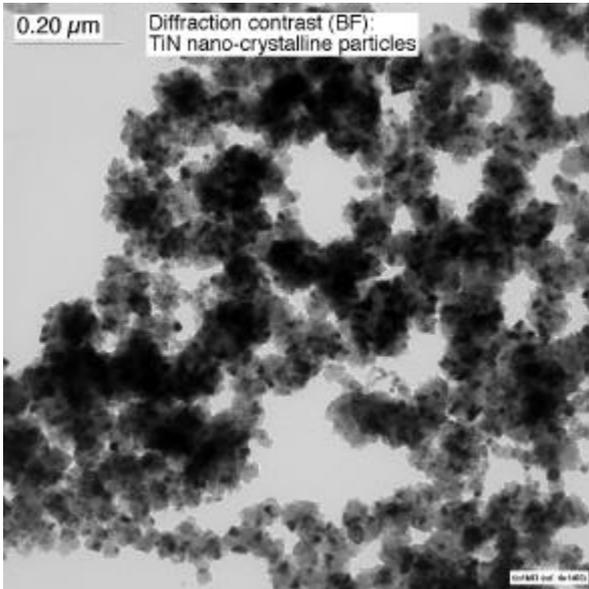
TiN-Charge V0/16 im Lieferzustand



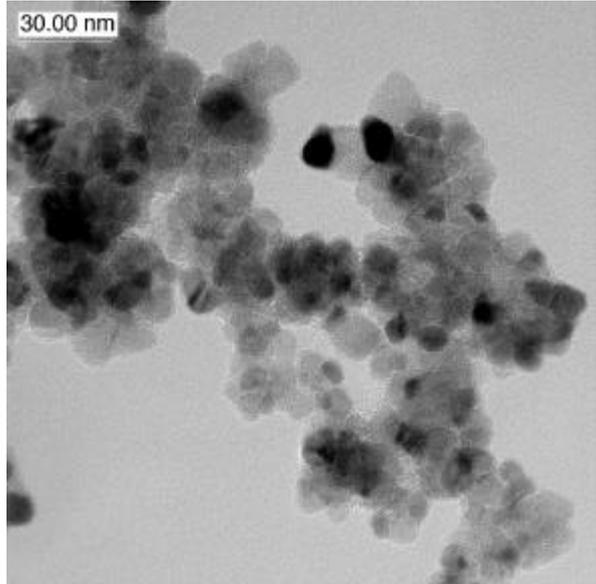
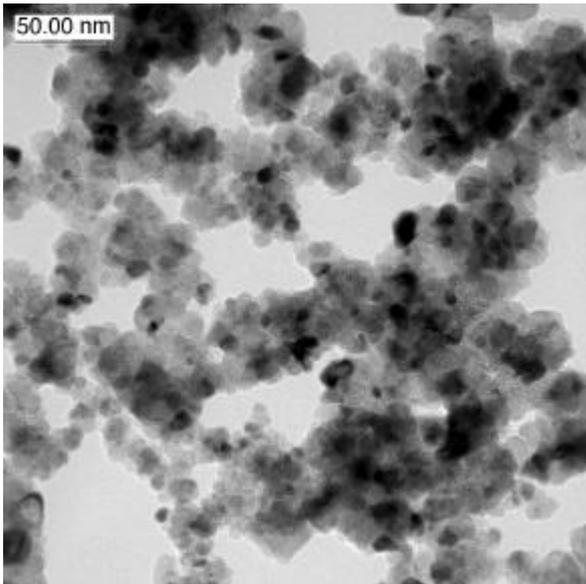
TiN-Charge V0/29 im Lieferzustand



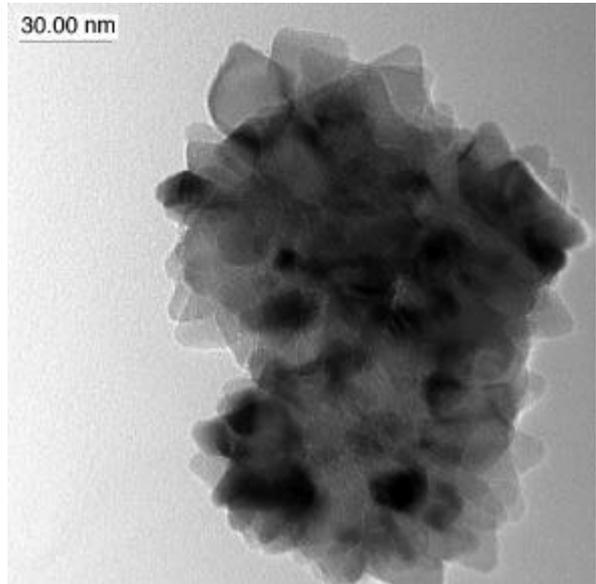
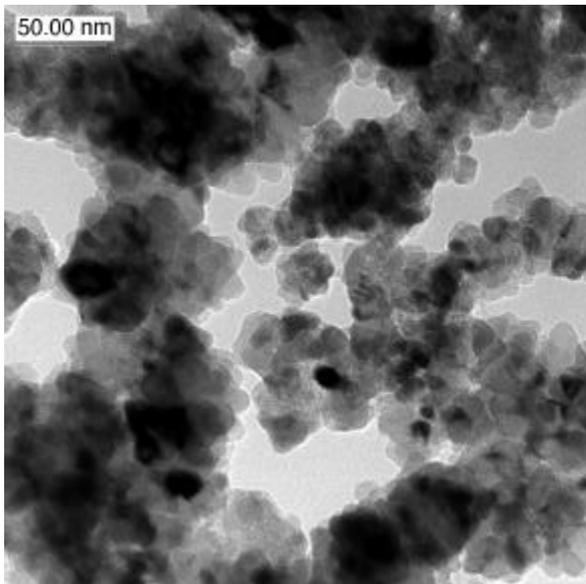
TiN-Charge V0/60 im Lieferzustand



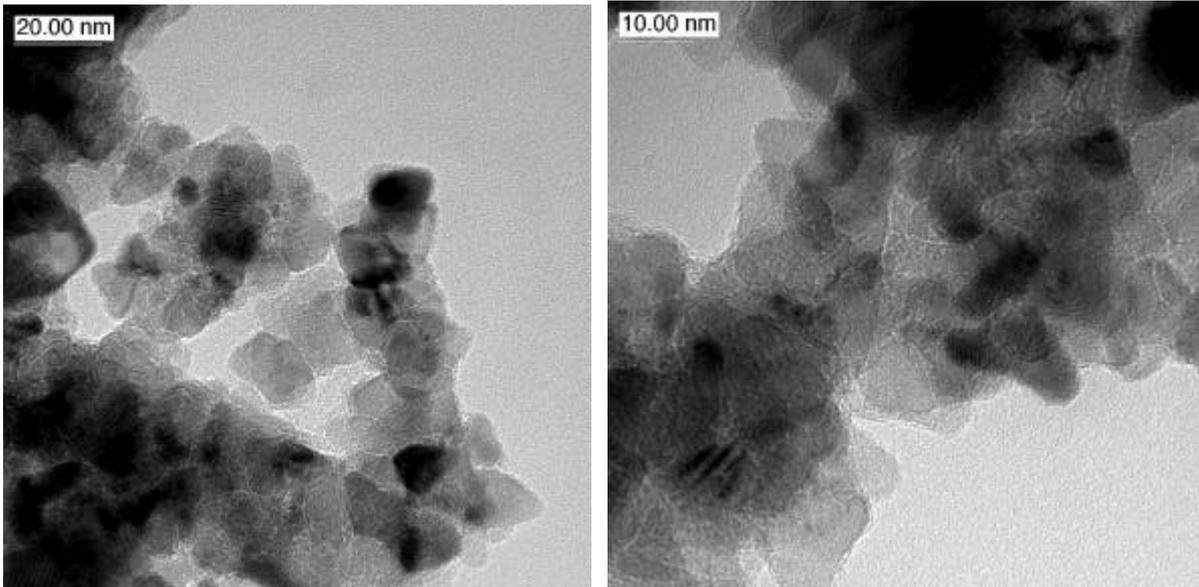
TiN-Charge V0/62 im Lieferzustand



TiN-Charge V0/63 im Lieferzustand



TiN-Charge V0/67 im Lieferzustand



TiN-Charge V0/83 im Lieferzustand

Bild 2: Repräsentative HTEM-Aufnahmen der TiN-Chargen der Fa. H.C. STARCK im Lieferzustand