

Het gebruik van thermodynamische beschouwingen voor de beschrijving van keramische processen

Citation for published version (APA):

Metselaar, R. (1992). Het gebruik van thermodynamische beschouwingen voor de beschrijving van keramische processen. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 13(8), 242-245.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1992

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Het gebruik van thermodynamische beschouwingen voor de beschrijving van keramische processen

kgk **Uit de branche**

R. Metselaar
Centrum voor Technische
Keramiek, Eindhoven.

Samenvatting

In veel gevallen kan het aantal uit te voeren experimenten dat nodig is voor optimalisatie van een proces beperkt worden door relatief eenvoudige thermodynamische beschouwingen vooraf. Er worden enkele voorbeelden behandeld voor niet-oxidische keramische materialen.

Summary

In many cases the number of experiments necessary for optimization of a process can be reduced by simple thermodynamical predictions. Some examples are discussed for non-oxidic ceramic materials.

1. Inleiding

Zoals bekend worden de eigenschappen van keramische materialen sterk bepaald door de procesvoering. Dit betekent dat in het algemeen vele experimenten nodig zijn om tot optimale eigenschappen te komen. Enerzijds kan het gebruik van statistische evaluatie procedures, zoals de Taguchi methode helpen het aantal benodigde experimenten te reduceren, anderzijds kunnen ook berekeningen vooraf daaraan bijdragen. Daar waar reacties plaats vinden (poederbereiding, sinteren) kunnen eenvoudige thermodynamische berekeningen, inclusief fasendiagrammen van groot nut zijn. Dit soort berekeningen wordt sterk vergemakkelijkt door het beschikbaar komen van diverse commerciële computer programma's met bijbehorende databases met thermodynamische gegevens. In het CTK wordt veel onderzoek uitgevoerd aan nitriden, oxynitriden en carbiden. Daar de stabiliteit van deze verbindingen sterk afhankelijk is van de gasatmosfeer en partiële gasdrukken, hebben we juist hier met veel profijt thermodynamische beschouwingen kunnen gebruiken. In dit artikel zal een aantal voorbeelden worden behandeld van dit type berekeningen. We zullen hierbij eerst ingaan op zgn. stabiliteitsdiagrammen en het gebruik hiervan demonstreren voor de systemen Si-C-O-N en Al-O-N. Daarna zal een nieuwe ontwikkeling op het gebied van carbothermische reacties worden besproken en tot slot beschouwen we een thermodynamisch criterium voor het gebruik van oxidische sinterhulpmiddelen bij het sinteren van nitriden.

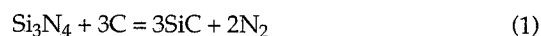
Fig.1. >>

Stabiliteitsdiagram voor het systeem Si-C-O-N bij 1773K onder een koolstof activiteit $a_C=1$. De tussen haakjes geplaatste cijfers bij de lijnen corresponderen met de evenwichtsvergelijkingen in tabel 1. De stippellijnen zijn lijnen van constante partiële druk van SiO gas, de cijfers bij deze lijnen geven $\log(p_{SiO})$.

2. Stabiliteitsdiagrammen

Het begin van alle stabiliteitsberekeningen is de berekening van de Gibbs energie ΔG (vroeger vrije

enthalpie of Gibbs vrije energie genoemd) voor alle mogelijke evenwichtsreacties van het systeem. Als voorbeeld nemen we het systeem Si-C-O-N. De belangrijkste vaste fasen die in dit quaternaire systeem voorkomen zijn SiO₂, Si₂ON₂, SiC en Si₃N₄; daarnaast vinden we in de gasfase SiO, CO, CO₂, O₂ en N₂. Voor de mogelijke reacties zijn de ΔG waarden te vinden in diverse tabellenboeken (ref.1) waaruit ook de evenwichtsconstanten te berekenen zijn. Nemen we als voorbeeld de reactie



Hiervoor is

$$\Delta G_1 = 534297 - 177,8T - 34T \log T \text{ Joule.} \quad (2)$$

De evenwichtsconstante K_1 voor deze reactie is nu bij iedere temperatuur uit te rekenen uit de vergelijking

$$\log K_1 = -\Delta G_1 / (2,303RT) \quad (3)$$

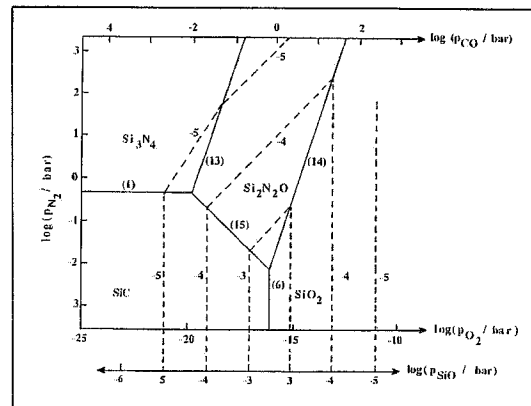
waarin de gasconstante $R=8,314 \text{ J en}$

$$K_1 = a_{SiC}^3 \cdot p_{N_2}^2 / a_{Si_3N_4} \cdot a_C^3. \quad (4)$$

Er is evenwicht tussen de drie vaste fasen als hun activiteit $a_{SiC}^3 = a_{Si_3N_4} = a_C^3 = 1$ is. Dit betekent dat de evenwichts stikstofdruk te berekenen is uit

$$\log(p_{N_2}) = -1/2 \log K_1 \quad (5)$$

Analoog zijn ook voor de overige mogelijke reacties in dit systeem de evenwichtsvoorwaarden te berekenen. Het resultaat kan op verschillende manieren worden weergegeven. Zo gebruikt men vaak zgn. Ellingham diagrammen d.w.z. figuren met ΔG vs. $1/T$ om aan te geven welke fasen met elkaar in evenwicht zijn. Een andere handige representatie is het zgn. stabiliteitsdiagram. Een voorbeeld hiervan zien we in figuur 1.

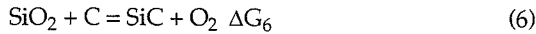


Deze figuur geeft de evenwichtsfasen als functie van de partiële gasdrukken van N₂ en O₂ bij gege-

Fig.2. >>

Stabiliteitsdiagram voor het systeem Si-C-O-N bij 1773K (getrokken lijnen) en bij 2000K (onderbroken lijnen) voor een koolstof activiteit 1.

ven temperatuur. De koolstof activiteit is 1 ondersteld, d.w.z. er is aangenomen dat er altijd vaste koolstof aanwezig is. De getrokken lijnen in figuur 1 geven de evenwichtssituatie bij 1773K. We zien bijvoorbeeld dat bij deze temperatuur SiC+C overgaat in Si₃N₄+C als log(p_{N2})>-0,3 wordt (lijn 1 in de figuur). Deze waarde volgt direct uit de vergelijkingen (1) tot en met (5). Geheel analoog kunnen de overige lijnen in deze figuur worden berekend uit de betreffende evenwichtsvergelijkingen. Bijvoorbeeld volgt de ligging van de verticale lijn (lijn 6 uit de figuur) die het evenwicht tussen SiC en SiO₂ aangeeft uit de vergelijking



waaruit volgt

$$\log(p\text{O}_2) = -\log K_6 \quad (7)$$

Tabel 1. >

Gibbs vormingsenergiën voor de evenwichten in het systeem Si-C-O-N. De nummers corresponderen met die in figuur 1.

nr	reactie	ΔG in Joule
1	Si ₃ N ₄ +3C=3SiC+2N ₂	534297-177,8T-34TlogT
6	SiC+O ₂ =SiO ₂ +C	-1675105+257,9T+22,7TlogT
13	4Si ₃ N ₄ +3O ₂ =6Si ₂ N ₂ O+2N ₂	-4395628+244T
14	2Si ₂ N ₂ O+3O ₂ =4SiO ₂ +2N ₂	-1922213+241T
15	4SiC+2N ₂ +O ₂ =2Si ₂ N ₂ O+4C	-1449756+278T+45,69TlogT

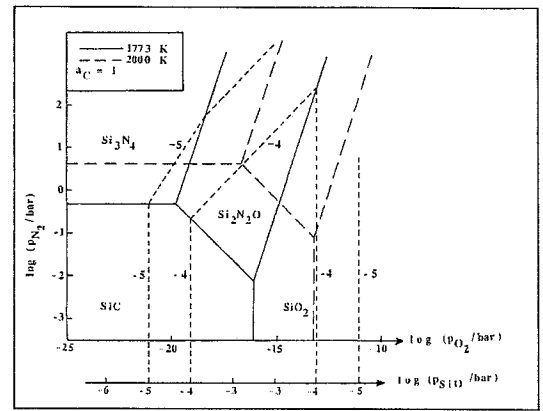
De overige lijnen corresponderen met de nummers van de evenwichts vergelijkingen uit tabel 1. In deze tabel zijn ook de ΔG waarden voor de betreffende evenwichten gegeven. Uit figuur 1 volgt dat Si₃N₄ met C alleen stabiel is bij partiële zuurstofdrukken lager dan ca 10⁻²⁰ bar. Bij hogere zuurstofdruk ontstaat silicium oxynitride. Merk op dat Si₃N₄ nooit in evenwicht is met SiO₂. In praktijk betekent dit dat silicium nitride poeders altijd aan het oppervlak een oxynitride huid hebben. We kunnen in plaats van de zuurstof partiaaldruk ook de CO partiaaldruk als variabele kiezen. Immers via het evenwicht



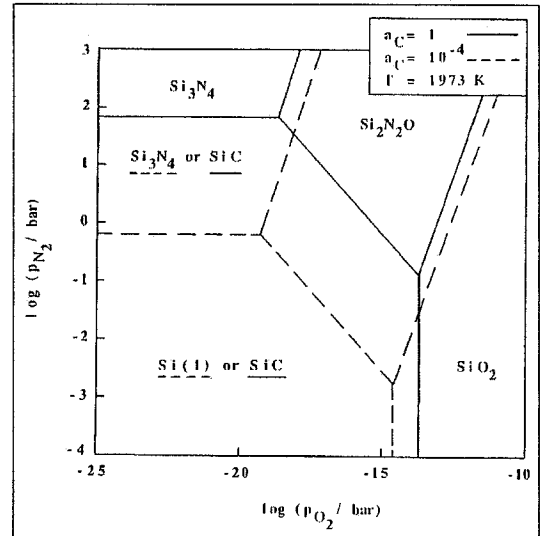
correspondeert iedere pO₂ met een pCO. Deze schaal is boven aan de figuur getekend.

Figuur 1 is van groot nut wanneer we willen nagaan onder welke omstandigheden we bijvoorbeeld Si₃N₄ kunnen sinteren. We doen dit veelal in een grafiet kroes in een oven met grafiet verwarmingselementen, waardoor inderdaad a_C=1 zal zijn. We zien nu uit figuur 1 dat bij 1773K Si₃N₄ onder 1 bar N₂ druk stabiel is zolang log(pO₂)<-20 blijft. Omdat Si₃N₄ bij 1773K nog moeilijk te verdichten is, zullen we liever bij een hogere temperatuur werken.

In figuur 2 is de invloed van de temperatuur op de ligging van de stabiliteitsgebieden goed te zien. We zien uit deze figuur dat we bij 2000K tenminste log(p_{N2})>0,7 d.w.z. p_{N2}>5 bar moeten houden om ontleding van het nitride te voorkomen. In praktijk betekent dit dat we een speciale druksinteroven nodig hebben. In de figuur is ook de partiële druk van SiO gas weergegeven m.b.v. van stippellijnen. Dit gas ontstaat door reactie van de siliciumverbindingen met zuurstof. We zien dat de SiO druk



maximaal is bij evenwicht tussen SiC en SiO₂. Deze druk is van belang omdat vorming van SiO een gewichtsvermindering (ontleding) van de vaste stof betekent, hetgeen in het algemeen ongewenst is. Deze gewichtsvermindering wordt merkbaar als de SiO druk in de orde van 10⁻⁴-10⁻³ bar wordt. In bovenstaande beschouwingen zijn we steeds uitgegaan van een koolstof activiteit 1. We zagen reeds dat we de stabiliteit van silicium nitride kunnen verhogen door verhoging van de stikstofdruk. Behalve verhoging van de stikstofdruk biedt echter ook verlaging van de koolstof activiteit een mogelijkheid om de stabiliteit van silicium nitride te vergroten.



Figuur 3 geeft nogmaals het stabiliteitsdiagram, maar nu bij 1973K en berekend voor twee verschillende koolstof activiteiten. We zien dat verlaging van a_C van 1 naar 10⁻⁴ betekent dat we nu zelfs bij 1 bar stikstofdruk nog binnen het stabiliteitsgebied van silicium nitride blijven. We kunnen in praktijk de koolstof activiteit in een oven met grafiet elementen lokaal rond de Si₃N₄ preparaten verlagen door ze in een BN kroes te sinteren i.p.v. in een grafietkroes, en ze te omgeven met een poedermengsel van het nitride.

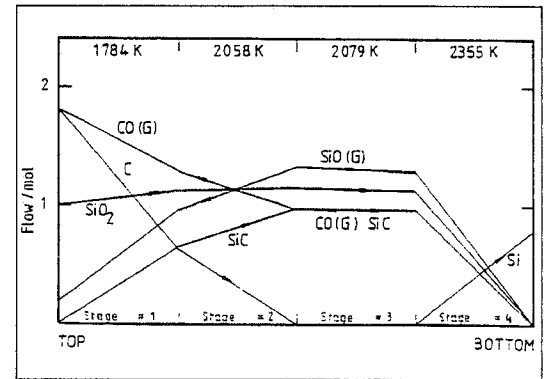
We kunnen ook nog een ander belangrijk gegeven uit figuur 3 aflezen. Stel dat we de breuktaaiheid van Si₃N₄ willen verhogen door een composiet te sinteren met SiC whiskers. Het is dan van belang te weten bij welke stikstofdrukken we deze twee vaste stoffen met elkaar in evenwicht kunnen hebben. Uit de figuur blijkt dat bij 1973K het nitride ontleedt in N₂ en vloeibaar Si als log(p_{N2})<-0,2 en dat SiC overgaat in Si₃N₄ plus C als log(p_{N2})>1,8 wordt. In het tussenliggende drukgebied kunnen we dus de composieten sinteren.

In dit voorbeeld waren de Gibbs vormingsenergiën voor alle reacties bekend uit de literatuur. Dit

is echter niet altijd het geval. Toch kunnen we inmiddels via berekeningen redelijk betrouwbare schattingen maken voor die gevallen waarvoor geen experimentele gegevens beschikbaar zijn. Diverse onderzoeksgroepen houden zich bezig met het berekenen van fasendiagrammen op grond van dit soort schattingen. In het CTK is onderzoek verricht aan aluminium oxynitride, een verbinding die o.a. interessant is omdat ze tot translucentie kan worden gesinterd. Het is echter niet eenvoudig de juiste experimentele omstandigheden te vinden waaronder dit materiaal stabiel is; het heeft grote neiging uiteen te vallen in aluminium oxide of nitride. Om deze reden hebben we een stabiliteitdiagram berekend (ref.2).



Wanneer de reactie wordt uitgevoerd in een vast-bed reactor, zullen de in reactie (11) vrijkomende gassen verderop in het bed weer reageren volgens vergelijking (12). Hoever de reacties op een bepaalde plaats in het bed zijn verlopen, hangt af van de relatieve waarden van de reactie snelheidsconstanten. Dit maakt een goede beschrijving van het hele proces zeer moeilijk. Toch komen ook hier nieuwe oplossingen in zicht. Door G. Eriksson is een computer programma ontwikkeld waarmee dit soort processen gesimuleerd kan worden (ref.5). Op deze wijze is het in de industrie gebruikte proces voor productie van Si uit SiO₂ inmiddels doorgerekend. Men verdeelt daartoe de reactor in een aantal compartimenten en berekent in ieder van die compartimenten de concentratie van de aanwezige verbindingen. Boven in de verticale reactor worden SiO₂ en C toegevoegd, onderin waar de hoogste temperatuur heerst wordt vloeibaar Si afgetapt. De opstijgende gassen reageren; daarbij wordt aangenomen dat een fractie x van het gas in het eerstvolgende compartiment reageert, een fractie y in het daaropvolgende compartiment, enz.



Deze fracties worden als empirische parameters gehanteerd en representeren in feite de reactiesnelheden van de verschillende reacties. Het resultaat van de berekening wordt weergegeven in figuur 5. Als laatste voorbeeld van de vruchtbare toepassing van thermodynamische berekeningen, noem ik het zgn. Negita diagram (ref.6). Hiermee kan worden nagegaan of een bepaald oxide bruikbaar is als sinterhulpmiddel voor silicium nitride. Uitgangspunt voor deze beschouwing is dat het oxide aan twee voorwaarden moet voldoen. Voorwaarde 1 is dat silicium nitride niet door het additief mag worden geoxideerd. Nemen we CaO als voorbeeld dan betekent deze voorwaarde:

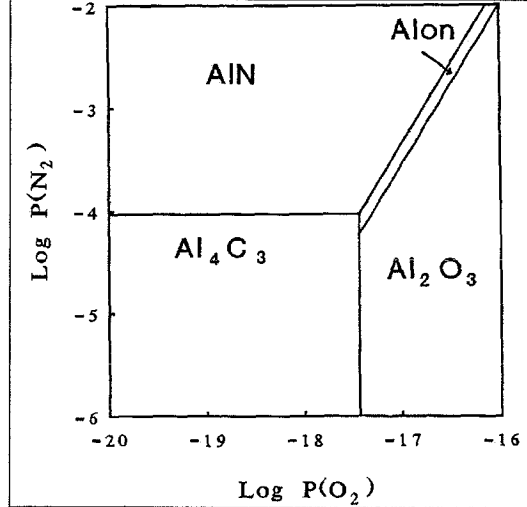


Fig 4. >
Stabiliteitdiagram voor het systeem Al-O-N bij 2000K in een oven met grafiet verhittelementen (a_C=1).

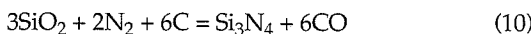
Fig.5. >>
Berekening van de reactieproducten in een silicium productie oven (ref 5).

Het resultaat is weergegeven in figuur 4 voor een temperatuur van 2000K en a_C=1 (sinteren in oven met grafiet verwarmingselementen). We zien hieruit dat het aluminium oxynitride slechts in een zeer smal bereik van p_{N2} en p_{O2} stabiel is. Gebruikmakend van deze gegevens kon het Alon inderdaad worden gemaakt en kon ook een fasendiagram worden bepaald.

Voor de bereiding van niet-oxidische materialen is de carbothermische omzetting van oxiden een zeer aantrekkelijke methode. Deze berust op de reductie van oxiden met behulp van koolstof. Zo wordt uit SiO₂ met koolstof onder een inerte gas atmosfeer SiC gemaakt en onder een stikstof atmosfeer silicium nitride (zie figuur 1)(ref.3). In eerdere publicaties (ref.3,4) hebben we ook aandacht besteed aan de vorming van sialons uit kaolien/koolstof mengsels onder stikstof. De overall reactie voor vorming van SiC is

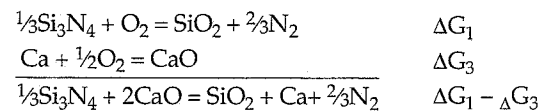
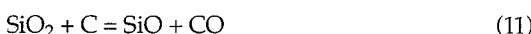


Analoog geldt voor vorming van het nitride



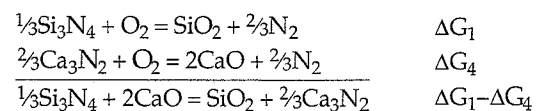
Voor de laatstgenoemde reactie lezen we in figuur 1 af dat we in een open reactor met ca. 1 bar stikstofdruk de stroomsnelheid zo hoog moeten houden dat de p_{CO}<0.01 bar blijft, anders wordt oxynitride gevormd.

Hoewel de totaalreactie zeer eenvoudig is, verloopt de werkelijke reactie veel gecompliceerder. Er spelen een aantal parallel reacties een rol, bijvoorbeeld



Voorwaarde 1 is dus ΔG₁>ΔG₃.

De tweede voorwaarde is dat silicium nitride niet met het additief mag reageren volgens onderstaande reactie:



Voorwaarde 2 is dus ΔG₁>ΔG₄.

We vergelijken daarom ΔG₃ met ΔG₄ bij een gegeven temperatuur.

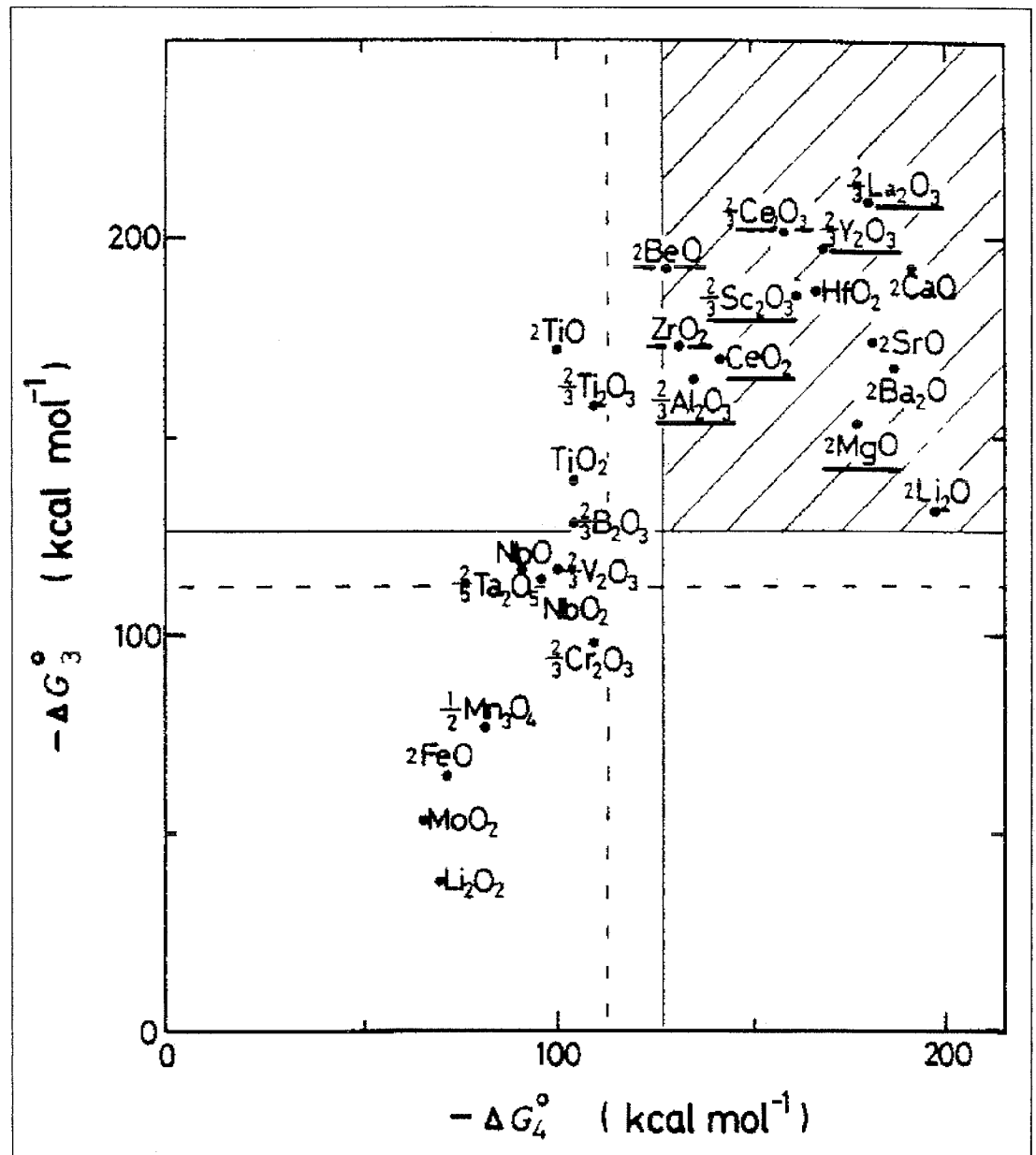
Figuur 6 geeft dit grafisch weer. Het gearceerde gebied in deze figuur geeft aan welke oxiden aan

de twee voorwaarden voldoen. De onderstreepte oxiden blijken inderdaad ook experimenteel geschikt als sinterhulpmiddelen. Uiteraard moeten de toevoegingen ook nog aan andere voorwaarden voldoen willen ze geschikt zijn voor het sinteren van silicium nitride. De belangrijkste daarvan is wel dat het oxide een laagsmeltende verbinding moet vormen met de op het nitride aanwezige zuurstofhoudende buitenlaag. Hierop zullen we

echter in dit verband niet verder ingaan. We hebben in het voorgaande proberen aan te tonen dat thermodynamische beschouwingen van groot nut kunnen zijn voor het gericht uitvoeren van experimenten. In vele gevallen zijn eenvoudige evenwichtsberekeningen reeds voldoende. Daarnaast zijn echter krachtige computerprogramma's beschikbaar die de gewenste informatie zeer snel kunnen leveren.

Fig.6. >

Oxides die thermodynamisch voldoende stabiliteit hebben om als sinterhulpmiddel gebruikt te kunnen worden voor het sinteren van silicium nitride worden gevonden in het gearceerde gebied.



Referenties

1. Veel gebruikte tabellenboeken zijn JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., NBS (1986); of O.Kubaschewski and B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edn., Pergamon Press, Oxford, (1979).
2. H.X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, R.Metselaar and G.de With, J.Eur.Ceram.Soc., to be publ.
3. F.K. van Dijen, R. Metselaar, C.A.M. Siskens, Fortschrittsber.DKG, 1 (1985)113.
4. E. Kokmeijer, C. Scholte, F. Blömer, R. Metselaar, J. Mat. Sci., 25 (1990)1261.
5. G. Eriksson, K. Hack, Metall. Trans., 21B (1990)1013.
6. K. Negita, J.Mat.Sci.Letters, 4 (1985)755.