

Jürgen Hacker

**Entwicklung einer preiswerten keramischen
Faser für den Anwendungsbereich
bis 1400 Grad Celsius auf der Basis
eines spinnfähigen
siliciumorganischen Polymers**



Herbert Utz Verlag · München

Institut für Materialforschung – Bayreuth

Band 22

Zugl.: Diss., Bayreuth, Univ., 2005

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.

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

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2006

ISBN 3-8316-0561-0

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

INHALT

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	5
2 LITERATURÜBERSICHT	9
2.1 Methoden zur Knüpfung von Silicium-Stickstoff-Bindungen	9
2.2 Polysilazane als präkeramische Polymere im System Si-C-N	12
2.3 Nichtoxidische Keramikfasern	20
2.3.1 SiC-Fasern ausgehend von Polysilanen/Polycarbosilanen	21
2.3.2 Si-N-Fasern ausgehend von kohlenstofffreien Polysilazanen	31
2.3.3 Keramische Fasern aus Polyborosilazanen	33
2.3.4 Faserentwicklungen ausgehend von kohlenstoffhaltigen Polysilazanen bzw. von Polycarbosilazanen	33
2.3.5 Keramische Fasern – vergleichende Untersuchungen hinsichtlich Zusammensetzung, Struktur und mechanischer Eigenschaften	37
3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	41
3.1 Synthese der polymeren Vorstufen	41
3.1.1 Verwendete Chemikalien	41
3.1.2 Synthese der Bis(chlorsilyl)ethane	42
3.1.3 Synthese der Carbosilazane	43
3.2 Polymercharakterisierung	44
3.2.1 Molekulargewichtsbestimmung	44
3.2.2 Rheologie der Polymerschmelzen	46
3.2.3 FT-IR-Transmissionsspektroskopie an KBr-Presslingen	50
3.2.4 Thermische Analyse	50
3.2.5 NMR-Spektroskopie	51
3.2.6 Röntgendiffraktometrie	52
3.2.7 Elementaranalyse	52
3.3 Herstellung von Polymerfasern	54
3.3.1 Faserziehen aus der Schmelze	54
3.3.2 Schmelzspinnen von Polymerfasern	55
3.4 Härtung der Polymerfasern	56
3.4.1 Härtung mit Trichlorsilan HSiCl_3 im Labormaßstab	56
3.4.2 Härtung mit Aluminiumorganen im Labormaßstab	59
3.4.3 In-situ-Härtungsversuche mit Trichlorsilan in der Technikumsspinnanlage des ISC Würzburg	60
3.4.4 Elektronenstrahlhärtung	60

3.5 Faserpyrolyse	62
3.5.1 Mit Trichlorsilan gehärtete Fasern	62
3.5.2 Elektronenstrahlgehärtete Fasern	62
3.6 Oxidations- und Korrosionsuntersuchungen an Fasern	64
3.6.1 Oxidation an Luft bei hohen Temperaturen	64
3.6.2 Korrosionsuntersuchungen in 10 Gew.-%-iger NaOH bzw. 60 Gew.-%-iger HNO ₃	64
3.7 Mechanische Eigenschaften der Fasern	64
3.7.1 Zugversuche bei Raumtemperatur	64
3.7.2 Untersuchungen zum Kriechverhalten	65
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	68
4.1 Bis(chlormethylsilyl)ethane als Ausgangsverbindungen für die Ammonolyse	70
4.2 Weiterentwicklung der Polycarbosilazansynthese	72
4.2.1 Labormaßstab	72
4.2.2 Technikumsmaßstab	72
4.3 Polymereigenschaften	73
4.4 Pyrolyseverhalten unter Inertbedingungen	80
4.4.1 TG-/FT-IR-Kopplungsexperimente	80
4.4.2 Charakterisierung der strukturellen Veränderungen während des Pyrolyseprozesses	86
4.5 Herstellung von Polymerfasern über den Schmelzspinnprozess	94
4.5.1 Polymerfaserherstellung unter Inertbedingungen	94
4.5.2 Polymerfaserherstellung an Luft	96
4.6 Polymerfaserhärtung über einen Gasphasenprozess	100
4.6.1 Gasphasenhärtung mit Trichlorsilan (TCS) als Härtingsreagens	100
4.6.2 Härtung mit Aluminiumorganyle als Härtingsreagenzien	105
4.7 Elektronenstrahlhärtung (ESH) von Polymerfasern	107
4.8 Pyrolyse ausgewählter elektronenstrahlgehärteter Polycarbosilazanfasern	112
4.8.1 Fasern aus dem Precursor A2c	112
4.8.2 Fasern aus dem Precursor A2cN1	114
4.9 Oxidations- und Korrosionsuntersuchungen an Fasern	116
4.9.1 Oxidationsbeständigkeit an Luft	116
4.9.2 Korrosionsbeständigkeit in 10 Gew.-%-iger NaOH bzw. 60 Gew.-%-iger HNO ₃	126
4.10 Mechanische Eigenschaften der Fasern	130
4.10.1 Zugversuche bei Raumtemperatur	131
4.10.2 Untersuchungen zum Kriechverhalten	136

5 ZUSAMMENFASSUNG	142
6 ANHANG	154
6.1 Verwendete Chemikalien	154
6.2 Synthese der Polycarbosilazane	155
6.2.1 Laborma stab	155
6.2.2 Technikumsma stab	157
6.2.3 Nachkondensation des Precursors A2c	158
6.3 Flüssig-NMR-Spektroskopie: Gemessene chemische Verschiebungen und zugeordnete Strukturelemente	158
6.4 Elementaranalyse des Polymers A2a bei verschiedenen Pyrolysestufen	159
6.5 Parameter der am ISC Würzburg durchgeführten Spinnversuche	160
6.6 Parameter der Gasphasenhärtungsversuche	161
6.7 Verwendete Abkürzungen, Formeln und Symbole	163
7 LITERATUR	166
8 EIGENE WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN	188

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Maschinenbau bedient sich seit Beginn des Industriezeitalters hauptsächlich metallischer Werkstoffe als Konstruktionsmaterialien. Vor allem das hohe spezifische Gewicht des klassischen Werkstoffes Stahl lässt die Ingenieure in der heutigen Zeit gerade für verkehrs- und energietechnische Anwendungen nach leichteren metallischen oder auch nicht-metallischen Materialien suchen. Aluminium- und Magnesiumwerkstoffe sind im Fahrzeugbau auf dem Vormarsch, Bauteile aus keramischen Materialien ersetzen mehr und mehr metallische Erzeugnisse in Anwendungsbereichen mit tribologischer, korrosiver oder hoher thermischer Beanspruchung. Dynamische Anwendungen bei hohen Temperaturen und/oder in oxidierenden bzw. korrosiven Medien (z. B. Triebwerke, Turbinen, Chemiepumpen usw.) erfordern eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität der eingesetzten Materialien, eine Eigenschaftskombination also, die weder metallische noch keramische Werkstoffe ohne weiteres vorweisen können.

Nichtoxidische keramische Werkstoffe wie Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid fanden ab der Mitte des letzten Jahrhunderts auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften selbst unter extremen Bedingungen eine immer breiter werdende Anwendung als Hochleistungswerkstoff. Gegenüber Metallen zeichnen sich diese keramischen Materialien durch ihre ausgezeichnete thermische Stabilität, die gute Korrosions-, Oxidations- und Kriechbeständigkeit sowie ihre hohe Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte aus. Diesen positiven Eigenschaften stehen jedoch zwei problematische Aspekte gegenüber: Zum einen führt die hohe Sprödigkeit keramischer Materialien im Schadensfall zum völligen Versagen eines Bauteils, zum anderen ist eine Nachbearbeitung meist nur mit Diamantwerkzeugen möglich. Außerdem können viele, in der Kunststoffverarbeitung etablierte Formgebungsverfahren bei der Keramikherstellung auf Grund der hier üblichen Pulvertechnologie nicht eingesetzt werden.

Die Verwendung siliciumorganischer Polymere als Vorstufen für Keramiken, sogenannte „Precursoren“, bietet eine Alternative, die genannten Schwierigkeiten zu überwinden. Neben der kunststofftechnischen Verarbeitbarkeit weisen solche Systeme als weitere Vorteile eine hohe chemische Reinheit, eine homogene Elementverteilung sowie breite Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Polymerstruktur durch eine gezielte Auswahl der Syntheseausgangsverbindungen auf. Auch die Prozesstemperaturen liegen im Vergleich zu Keramikbauteilen, die über klassische Pulververfahren hergestellt werden, deutlich niedriger.

Die größte Schwachstelle für die technische Anwendung keramischer Bauteile in mechanisch hochbelasteten Anwendungen stellt jedoch deren Sprödigkeit dar. Die Keramikerstellung über siliciumorganische Polymere, die sogenannte „Precursorroute“, ermöglicht das homogene Einbringen von keramischen Verstärkungselementen wie etwa Fasern in eine polymerabgeleitete keramische Matrix.

Die Fasern übernehmen in diesen keramischen Verbundwerkstoffen, auch als „CMCs“ (= Ceramic Matrix Composites) bezeichnet, im Falle eines Matrixbruches eine Verstärkungsfunktion. Dabei sind prinzipiell drei Mechanismen wirksam. Zunächst bewirkt das Auftreten eines Risses die Ablösung der Matrix von der Faser, das sogenannte „Debonding“, wodurch die rissöffnenden Kräfte quer zur Rissrichtung in den Verbundwerkstoff abgeleitet werden. Überschreiten die rissöffnenden Kräfte die Zugfestigkeit der Fasern, brechen diese innerhalb der Matrix im Bereich des Debondings. Die Reibung, die beim Herausziehen der gebrochenen Fasern aus der Matrix auftritt, trägt ebenfalls zur Reduzierung der Kräfte bei, welche die Rissöffnung vorantreiben (Pull-out-Effekt). Daneben erschweren die herausgezogenen Fasern die weitere Öffnung des Risses durch eine elastische Brückenwirkung, wodurch ebenfalls rissöffnende Kräfte in die Faser-Matrix-Grenzfläche abgeleitet und dort verteilt werden. Durch diese Mechanismen sinkt die lokale mechanische Belastung eines Bauteils im Bereich eines Risses unter den für das Bauteil kritischen Wert, wodurch die völlige Zerstörung des Bauteils verhindert wird.

Neben herausragenden Materialeigenschaften spielt für den Konstrukteur bei der Auswahl eines Werkstoffes aber immer auch der Preis eine wichtige Rolle. Hier liegt nach wie vor das Haupthindernis für einen großtechnischen Einsatz von keramischen Faserverbundwerkstoffen. Die besseren Materialeigenschaften gegenüber metallischen oder – für spezielle Hochtemperaturanwendungen - Kohlenstoffwerkstoffen können in vielen Fällen die höheren Materialkosten nicht rechtfertigen. Daher kommen hochwertige Fasern aus Siliciumcarbid mit einem kg-Preis von über 5.000 € nur dann zum Einsatz, wenn kein anderes Material mehr zur Verfügung steht. Die maximale Einsatztemperatur preiswerterer Fasern aus dem gleichen Werkstoff ist durch die schlechteren Materialeigenschaften meist so weit herabgesetzt, dass Lösungen mit metallischen Werkstoffen oder Konstruktionen aus Kohlenstoff wirtschaftlich interessanter sind.

Insgesamt lässt das hohe Preisniveau sowohl der kommerziell erhältlichen Fasern für den Höchsttemperatureinsatz als auch der matrixbildenden Polymere derzeit den Einsatz keramischer Faserverbundwerkstoffe im Wesentlichen nur in zwei Bereichen zu. Zum einen für Luft- und Raumfahrtanwendungen, da hier aus Sicherheitsgründen die Material-

eigenschaften Vorrang vor den Kosten haben, zum anderen für tribologische Anwendungen, da hier die Höchsttemperaturbeständigkeit nicht gefordert ist und somit auch preiswertere Fasern Verwendung finden können. Ein zukünftig breites Anwendungsspektrum faserverstärkter keramischer Matrixverbundwerkstoffe erfordert preiswerte keramische Fasern und Precursoren mit herausragenden Eigenschaften. Dieser „Spagat“ auf dem Gebiet der Werkstoffentwicklung ist bislang noch nicht gelungen.

Ausgehend von der zuletzt dargelegten Problematik hat die vorliegende Arbeit, angefertigt am Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe der Universität Bayreuth, die Herstellung einer preiswerten keramischen Faser mit guten mechanischen Eigenschaften für den Anwendungsbereich bis 1400 °C zum Ziel. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung und Optimierung eines Precursors liegen, der sich mittels eines Schmelzspinnprozesses im Multifilamentmodus kontinuierlich zu Polymerfasern verspinnen lässt. Diese sollen möglichst während des Spinnprozesses durch einen entsprechenden Härtungsschritt unschmelzbar gemacht werden. Die anschließende Pyrolyse der gehärteten Fasern unter Inertbedingungen führt zu keramischen Endlosfasern.

Die Precursorsynthese soll kostengünstig durch die Ammonolyse von Chlorsilanen erfolgen, da neben der entsprechenden Erfahrung für diesen Reaktionstyp auch eine geeignete Technikumsanlage am Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe der Universität Bayreuth zur Verfügung steht. Somit können größere Polymermengen, die für Technikumsversuche nötig sind, hergestellt werden.

Das Arbeiten unter Inertbedingungen soll den Einbau von Sauerstoff in die Polymere verhindern, welcher die Hochtemperatureigenschaften, wie die Oxidations- und Kriechbeständigkeit sowie die thermische Stabilität, verschlechtert.

Die Analyse der einzelnen Polycarbosilazanproben hinsichtlich der Molekulargewichtsmittelwerte und -verteilungen sowie rheologische Untersuchungen an den Polymerschmelzen sollen die Weiterentwicklung der Synthese zu einer optimierten Verspinnbarkeit erleichtern. Thermogravimetrische Messungen, verschiedene spektroskopische Untersuchungsmethoden und Analysen der elementaren Zusammensetzung sollen zum Verständnis des Pyrolyseverhaltens und der Strukturentwicklung bei der thermischen Umwandlung der entwickelten Precursoren in keramische Materialien beitragen.

Die Verspinnbarkeit der optimierten Polymere wird zunächst durch einfache Fadenziehversuche überprüft, um das Verspinnen im Technikumsmaßstab zu ermöglichen. An den hierbei gewonnenen Polymerfasern werden im Labormaßstab Härtungsmethoden getestet, die

eine möglichst vollständige Faserhärtung bewirken und sich auch auf Technikumsanlagen übertragen lassen.

Ausgehend von den Ergebnissen der thermogravimetrischen und spektroskopischen Untersuchungen werden verschiedene keramische Faserproben durch Pyrolyse unter Inertbedingungen mit Variation der Endtemperatur und der Haltezeit hergestellt, um die bestmöglichen Pyrolysebedingungen zu ermitteln. Weiterführende Versuche zum Oxidations- und Korrosionsverhalten sowie die Bestimmung mechanischer Eigenschaften aus Zugversuchen sollen das Potenzial des entwickelten Prozesses für ein technisches Faserprodukt aufzeigen.

Alle Schritte des Faserherstellungsprozesses sowie die Auswirkungen von Parameteränderungen auf das Ergebnis des jeweiligen Prozessschrittes werden durch raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von den jeweiligen Faserproben dokumentiert.