

Wilfried Weibelzahl

Herstellung und Eigenschaften von polymer-
abgeleiteten SiCN-Precursorkeramiken



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Bayreuth, Univ., 2002

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2003

ISBN 3-8316-0295-6

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	7
2 LITERATURÜBERSICHT	11
2.1 Metallorganische Polymere als Precursoren für keramische Materialien	11
2.1.1 Synthese keramischer SiCN-Precursoren	12
2.1.2 Pyrolyse- und Kristallisationsverhalten	14
2.2 Anwendungspotential metallorganischer Polymere	16
3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	21
3.1 Herstellung der SiCN- und SiTiCN-Keramiken	21
3.1.1 Ausgangsmaterialien	21
3.1.2 Herstellung von kompakten Si(Ti)CN-Formkörpern	24
3.1.2.1 Herstellung der vernetzten Anteile (Polymerpulver)	25
3.1.2.2 Herstellung der Formkörper	25
3.2. Untersuchungsmethoden	29
3.2.1 Charakterisierung der Silazane	29
3.2.2 Charakterisierung der thermischen Prozesse	30
3.2.3 Charakterisierung der monolithischen Formkörper	32
3.2.4 Charakterisierung der Materialeigenschaften	35
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	39
4.1 Pyrolyseverhalten der Silazane	39
4.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen	39
4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen	49
4.1.3 Chemische Analysen	53
4.1.4 Dichteänderung	56

4.2 Herstellung rißfreier, monolithischer SiCN- und SiTiCN-Keramikkörper	58
4.2.1 Herstellung der polymeren Ausgangspulver	59
4.2.2 Optimierung des arteigenen Binderzusatzes	64
4.2.3 Einfluß der Formgebungsart auf die Gefügecharakteristika der Precursorkeramiken	69
4.2.4 Einfluß der Art des Silazans	73
4.2.5 Schwindungsverhalten der SiCN-Polymere bei der thermolytischen Zersetzung	76
4.2.5 Verdichtung der Monolithe durch Infiltration der Formkörper	78
4.2.6 Optimierter Verfahrensweg zur Herstellung von SiCN- bzw. SiTiCN-Keramiken	87
4.3 Materialeigenschaften der SiCN- bzw. SiTiCN-Keramiken	90
4.3.1 Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur	91
4.3.2 Thermische Eigenschaften	96
4.3.3 Mechanische Eigenschaften	99
4.3.3.1 Vickershärte	99
4.3.3.2 Elastizitätsmodul	102
4.3.3.3 Rißzähigkeit	105
4.3.3.4 Biegefestigkeit	106
4.3.3.5 Kriechverhalten	111
4.3.4 Chemische Stabilität	125
4.3.4.1 Oxidationsverhalten	125
4.3.4.2 Korrosionsbeständigkeit in Säuren und Laugen	133
5 ZUSAMMENFASSUNG	136
6 ANHANG	143
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	143
6.2 Literaturverzeichnis	145
6.3 Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen	157

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Vergleich zu herkömmlichen pulvertechnologischen Verfahren eröffnet die thermolytische Zersetzung präkeramischer Polymere (Precursoren) die Möglichkeit zur Herstellung neuartiger technischer Keramiken mit fast beliebiger elementarer Zusammensetzung, die sich insbesondere durch ihre hohe chemische Reinheit, eine homogene Zusammensetzung und eine Verteilung der eingesetzten Reagenzien bis auf atomare Ebene auszeichnen.

Die Verarbeitungseigenschaften der Precursoren lassen sich gezielt in einem Spektrum von dünnflüssig und vernetzbar bis fest mit hohem Erweichungspunkt einstellen. Dadurch sind für die Herstellung derartiger Keramiken neue Verfahren einsetzbar, die für die Formgebung polymerer Werkstoffe bekannt und etabliert sind. Die Verwendung fester siliciumorganischer Polymere ermöglicht die Herstellung keramischer Fasern [1, 2] und Beschichtungen [3, 4], während flüssige Precursoren zur Infiltration poröser Materialien und zur Herstellung von Verbundwerkstoffen [5] eingesetzt werden. So gelten die über das Polymerinfiltrationsverfahren (LPI) gefertigten faserverstärkten Keramiken (CMC) als kostengünstige Alternative zu Faserverbundkeramiken, die über das CVI-Verfahren produziert werden. Über Resin-Transfer-Moulding-Verfahren (RTM) oder über Faser-Wickel-Technologien sind auch komplex aufgebaute CMC-Formteile realisierbar. Ebenso wie bei kunststofftechnischen Verfahren können Precursoren als arteigener Kleber zum Fügen einfacher CMC-Halbzeuge zu komplizierten Bauteilen eingesetzt werden [6]. Es wurden auch spezielle Extrusions- und Spritzgußverfahren zur Herstellung kompakter Grünkörper aus präkeramischen Polymeren entwickelt [7]. Diese, den konventionellen Kunststoffen ähnliche Materialien, lassen sich beispielsweise mit spanabhebenden Verfahren nachbearbeiten.

Die Umwandlung der polymeren Vorstufen in Precursorkeramiken ist bereits bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C möglich. Für das gesamte Processing von großem Vorteil sind die im Vergleich zu den konventionellen Sinterverfahren wesentlich niedrigeren Prozeßtemperaturen. Da der Prozeß des Übergangs vom Polymer zur Precursorkeramik über viele Zwischenstufen abläuft, läßt sich auch der Grad der Keramisierung auf das jeweilige Anwendungsprofil einstellen.

Bemerkenswert ist aus materialwissenschaftlicher Sicht vor allem das Hochtemperatur- und Kristallisationsverhalten einiger aus Precursoren hergestellter Keramiken. So liegen verschiedene SiBCN-Keramiken bis ca. 1900 °C in einem metastabilen amorphen Zustand vor [8]. Durch entsprechende Wärmebehandlungen sind jedoch auch nanostrukturierte $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -

Composite-Pulver [9] oder polykristalline Materialien, bestehend aus einem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nano/Mikrogefüge [10, 11], darstellbar.

Während die kunststofftechnische Verarbeitung der Precursoren gut beherrscht wird, erweist sich jedoch deren Keramisierung und somit die Herstellung kompakter, größerer Bauteile als sehr problematisch. Durch die Umwandlung der polymeren Vorstufen in ein anorganisches Material treten innere Spannungen auf, die zur Zerstörung des Formkörpers führen. Hervorgerufen werden diese inneren Spannungen durch die bei der Pyrolyse verursachte Abspaltung von gasförmigen Zersetzungsprodukten, die zum Aufbau lokaler Gaspartialdrücke im Probeninneren führen. Mit dem Masseverlust sind erhebliche Schwindungs- und Dichteänderungen verbunden, die zu weiteren Zugspannungen in der Probe führen. Eine Möglichkeit zur Lösung der genannten Probleme ist das Einbringen von reaktiven (AFCOP-Konzept) bzw. inerten Füllstoffen, um die bei der Pyrolyse entstehenden Spannungen zu minimieren [12, 13]. Nachteilig ist jedoch, daß durch den Einbau der Füllstoffe keine Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften der reinen polymerabgeleiteten Keramiken mehr möglich ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ermittlung material- und werkstoffspezifischer Eigenschaften verschiedener polymerabgeleiteter SiCN-Keramiken in Korrelation mit der Polymerstruktur der verwendeten Silazane. Diese Substanzklasse zeichnet sich durch ihre vielfältige Modifizierbarkeit, einfache Herstellung und gute Verarbeitbarkeit aus.

Die für die Probenherstellung benötigten Silazane wurden am Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe, Institut für Materialforschung, an der Universität Bayreuth selbst synthetisiert und charakterisiert. Somit können die Schwankungen in der Qualität der kommerziell erhältlichen Produkte ausgeschlossen und die für die Durchführung der Arbeiten erforderliche Sauerstofffreiheit und Reproduzierbarkeit der Precursoren gewährleistet werden.

Aus Silazanen hergestellte SiCN-Keramiken stellen sich im Hinblick auf das Hochtemperatur- sowie das Oxidations- und Korrosionsverhalten als vielversprechende Werkstoffe dar.

Zur Bestimmung der Eigenschaften der reinen polymerabgeleiteten Keramiken sollte vollständig auf zusätzliche Beimengungen von Additiven bzw. Füllstoffen verzichtet werden. Dies setzt jedoch voraus, daß zunächst ein geeignetes Herstellungsverfahren entwickelt werden mußte, das zu reproduzierbaren rißfreien und möglichst dichten Formkörpern führt.