

Heike Störmer

Transmissionselektronenmikroskopische
Untersuchungen zur Klärung des
Kristallisationsverhaltens polymer-
abgeleiteter SiCN-Keramiken



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist
bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Zugleich: Dissertation, Bayreuth, Univ., 2001

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 2001

ISBN 3-8316-0082-1

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

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

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	6
2.1	Synthese präkeramischer Polymere im System Si-C-N (Polysilazane)	7
2.2	Pyrolyse: Polymer-Keramik-Umwandlung	8
2.3	Charakterisierung der Struktur und des Kristallisationsverhaltens der amorphen, polymerabgeleiteten Keramiken	12
2.4	Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens polymerabgeleiteter Keramiken	16
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	22
3.1	Synthese der Precursoren	22
3.2	Herstellung von kompakten SiCN-Formkörpern	24
3.3	Untersuchungsmethoden	28
3.3.1	Röntgenographische Untersuchungen	28
3.3.2	Lichtmikroskopische Untersuchungen	28
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	28
4	TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	29
4.1	Probenpräparation	29
4.2	Spezielle Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie	31
4.2.1	Konventionelle Elektronenmikroskopie (CTEM)	33
4.2.2	Hochauflösende Elektronenmikroskopie (HRTEM).....	35
4.2.2.1	Einfluss des Objekts auf die Bildentstehung	36
4.2.2.2	Einfluss der Objektivlinse auf die Bildentstehung	39
4.2.2.3	Einfluss der partiellen Kohärenz	41
4.2.3	Analytische Elektronenmikroskopie (AEM).....	43
4.2.3.1	Aufbau und Wirkungsweise eines PEELS-Detektors	45
4.2.3.2	Das Elektronen-Energieverlust-Spektrum	46
4.2.3.3	Ionisationskantenfeinstrukturen	47
4.2.4	Elektronenholographie	49

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
	5.1 Mikrostrukturentwicklung im offenen System	56
	5.1.1 Kristallisation des Bulkmaterials	56
	5.1.2 Oberflächenkristallisation	63
	5.2 Mikrostrukturentwicklung im koaleszierten (geschlossenen) System	66
	5.2.1 Kristallisation im Precursorsystem A	72
	5.2.2 Kristallisation im Precursorsystem B	78
	5.2.3 Kristallisation im Precursorsystem C	81
	5.3 Der Einfluss von Phasenseparationen und der freien Kohlenstoffphase auf die Kristallisation: Gegenüberstellung der verschiedenen Precursorsysteme	84
6	ZUSAMMENFASSUNG	96
	6.1 Variation der Ausgangspulver	96
	6.2 Variation der Architektur/Chemie des verwendeten Precursors	98
7	LITERATURVERZEICHNIS	102

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Anforderungen an neue Werkstoffe mit speziellen herausragenden funktionellen Eigenschaften steigen ständig. Daher liefert die moderne Materialwissenschaft durch die Entwicklung neuartiger, leistungsfähiger Werkstoffe für innovative Anwendungen, deren Eigenschaften den technischen und wirtschaftlichen Anforderungen angepasst werden, entscheidende Beiträge für die Verwirklichung von Schlüsseltechnologien, wie beispielsweise der Informations-, Energie- oder Medizintechnik. Im Bereich der Hochleistungswerkstoffe sind dabei speziell die keramischen Nichtoxidmaterialien SiC und Si₃N₄ für Applikationen interessant, bei denen neben hohen Einsatztemperaturen hohe mechanische Anforderungen an das Material gestellt werden. Darüber hinaus wecken sie, insbesondere aufgrund ihrer gegenüber den Metallen erheblich reduzierten Dichte, das Interesse für den Einsatz als Konstruktionswerkstoffe. Diese Kombination von hoher Härte und Festigkeit, hoher Thermoschock-, Korrosions-, Kriech- und Oxidationsbeständigkeit bei geringer spezifischer Dichte [1-3] erlaubt den Einsatz in Bereichen, in denen die derzeit verwendeten Hochtemperaturwerkstoffe (Superlegierungen) an ihre Grenzen stoßen.

Die konventionelle Herstellung von Si₃N₄- als auch SiC-Keramiken verläuft größtenteils über ein pulvermetallurgisches Verfahren, bei dem zunächst SiC- bzw. Si₃N₄-Pulver synthetisch hergestellt werden. SiC-Pulver erhält man beispielsweise durch carbothermische Reduktion aus den Oxiden ($\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$, Acheson-Prozess), Si₃N₄-Pulver werden unter anderem durch die Nitridierung von elementarem Silicium ($3 \text{Si} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$) dargestellt. Daran anschließend werden durch die Zugabe von oxidischen Additiven wie Al₂O₃, Y₂O₃ oder MgO sinterbare Pulver/Additiv-Gemische aufbereitet. Nach der Formgebung zu Grünkörpern werden diese - teilweise druckunterstützt - unter Inertgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 1700 und 2000 °C gesintert und damit in den dichten, keramischen Werkstoff umgewandelt.

Die generellen Probleme dieser pulverkeramischen Prozesstechnik sind die aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils von Si-N- und Si-C-Bindungen [4] erforderlichen hohen Sinteremperaturen sowie Verunreinigungen, die nach dem Sintern oftmals zu Gefügefehlern führen. Darüber hinaus kommt es, durch den Zusatz von oxidischen Sinterhilfsmitteln und dem damit verbundenen frühzeitigen Erweichen der dadurch vorhandenen Glasphase, zu einer Reduzierung der Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit.

Ein neues Konzept, das die oben beschriebenen Probleme zu umgehen sucht, ist die Herstellung keramischer Werkstoffe durch eine thermisch induzierte Keramisierung element-

organischer Verbindungen (Precursoren) auf der Basis von beispielsweise Polysilanen, -carbosilanen oder -silazanen. Diese präkeramischen Polymere können sowohl stofflich als auch durch Additions- sowie Kondensationsreaktionen strukturell so variabel aufgebaut werden, dass sich durch Kombination verschiedener Precursoren völlig neuartige keramische Materialien herstellen lassen. Neben der Möglichkeit zum molekularen Design liegt der besondere Vorteil dieses Verfahrens außerdem in den niedrigen Prozesstemperaturen. So ist die Herstellung keramischer Produkte mit hoher Reinheit und Homogenität bis in atomare Dimensionen bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C möglich. Darüber hinaus bieten die Precursoren Verarbeitungsvorteile gegenüber konventionellen pulverkeramischen Prozessen wie z. B. Löslichkeit und Schmelzbarkeit und erlauben daher den Einsatz etablierter kunststofftechnologischer Formgebungsverfahren wie Extrusion oder Spritzguss. Auch besteht prinzipiell die Möglichkeit, durch Variation der Struktur der Ausgangspolymere keramische Materialien bzw. Compositewerkstoffe mit in weiten Grenzen einstellbarer Mikrostruktur zu entwickeln. Durch die Einstellung eines $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Nanocomposites kann beispielsweise bei hohen Temperaturen superplastisches Verhalten induziert werden [5, 6]. Ebenso lassen sich durch die inter- oder intragranulare Einbringung von nanoskaligen SiC-Partikeln in ein mikroskaliges $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Matrixmaterial neben der Verbesserung der Bruchzähigkeit erheblich höhere Festigkeitswerte erreichen [7].

Die Herstellung keramischer Materialien über molekulare Vorstufen kann nach Bill und Aldinger [8] in vier Schritte unterteilt werden:

- (i) die Synthese elementorganischer Oligomere oder Polymere aus monomeren Einheiten,
- (ii) die katalytisch oder thermisch induzierte Vernetzung in ein unschmelzbares, dreidimensional vernetztes polymeres Netzwerk,
- (iii) die thermolytische Transformation dieser polymeren Netzwerke bei Temperaturen zwischen 300 und 1000 °C zu amorphen kovalenten Festkörpern,
- (iv) sowie die Kristallisation der amorphen, polymerabgeleiteten Gläser unter Ausbildung der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphasen durch Temperbehandlungen oberhalb 1000 °C.

Die Anwendungsmöglichkeiten elementorganischer Verbindungen zur Herstellung keramischer Materialien sind vielseitig. Neben der Synthese amorpher bzw. kristalliner keramischer Pulver bei niedrigen Prozesstemperaturen dienen elementorganische Verbindungen zur Herstellung hochtemperaturbeständiger keramischer Fasern, als arteigene Bindersysteme für

keramische Pulver und zur Infiltration von porösen keramischen Körpern [9-14]. Ferner können anorganische Membranen mit definierter Porosität im nm-Bereich sowie Nanocomposites hergestellt werden, welche mittels klassischer Methoden oftmals nur schwer realisierbar sind [5, 15-18]. Weiterhin ist die Herstellung von dünnen Schichten mit strukturellen oder funktionellen Eigenschaften sowie die Herstellung monolithischer Bauteile durch den Verfahrensweg der Polymerpyrolyse möglich [19-29].

Ein intrinsisches Problem bei der Anwendung dieses innovativen Verfahrens zur Realisierung großer Formteile bereitet jedoch die hohe Volumenschwindung während der thermolytischen Umwandlung vom Polymer zur amorphen Keramik, die aufgrund des hohen Dichtesprungs ($\rho_{\text{Polymer}} = 0,9-1,3 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{\text{Keramik}} = 1,8-2,3 \text{ gcm}^{-3}(\text{amorph})$) zu hochporösen Formkörpern führt. Darüber hinaus kommt es durch die pyrolysebedingte Abspaltung von Reaktionsgasen zum Aufbau eines Gasdrucks im Inneren der Proben, der bei porenfreien Proben nicht durch Gasdiffusion abgebaut werden kann und damit zu Mikrorissbildung führt. Trotz dieser Schwierigkeiten wurden in den letzten Jahren zwei völlig unterschiedliche Verfahren entwickelt, die die Herstellung von monolithischen keramischen Formkörpern aus elementorganischen Polymeren ermöglichen. Greil et al. [30, 31] gelang es, durch Zumischen von reaktiven Füllstoffen (AFCOP-Verfahren, Active Filler Controlled Pyrolysis) zu elementorganischen Polymeren, Aufschäumen und Rissbildung während der Pyrolyse zu verhindern. Der Einbau unterschiedlicher Füllstoffe erlaubt außerdem, sowohl die mechanischen als auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der aus den Precursoren hergestellten Keramikwerkstoffe in weiten Grenzen zu beeinflussen. Von Riedel et al. [32, 33] wurde ein Verfahren entwickelt, das die direkte pyrolytische Umwandlung von gepressten Formkörpern aus unschmelzbaren Polysilazan-Pulvern zu nahezu dichten keramischen Formteilen (Restporosität 3 %) im System Si-C-N ermöglicht. Dabei werden durch Kalt- oder Warmpressen unschmelzbarer Polymerpulver Formkörper mit definierten offenen Poren hergestellt, die die Freisetzung der während der Pyrolyse gebildeten Zersetzungsprodukte erlauben und Rissbildung verhindert. Der maximale Porendurchmesser im Grünkörper wird dabei so gewählt, dass die Poren nach Abschluss aller Zersetzungsreaktionen gegen Ende der Pyrolyse durch Sinterprozesse noch geschlossen werden können. Zur Herstellung dichter keramischer Bauteile über diesen Verfahrensweg sind allerdings Precursoren mit sehr hohen keramischen Ausbeuten nötig.

Um das gesamte Potential des Verfahrens der Polymerpyrolyse ausnutzen zu können, ist neben der Synthese neuer Precursoren, die charakteristische Verarbeitungsmöglichkeiten aufweisen, sowie dem Erarbeiten geeigneter Prozesstechnologien zur Herstellung von

keramischen Fasern, Schichten und Monolithen, das Verständnis der pyrolytischen Vorgänge von entscheidender Bedeutung. Dabei ist insbesondere die genaue Kenntnis der Umwandlungsmechanismen vom Polymer in die amorphe Keramik sowie des Kristallisationsverhaltens bzw. der thermischen Stabilität der amorphen Phase und speziell die Korrelation zur molekularen Struktur der Precursoren von herausragendem Interesse. Viele Fragen die Struktur polymerabgeleiteter Keramiken betreffend sind von Belang, wie z. B. der Einfluss der Verfahrenstechnik (Vernetzung des Precursors, Herstellung der Formkörper). Da bei der Keramisierung der polymeren Precursoren zunächst nicht die thermodynamisch stabilen kristallinen Phasen, sondern metastabile amorphe Feststoffe entstehen, ist speziell im Hinblick auf den Einsatz als Hochtemperaturwerkstoffe das Verständnis der Korrelation zwischen molekularer Struktur der Precursoren und dem Kristallisationsverhalten bzw. thermischer Stabilität der amorphen Glasstruktur von entscheidender Bedeutung.

Trotz vieler wissenschaftlich interessanter Ansätze auf diesem Gebiet, die das Potential und die Anwendungsrelevanz des Verfahrens der Polymerpyrolyse dokumentieren, ist gerade der Einfluss der molekularen Struktur der Precursoren auf die Gefügeentwicklung bzw. das Kristallisationsverhalten - und damit auf die Eigenschaften der daraus entstehenden Keramiken - bis heute noch größtenteils ungeklärt. Zwar konnte, wie in Abbildung 1 dargestellt, eine Erhöhung der thermischen Beständigkeit der amorphen Phase beim Übergang vom ternären (Si-C-N) zum quaternären (Si-B-C-N) System nachgewiesen werden [34], der Einfluss der Precursorarchitektur auf die Kristallisationsneigung innerhalb eines gegebenen Systems ist jedoch bis heute unverstanden. Ebenso ist über die Phasen- und Gefügeentwicklung und insbesondere das Kristallisationsverhalten der metastabilen, amorphen SiCN-Phasen in die thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphasen SiC, Si₃N₄ und Graphit bis dato nur wenig bekannt. Darüber hinaus sind die zahlreichen, in der Literatur dargestellten spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen zur thermolytischen Umsetzung dieser Polymere zu amorphen oder kristallinen Materialien nur schwer miteinander vergleichbar, da detaillierte Aussagen über den Umwandlungsmechanismus nur bei genauer Kenntnis der Struktur und Zusammensetzung des nach der Vernetzung erhaltenen Polymers möglich sind. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass am Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe in der Arbeitsgruppe „Polymerkeramik“ eine geschlossene Prozesskette von der Synthese der molekularen Vorstufen (Hacker [9], Motz [20]), bis hin zum anwendungsrelevanten Werkstoff sowie dessen eingehende Charakterisierung hinsichtlich der Materialeigenschaften (Weibelzahl [29]) realisiert werden kann.

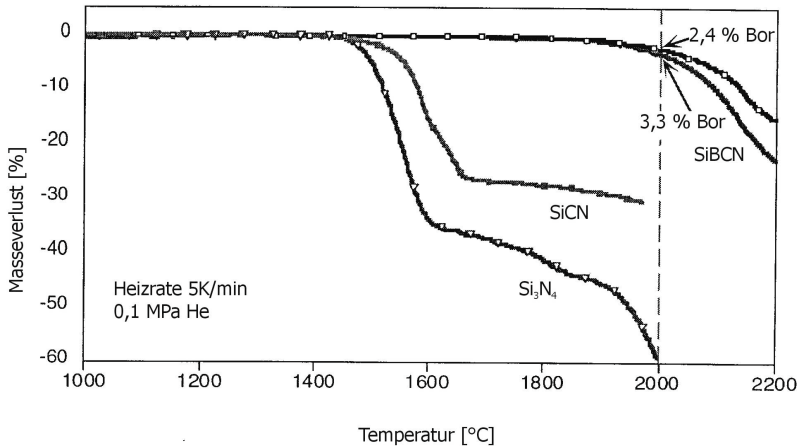


Abb. 1: Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen von Si₃N₄-, SiCN- und SiBCN-Keramiken unter Heliumatmosphäre [34].

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Mikrostrukturcharakterisierung verschiedener amorpher und (teil)kristalliner monolithischer Proben im System Si-C-N unter dem Gesichtspunkt des Kristallisationsverhaltens und der thermischen Stabilität der amorphen Phase. Die untersuchten Proben wurden aus unterschiedlichen, an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe synthetisierten Precursoren hergestellt*, wobei sich die Ausgangspolymere hinsichtlich ihrer Precursorarchitektur und der chemischen Zusammensetzung unterschieden. Ziel ist, die Kristallisation innerhalb dieser nichtoxidischen „Glassysteme“ sowie deren Abhängigkeit von den chemischen und strukturellen Modifikationen der Precursoren zu untersuchen. Dabei steht die Frage der thermischen Beständigkeit des SiCN-Glases sowie die Korrelation zwischen Precursorarchitektur/-chemie und resultierendem Gefüge im Vordergrund. Hierbei dient die Methode der Elektronenmikroskopie (REM, HRTEM) und parallel dazu die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) der detaillierten Charakterisierung des Phasenbestandes und der Gefügestruktur mit, im Gegensatz zu integralen Spektroskopiemethoden, hoher lateraler Auflösung.

* Die Synthese der untersuchten Precursoren wurde von Dr. G. Motz und J. Hacker durchgeführt.

2 Literaturübersicht

Ausgangspunkt für die Entwicklung des Verfahrens der Polymerpyrolyse zur Herstellung keramischer Werkstoffe stellt die Synthese von siliciumorganischen, nichtoxidischen Polymeren dar, die auf die Arbeiten von Kipping [35] sowie Stock und Somieski [36] zurückgehen (1921). Zunächst fand jedoch nur eine Synthese dieser neuartigen Verbindungen statt, eine nachfolgende thermolytische Zersetzung zu einem keramischen Material fand keine Beachtung. 1956 wurde schließlich erstmals der thermische Abbau eines Polycarbosilans zu SiC von Fritz [37] beschrieben. 1964 machten Chantrell und Popper [38] den Vorschlag, metallorganische Polymere als Precursoren zur Herstellung keramischer Materialien einzusetzen. Ihre Idee war, lösliche oder schmelzbare anorganische Polymere, die bei niedrigen Prozesstemperaturen leicht zu einer Faser oder Beschichtung formbar waren, als Ausgangsmaterialien für die Keramikherstellung einzusetzen. Das Interesse dieses neuen Verfahrensweges zur Herstellung keramischer Materialien wurde allerdings erst Anfang der siebziger Jahre geweckt, als es Verbeek und Winter [39] gelang, durch thermische Zersetzung von Polycarbosilazanen und Polycarbosilanen die erste $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundfaser zu erhalten. Etwa zeitgleich entwickelte Yajima [40, 41] ein Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen β -SiC-Faser (Nicalon[®]-Faser) aus Polycarbosilan. Dabei wurde ein Polysilan, das durch Wurtz-Fittig analoge Dechlorierung von Dichlormethylsilan in Natrium dargestellt wurde, durch Temperung bei 450 °C in ein Carbosilan umgewandelt und zu Fasern versponnen. Diese wurden anschließend bei 200 °C an Luft ausgelagert, um Formstabilität zu gewährleisten. Die Einsatztemperatur dieser Faser ist jedoch aufgrund ihres Sauerstoffgehaltes und der C-Ausscheidungen, die in einer amorphen SiCO-Phase eingelagert sind, auf 1200 °C begrenzt.

Die Herstellung keramischer Materialien auf der Basis von Polysilazanen ist vor allem durch die Arbeiten von Seyferth et al. [42, 43] publik geworden. Ihnen gelang es, durch Reaktion von Dichlorsilan und Ammoniakgas in Dichlormethan oder Diethyletherlösung ein Silazan-Öl zu synthetisieren, das nach Pyrolyse ein α - Si_3N_4 -Pulver mit hoher Ausbeute lieferte.

Die generellen Anforderungen an die Precursoren, die für die Keramikherstellung eingesetzt werden, sind (i) die Möglichkeit, die Precursoren ausgehend von preiswerten und leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien, synthetisieren zu können, (ii) eine hohe Lagerstabilität bei Raumtemperatur und (iii) eine hohe keramische Ausbeute des Precursors bei der Pyrolyse. Des Weiteren sollte das Polymer im Hinblick auf die jeweilige Formgebung flüssig, schmelzbar oder in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sein [44].

Die Anwendungsbereiche präkeramischer Polymere in der Materialentwicklung erweitern sich mit zunehmender Anzahl der zur Verfügung stehenden Polymere mit hoher keramischer Ausbeute und hoher thermischer Stabilität. Daher wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Precursoren synthetisiert [45-60]. Durch den Einbau weiterer Heteroelemente wie beispielsweise Bor, Phosphor, Aluminium, Titan oder Zirkon in die Systeme Si-C, Si-N, Si-C-N bzw. Si-C-O werden Polymere zugänglich, die die Erzeugung mehrkomponentiger Keramiken mit neuen Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen erlauben. Während zunächst keramische Fasern für Hochtemperaturanwendungen im Vordergrund standen, gewinnen nun Polymere für die Herstellung von keramischen Beschichtungen, insbesondere für den Korrosions-, Oxidations- und Verschleißschutz von Bauteilen zunehmend an Bedeutung. Einen umfassenden Überblick über die verschiedenen Arten und Synthesewege der polymeren Precursoren und deren Synthese geben Laine [48], Birot [45], Sartori [58], Richter [59] und Kroke [60].

2.1 Synthese präkeramischer Polymere im System Si-C-N (Polysilazane)

Die Darstellung oligomerer und polymerer Silazane geht auf die Arbeiten von Stock und Somieski [36] sowie Brewer und Haber [61] zurück. Ausgangsstoffe für die Polymersynthese stellen Chlorsilane dar, die heute beispielsweise bei der Müller-Rochow-Synthese großtechnisch hergestellt werden.

Polysilazane erhält man durch Umsetzung der Chlorsilane bzw. Chlororganylsilane mit Ammoniak oder Aminen [47, 62, 63].



Durch die Ammonolyse wird jedes Chlor-Atom durch eine NH-Gruppe ersetzt, wobei durch Variation der Funktionalitäten der Chlorsilane eine Vielzahl unterschiedlicher Polysilazane synthetisiert werden können. Auf diesem Weg ist eine Variation sowohl der polymeren Eigenschaften des Precursors als auch des Pyrolyseverhaltens sowie der keramischen Ausbeute möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Polysilazanen stellt die durch Alkali- [64, 65] oder Übergangsmetall-katalysierte [66, 67] Dehydrokopplung von Silan-Ammoniak- bzw. Silan-Amin-Systemen zur Bildung von Si-N-Bindungen dar.

