



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ceramic
Materials
Engineering



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe

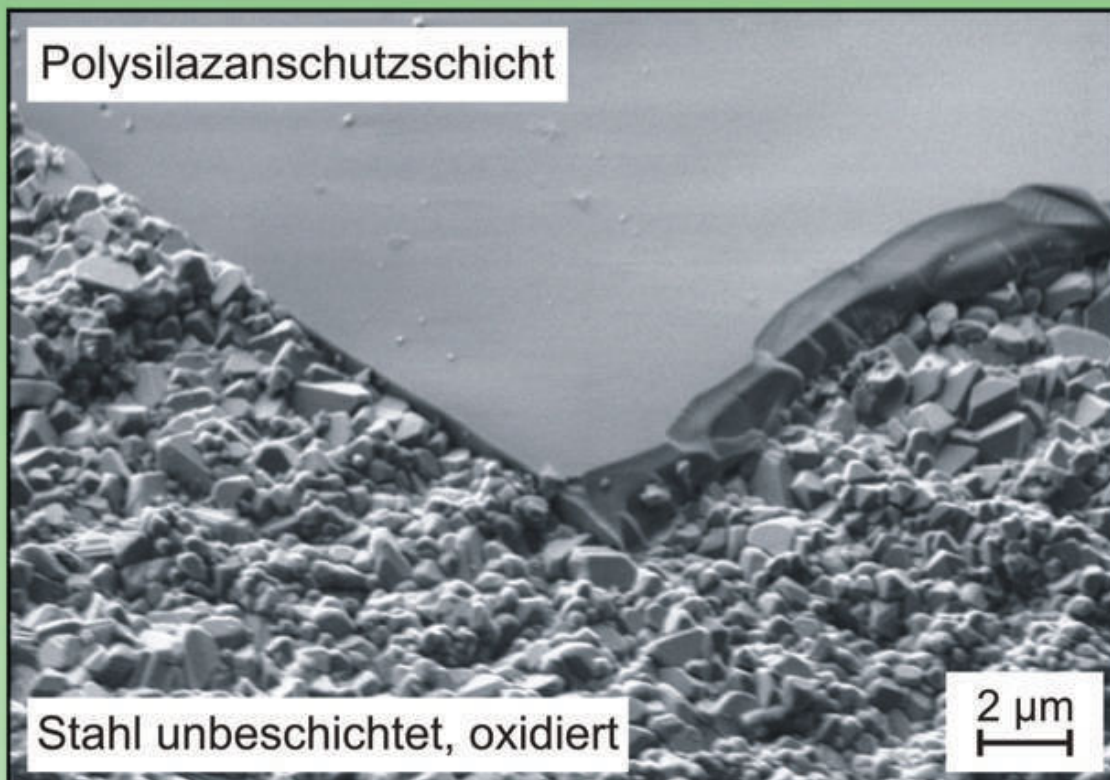
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 2

Martin Günthner

Herstellung, Umwandlungsverhalten und Eigenschaften keramischer Polysilazan- schichten auf Stahlsubstraten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Herstellung, Umwandlungsverhalten und Eigenschaften keramischer Polysilazanschichten auf Stahlsubstraten

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Martin Günthner
aus
Tirschenreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Krenkel
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Scheffler
Tag der mündlichen Prüfung: 02.03.2010

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Universität Bayreuth
2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Bayreuth, Univ. Diss., 2010

978-3-86955-302-3

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-302-3

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung	3
2 Literaturübersicht	9
2.1 Oberflächenbehandlungsverfahren	9
2.1.1 Beschichtungsverfahren	9
2.1.2 Wärmebehandlungsverfahren	14
2.2 Precursorkeramik	17
2.2.1 Metallorganische Polymere als Precursoren für keramische Werkstoffe	17
2.2.2 Synthese und Struktur von Silazanen	19
2.2.3 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten von Silazanen	20
2.2.4 Anwendungspotential polymerabgeleiteter Werkstoffe	23
3 Experimentelle Durchführung	31
3.1 Substratwerkstoffe und Probenvorbehandlung	31
3.2 Verwendete Precursoren	33
3.3 Herstellung der Precursorschichten und der Precursorpulver	34
3.4 Methoden zur Charakterisierung der Precursorpulver	37
3.4.1 Thermogravimetrische Analyse mit FTIR- und MS-Kopplung	37
3.4.2 Elementaranalyse	38
3.4.3 Röntgendiffraktometrie	38
3.5 Methoden zur Charakterisierung der Precursorschichten	38
3.5.1 ATR-IR-Spektroskopie	38
3.5.2 Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)	39
3.5.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	40
3.5.4 Wirbelstromverfahren und magnetinduktive Methode	40
3.5.5 Profilometrie	40
3.5.6 Untersuchungen zum Schwindungsverhalten	41
3.5.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	42
3.5.8 Lichtmikroskopie (LM)	42
3.5.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
3.5.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	43
3.5.11 Gitterschnittmethode	44
3.5.12 Thermoschockuntersuchungen	44

3.5.13 Nanoindentation	45
3.5.14 Oxidationsuntersuchungen.....	47
3.5.15 Korrosionsuntersuchungen	47
4 Ergebnisse und Diskussion	48
4.1 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursorpulver	48
4.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen	48
4.1.2 Chemische Analyse.....	53
4.1.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	57
4.2 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursorschichten	61
4.2.1 ATR-IR spektroskopische Untersuchungen	61
4.2.2 Chemische Zusammensetzung	67
4.2.3 Schwindungsverhalten	70
4.3 Eigenschaften der polymerabgeleiteten Schichten.....	75
4.3.1 Schichtdicke und Topographie	76
4.3.2 Haftfestigkeit der Precursorschichten.....	85
4.3.3 Temperaturwechselbeständigkeit der Schichten.....	89
4.3.4 Mechanische Eigenschaften	91
4.3.4.1 Universalhärte	91
4.3.4.2 Elastizitätsmodul	96
4.4 Polymerabgeleitete Schutzschichten auf Edelstahl	98
4.4.1 Oxidationsverhalten.....	99
4.4.2 Korrosionsuntersuchungen in Salzsäure.....	109
5 Zusammenfassung und Ausblick	112
5 Summary and outlook.....	115
6 Anhang	118
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	118
6.2 Literaturverzeichnis.....	121
6.3 Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen.....	134

1 Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung

Einleitung

Die Oberflächen- und Dünnschichttechnologie gehört zu den wachstumsstärksten Branchen in Deutschland und wird in vielen industriellen Bereichen eingesetzt. Bedeutende Industriezweige wie die Automobilindustrie, die Umwelt- und Energietechnik, die Luft- und Raumfahrt, die Mikrosystem- und Medizintechnik oder die Informations- und Kommunikationstechnik sind z. T. sehr stark auf die Oberflächentechnologie angewiesen.

Im Jahr 2002 betrug der geschätzte Jahresumsatz der Unternehmen der Oberflächenveredelung ca. 10 Mrd. Euro. Die wichtigsten Verfahren stellten dabei das Lackieren, das Galvanisieren, die Vakuumtechnik sowie das thermische Spritzen dar. Die Aufgaben von Beschichtungen sind sehr vielfältig und reichen von speziellen Gleiteigenschaften bzw. hoher Verschleißbeständigkeit über den Korrosions- und Oxidationsschutz bis hin zu bestimmten elektrischen, optischen oder dekorativen Eigenschaften [KOE08, MOH05].

Vor dem Hintergrund stark gestiegener Rohstoffpreise insbesondere in den letzten Jahren hat die Vermeidung von Korrosion, Oxidation und Verschleiß metallischer Bauteile enorm an Bedeutung gewonnen. Volkswirtschaftliche Schätzungen gehen davon aus, dass tribologisch bedingte Schäden ein Volumen von ca. 1 % des Bruttoinlandsproduktes (BIP) ausmachen. Der durch Korrosion und Oxidation entstandene volkswirtschaftliche Schaden wird sogar auf in etwa 4 % des BIP beziffert [BAC05].

Die Oberflächentechniken zum Schutz von Metallen lassen sich grob in Beschichtungs- und Wärmebehandlungsverfahren einteilen.

Zum Korrosionsschutz werden am häufigsten Lacke oder Farben eingesetzt. Diese können über einfache Lackierverfahren wie Tauchen oder Sprühen appliziert werden. Sie sind jedoch in ihrer chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität begrenzt. Oxidische sowie nichtoxidische keramische Schichten haben ein großes Potential zum Schutz von Metallen gegen Oxidation, Korrosion und Verschleiß. Diese Schichtsysteme, welche meist über die Vakuumtechniken (Physical Vapour Deposition (PVD) oder Chemical Vapour Deposition (CVD)) bzw. durch thermische Spritzverfahren aufgebracht werden, besitzen eine gute chemische Beständigkeit und hohe Härtewerte. Nachteile der Verfahren stellen jedoch der große apparative und kostenintensive Aufwand sowie die Porosität der Schichten (thermisches Spritzen) dar [BAC05].

Bei Wärmebehandlungsverfahren wie Nitrieren, Carburieren oder Borieren wird der Oberflächenbereich der Metalle durch eine diffusionsgesteuerte Reaktion mit bestimm-

ten Elementen angereichert. Dies kann durch eine thermische Behandlung in den entsprechenden Spendermedien erreicht werden. Auf diese Weise lassen sich Schichten mit guten tribologischen Eigenschaften und einer exzellenten Haftung erzeugen. Die oft schwierige Übertragbarkeit auf unterschiedliche Bauteilgeometrien sowie die gesundheits- und umweltschädlichen Stoffsysteme vieler Verfahren wirken sich jedoch negativ aus.

Eine Alternative zu den bereits etablierten Oberflächentechniken zur Erzeugung polymerer und keramischer Schichten stellt die Verwendung von Precursoren dar. Seit den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts werden diese Vorstufen zur Herstellung von Keramiken benutzt [VER73, YAJ78]. Wesentlicher Vorteil im Vergleich zu den pulverkeramischen Verfahren stellt dabei ihre kunststofftechnologische Verarbeitbarkeit dar. Die Precursoren basieren überwiegend auf siliziumhaltigen Verbindungen, wobei Polysiloxane, Polycarbosilane und Poly(carbo)silazane am meisten verbreitet sind. Nach einer geeigneten thermischen Behandlung (Pyrolyse) resultieren daraus Keramiken im System SiCO (Siliziumoxycarbid), SiC (Siliziumcarbid), Si₃N₄ (Siliziumnitrid) bzw. SiCN (Siliziumcarbonitrid).

Diese Keramiken zeichnen sich durch eine gute Temperaturwechselbeständigkeit, eine hohe Kriechbeständigkeit, eine hohe thermische Stabilität sowie eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit aus [CHO00, JAC01, KOL04, NIC99, RIE06]. Die Bildung und das Wachstum einer schützenden und passivierend wirkenden SiO₂-Schicht, welche den geringsten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten aller einfachen Oxide besitzt, stellt dabei den Hauptgrund für die hohe Oxidationsbeständigkeit der Si-basierten Keramiken dar [AN04]. Polysilazanbasierte Keramiken weisen dabei im Vergleich zu polycarbosilan- und polysiloxanbasierten Systemen eine etwas höhere Oxidationsbeständigkeit auf. Dies liegt daran, dass die Aktivierungsenergie zur Oxidation einer Si-N-Bindung ($E_a = 330-490$ kJ/mol) im Vergleich zu Si-C-Bindungen ($E_a = 90-140$ kJ/mol) höher ist [CHO00].

Die Herstellung precursorbasierter Beschichtungen lässt sich grob in die Schritte Polymersynthese, Beschichtung und thermische Behandlung unterteilen. Daher kann der Prozess als eine Kombination aus Beschichtungs- und Wärmebehandlungsverfahren angesehen werden. Die Vorteile der Herstellung keramischer Schichten über die Precursorroute sind vor allem die Applizierbarkeit der Schichten über einfache Lackierverfahren wie Sprühen oder Tauchen, die Beschichtbarkeit von Bauteilen mit komplexen

Geometrien, die niedrigen Keramisierungstemperaturen sowie die hohe thermische und chemische Stabilität der Schichten.

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wird bereits seit mehreren Jahren auf dem Gebiet der Polysilazane gearbeitet. Speziell für die Herstellung keramischer Beschichtungen und Fasern wurde ein geeignetes präkeramisches Polymer (ABSE: Ammonolyseprodukt des Bis-Dichlormethylsilylethans) entwickelt, das bereits im technischen Maßstab (ca. 50 kg) hergestellt werden konnte. Dieses organische Polycarbosilazan besitzt einen hohen Kohlenstoffgehalt, sodass nach der Pyrolyse eine SiCN-Keramik mit einem freien Kohlenstoffanteil resultiert [MOT00, MOT02a, TRA01]. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass das kommerziell erhältliche Polysilazan PHPS (Perhydropolysilazan) ebenfalls sehr gut für eine Anwendung als Beschichtungsmaterial geeignet ist [BAU05, BRA07b, GUE04]. Im Gegensatz zum ABSE stellt es ein rein anorganisches Polysilazan mit einem Si-Überschuss dar [KRO00].

Problemstellung

Zahlreiche Arbeiten und Publikationen befassen sich mit der Entwicklung und Herstellung polymerabgeleiteter Beschichtungen. Die Applikation und die thermische Umwandlung der precursorbasierten Schichten erfolgt dabei fast ausschließlich unter Inertbedingungen. Die Herstellung unter Inertbedingungen wie Stickstoff oder Argon ist jedoch mit einem erhöhten apparativen Aufwand und somit mit zusätzlichen Kosten verbunden. Eine mögliche Beschichtung und Auslagerung an Luft würde daher zu einem deutlich einfacheren und preisgünstigeren Prozess führen.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Ausgangssysteme, Substratwerkstoffe und Verfahrensparameter sind die Literaturergebnisse zudem kaum miteinander vergleichbar und generelle Aussagen zum Pyrolyseverhalten sowie zu Schichteigenschaften nur schwer möglich. Der Einfluss unterschiedlicher Polysilazansysteme und Pyrolyseparameter – speziell die thermische Behandlung an Luft – auf das Umwandlungsverhalten und die resultierenden Schichteigenschaften ist jedoch bisher kaum untersucht und verstanden worden.

Weiterhin stellt die starke Schwindung der Schichten einen großen Nachteil dar. Diese resultiert aus der Umwandlung der Polymere in die jeweiligen keramischen Systeme. Aufgrund der dabei auftretenden Spannungen konnten bisher bei einer einmaligen Applikation rissfreie keramische Schichten nur bis zu Dicken von ca. 1 μm erreicht werden [GRE00, KRO00].

Die starke Schwindung der Precursoren und die Herstellung der precursorbasierten Beschichtungen unter Inertbedingungen stellen somit die größten Probleme dar, welche den industriellen Einsatz erschwert bzw. verhindert haben. Durch polymerabgeleitete Schichten konnte daher bisher noch kein effektiver Korrosions- und Oxidationsschutz von Stahl erzielt werden.

Zielsetzung und Vorgehensweise

Die Motivation der Arbeit liegt darin, die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Stahl durch optimierte polysilazanbasierte Beschichtungen zu verbessern. Die Schichtentwicklung und -optimierung zielt somit auf die Herstellung möglichst dicker, dichter, riss- und fehlerfreier sowie gut haftender Schutzschichten auf Stahlsubstraten ab.

Nichtrostende Edelstähle werden aufgrund ihrer guten chemischen und mechanischen Eigenschaften auch für Anwendungen bei höheren Temperaturen – wie z. B. für Abgasanlagen oder in der chemischen Industrie – eingesetzt. Zunderbildung, Oxidation und Korrosion führen unter diesen Bedingungen jedoch zu einer starken Beanspruchung der Stahloberfläche. So weist der am häufigsten verwendete austenitische Edelstahl 1.4301 aufgrund der starken Oxidation eine maximale Einsatztemperatur von 800 °C an Luft auf [TYS09]. Effektive Schutzschichten könnten zu einer Verlängerung der Standzeiten führen bzw. Anwendungen mit noch höheren Einsatztemperaturen an Luft ermöglichen. Die wissenschaftliche Zielsetzung der Arbeit geht jedoch über diese spezielle Anwendung hinaus und besteht in der grundlegenden Untersuchung polysilazanbasierter Beschichtungen überwiegend auf Stahlsubstraten. So sollen das Umwandlungsverhalten, die wesentlichen Eigenschaften sowie das Oxidations- und Korrosionsverhalten polymerabgeleiteter Schichten in Abhängigkeit vom Precursorsystem sowie den Herstellungs- und Pyrolyseparametern diskutiert werden. Von besonderem Interesse ist hierbei, welchen Einfluss eine thermische Behandlung an Luft hat. Durch eine mögliche Applikation und thermische Auslagerung an Luft könnte der Herstellungsprozess polymerabgeleiteter Schichten deutlich vereinfacht werden.

Die Zielsetzung der Arbeit lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Grundlegende Untersuchung des Umwandlungsverhaltens sowie der wesentlichen Eigenschaften polysilazanbasierter Beschichtungen in Abhängigkeit vom Precursorsystem sowie den Herstellungs- und Pyrolyseparametern
- Vereinfachung des Prozesses durch die Herstellung und thermische Behandlung der Schichten an Luft
- Herstellung dichter und gut haftender Schutzschichten zur Verbesserung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl

Wichtige Kriterien für die Auswahl geeigneter Polysilazane als Schutzschichtsysteme stellen deren kommerzielle Erhältlichkeit bzw. großindustrielle Herstellbarkeit, die Applizierbarkeit der Systeme durch Verfahren aus der Lackiertechnik, eine hohe keramische

Ausbeute der Polymere sowie eine gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit der Materialien dar [KRO00, TOR06]. Aufgrund dieser Kriterien sowie der vielversprechenden Ergebnisse aus Voruntersuchungen überwiegend auf Leichtmetallen [GUE04, MOT02a] wurden für die vorliegende Arbeit die beiden Polymere ABSE und PHPS als Ausgangsmaterialien ausgewählt. Die Verwendung zweier grundlegend unterschiedlicher Precursoren (ABSE: organisches Polycarbosilazan mit C-Überschuss, PHPS: anorganisches Polysilazan mit Si-Überschuss) erlaubt es zudem, das Umwandlungsverhalten sowie die wesentlichen Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Precursor-system zu untersuchen.

Um ein grundlegendes Verständnis des Pyrolyseverhaltens der beiden Polymere zu erhalten, wurden zunächst die Vernetzung und die thermische Umwandlung der beiden Precursoren in Abhängigkeit von den wesentlichen Pyrolyseparametern untersucht. Durch die Verwendung unterschiedlicher Precursorsysteme, Ausgangsformen (Pulver, Schichten) und Pyrolysebedingungen konnten so Rückschlüsse von der elementaren Zusammensetzung, der spezifischen Oberfläche der Ausgangsmaterialien und den Herstellungsparametern auf das Umwandlungsverhalten der Precursoren gezogen werden.

Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Substrate mit den ABSE- und PHPS-Precursorlösungen tauchbeschichtet und thermisch ausgelagert. Als Substratwerkstoffe kamen dabei hauptsächlich nichtrostende Edelstähle zur Anwendung. Für vergleichende Untersuchungen wurden auch Glas- und Keramiksubstrate verwendet.

An den Precursorschichten wurden die wesentlichen material- und werkstoffspezifischen Eigenschaften wie die Dicke, die Haftung, die Temperaturwechselbeständigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom verwendeten Precursor-system und den Herstellungs- bzw. Pyrolyseparametern ermittelt. Hierzu kamen verschiedene analytische, mechanische und mikroskopische Charakterisierungsmethoden zur Anwendung. Durch dieses Vorgehen konnte eine gezielte Einstellbarkeit der Schicht- und Grenzflächeneigenschaften durch die Auswahl geeigneter Substratwerkstoffe sowie Prozess- und Pyrolyseparameter erreicht werden.

Um die Eignung der polysilazanbasierten Schichten als Korrosions- und Oxidationsschutzschichten auf Edelstahl bestimmen zu können, wurden schließlich das Oxidations- und Korrosionsverhalten optimierter Schichten auf Edelstahlsubstraten untersucht.

2 Literaturübersicht

In der Literaturübersicht zum Stand der Technik werden im ersten Kapitel die wichtigsten Oberflächenbehandlungsverfahren für Metalle, welche sich in Beschichtungs- und Wärmebehandlungsverfahren einteilen lassen, behandelt. Der zweite Teil befasst sich mit dem Gebiet der Precursorkeramik, wobei der Schwerpunkt auf polymerabgeleitete keramische Beschichtungen gelegt wird.

2.1 Oberflächenbehandlungsverfahren

Viele Bauteile oder Halbzeuge werden am Ende der Fertigung oberflächenbehandelt. Die Ziele eines solchen Verfahrens können sehr vielschichtig sein. Neben rein dekorativen Gründen soll das Bauteil meist vor Korrosion, Oxidation, sonstigen chemischen Angriffen oder Verschleiß geschützt werden. Weiterhin ist es möglich, zusätzliche Funktionen wie z. B. gewisse optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften im Oberflächenbereich zu erzeugen, wobei gleichzeitig die Eigenschaften des Substratmaterials wie Festigkeit oder Zähigkeit erhalten bleiben. Schutzschichten führen daher bei einem relativ geringen Werkstoff- und Energieeinsatz zu einer verlängerten Produktlebensdauer und tragen somit zur Ressourcenschonung bei. Es gibt eine Vielzahl von Oberflächenbehandlungen für Metalle, welche grob in Beschichtungs- sowie Wärmebehandlungsverfahren eingeteilt werden können.

2.1.1 Beschichtungsverfahren

Beim Beschichten wird definitionsgemäß eine fest haftende Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück aufgebracht. Die Beschichtungsverfahren lassen sich nach DIN 8580 wie folgt einteilen (siehe Abbildung 2.1) [FER03]:

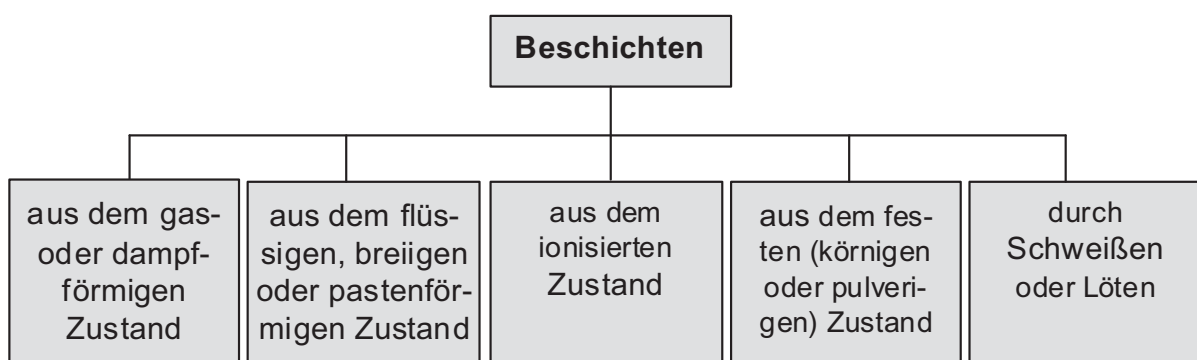


Abb. 2.1: Einteilung der Beschichtungsverfahren nach DIN 8580

Als Beschichtungstechniken stehen Verfahren wie Besprühen, Tauchen, Lackieren, Auftragsschweißen, Plattieren, thermisches Spritzen, galvanische Abscheidung oder die Dünnschichttechnologie (z. B. PVD, CVD, Ionenimplantation) zur Verfügung. Es können organische, metallische oder nichtmetallisch-anorganische Überzüge unterschieden werden [BAC05, MUE03].

Abbildung 2.2 zeigt gängige Oberflächenbeschichtungsverfahren und ihre Abgrenzung untereinander hinsichtlich der erzielbaren Schichtdicken sowie der thermischen Belastung der Substrate [ZIM05]. Die Graphik wurde um die Beschichtungsmethode der Precursortechnik erweitert (ungefüllte und gefüllte Precursorschichten) [GRE00, KRO00]. Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu den materialauftragenden Beschichtungsverfahren bei den Wärmebehandlungsverfahren (siehe Kapitel 2.1.2) eine Modifizierung der Oberfläche in Richtung des Substratinneren erfolgt.

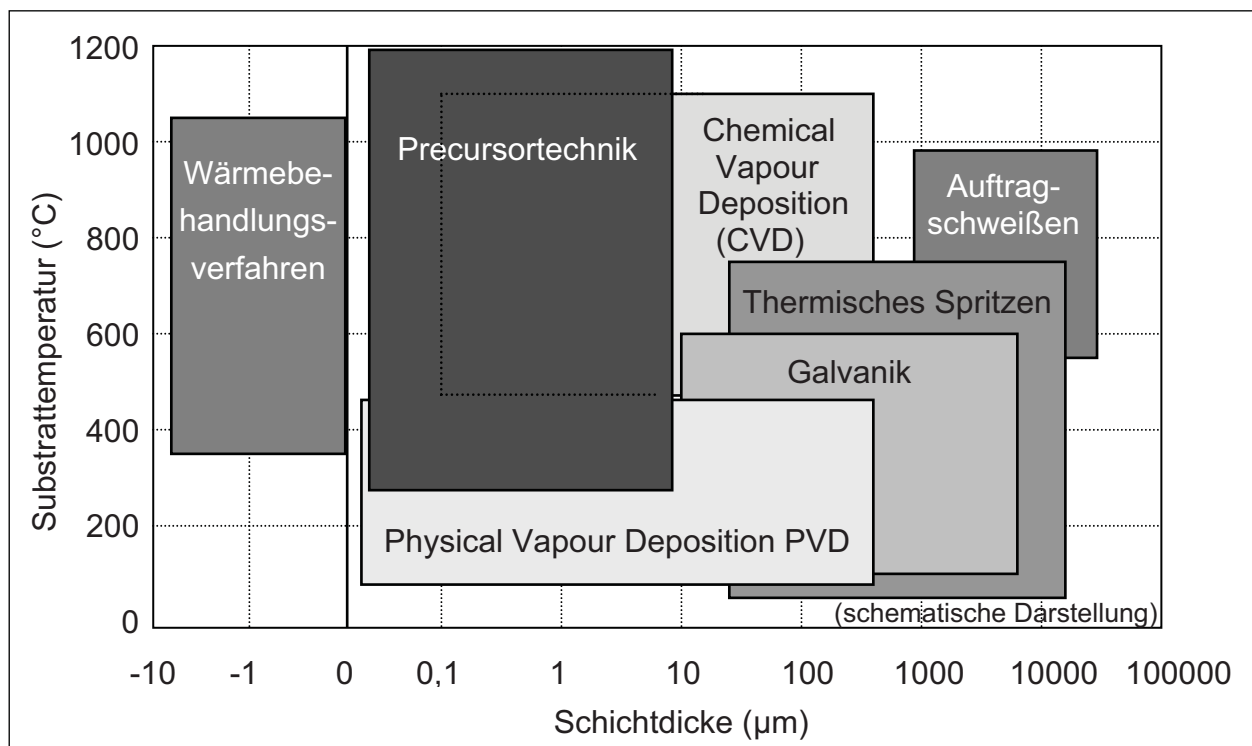


Abb. 2.2: Schichtdicken und Substrattemperaturen verschiedener Beschichtungsverfahren [ZIM05]

Da eine detaillierte Übersicht den Rahmen der Arbeit sprengen würde, werden im Folgenden einige ausgewählte Beschichtungsverfahren mit ihren Hauptcharakteristika, die zum Verschleiß-, Korrosions-, Oxidations- oder Hochtemperaturschutz vorwiegend auf Metallen eingesetzt werden, beschrieben.

In Tabelle 2.1 sind Vor- und Nachteile ausgewählter Beschichtungsverfahren zusammengefasst.

Tab. 2.1: Vor- und Nachteile ausgewählter Beschichtungsverfahren [BAC05, BRI90, MUE03]

Vorteile	Verfahren	Nachteile
+ niedrige Temperaturen + viele Schichtsysteme + alle gängige Substrate	PVD-Abscheidung	- komplexe Geometrien schwierig - aufwändiger Vakuumprozess - geringe Auftragsraten
+ sehr hohe Härte + gute Schichthaftung + chemische Reinheit	CVD-Abscheidung	- hohe Temperaturbelastung - komplexes Verfahren - reaktive Gase
+ einfache Lackiertechniken verwendbar + niedrige Temperaturen + chemische Reinheit	Sol-Gel-Prozess	- dünne Schichten - Nanoporesität
+ große Werkstoffvielfalt + hohe Auftragsraten + flexibles Verfahren	Thermisches Spritzen	- Restporesität - teils heterogenes Gefüge - Overspray

Die wichtigsten Varianten der Dünnschichttechnologie stellen die Verfahren der Physical Vapour Deposition (PVD) und Chemical Vapour Deposition (CVD) dar. Bei der PVD-Methode erfolgt die Abscheidung physikalisch aus der Gasphase, wobei die Varianten Bedampfen, Sputtern und Ionenplattieren unterschieden werden. Beim CVD-Verfahren werden aus der Gasphase durch chemische Reaktionen wie Pyrolyse, Reduktion, Oxidation oder Hydrolyse Metall-, Mehrlagen oder Hartstoffschichten erzeugt. Die nötige Energie zur Initiierung und Aufrechterhaltung der Reaktionen an der katalytisch wirkenden Oberfläche wird durch thermische Aktivierung, Plasmen oder Photonen bereitgestellt. Daraus resultieren im Vergleich zum PVD-Prozess besser haftende Schichten, was jedoch mit einer höheren Temperaturbelastung des Substrates verbunden ist. PVD- und CVD-Schichten werden üblicherweise zum Verschleißschutz, zur Wärmedämmung, als optische Schichten in der Mikroelektronik oder zu dekorativen Zwecken eingesetzt. Typisch sind TiN-, TiC-, oder TiCN-, (Cr,Al)N-, ZrO₂- oder Al₂O₃-Schichten

auf tribologisch beanspruchten Bauteilen oder Werkzeugen für die Zerspanung, Umformung und Umformung [CHO03, LUG05, PAR02, SZA05].

EBCs (Environmental Barrier Coatings) [BAS08] und TBCs (Thermal Barrier Coatings) [CAO04] werden ebenfalls häufig über PVD- oder CVD-Prozesse abgeschieden. Solche Schutzschichten finden aufgrund ihrer hervorragenden Barrierewirkung bei aggressiven Umgebungsbedingungen bzw. bei sehr hohen Temperaturbelastungen Verwendung. Stand der Technik stellen keramische Wärmedämmschichten (TBCs) auf Basis von YSZ (Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2) dar, welche auf hochbeanspruchte Turbinenteile durch Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD) appliziert werden. Solche ca. 100 μm dicke Schichten führen zu einer Temperaturreduzierung der Nickelbasislegierungen von bis zu 150 °C [PET01].

Auch Schichten auf Basis von SiCN können über PVD- [ALL07, BER01, FER02, SUN04] oder CVD-Verfahren [JED04, PRO05] zum kombinierten Verschleiß-, Korrosions- und Oxidationsschutz auf Metallen abgeschieden werden. Die Stoffsysteme zeichnen sich teilweise durch sehr hohe Härtewerte (> 30 GPa) [JED04], eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit auf Metallen bis 1000 °C [ALL07], eine gute Haftung sowie optimierte Verschleißigenschaften auch unter feuchten Bedingungen [FER02] aus.

Die Sol-Gel-Technik stellt eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung dünner nichtmetallisch-anorganischer Schichten (gefüllt bis ca. 10 μm) dar. Bei einem Sol handelt es sich um eine kolloidale Dispersion fester Partikel in einer flüssigen Phase. Meist werden Alkoxide oder Halogenide des gewünschten anorganischen Materials, wie beispielsweise Tetraethylorthosilikat ($Si(OEt)_4$), Aluminiumbutylat ($Al(OBu)_3$) oder Zirkonpropylat ($Zr(OPro)_4$) als Sole verwendet. Das in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln gelöste Sol wird durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in ein Gel überführt. Die weitere Umwandlung in ein rein oxidisches Material erfolgt üblicherweise durch Trocknen und einer anschließenden Temperaturbehandlung. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die einfache Applizierbarkeit der flüssigen Systeme auf allen gängigen Substraten durch Lackierverfahren wie Tauchen, Sprühen oder Rollen [AEG04, BAC05, BRI90, JON89]. Sol-Gel Schichten werden u. a. für optische Anwendungen wie Farbschichten, Interferenzfilter oder Antireflexionsschichten auf Glas [CHE01, MEN04, OLI04], zum Kratzschutz [HAU99], zur Verbesserung der Biokompatibilität auf Implantaten [HEI05] oder als Schutzschichten angewendet. Als Barrierschichten eignen sich vor allem Systeme auf Basis von SiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 sowie deren Mischoxidsysteme. Mehrere Autoren

beschreiben den Oxidations- und Korrosionsschutz von Sol-Gel Schichten auf Stählen. [DES90, DIM96, DRA98, IZU98, MIY95]. Nach Izumi [IZU98] führen beispielsweise ZrO_2 -basierte Schichten auf einem austenitischen Edelstahl zu einer Halbierung der Gewichtszunahme nach einer Oxidation bei 800 °C für 10 h. Die sehr dünnen und nanoporösen Schichten zeigen jedoch im Allgemeinen nur eine mäßige Barrierewirkung auf den Substraten. Um Beschichtungen mit ausreichender Dicke zu erzielen ist daher meist ein mehrmaliges Beschichten und thermisches Auslagern nötig.

Dickere metallische oder nichtmetallische Schichten (bis einige mm) lassen sich durch thermische Spritzverfahren erzeugen, indem draht-, stab- oder pulverförmige Materialien durch eine Flamme, einen Lichtbogen oder ein Plasma aufgeschmolzen werden. Hierbei wird mittels eines Luft- oder Gasstromes das Beschichtungsreagenz zerstäubt und auf ein Substrat geschleudert. Als Spritzwerkstoffe können sowohl Metalle oder Legierungen, als auch Keramiken wie Oxide und Carbide oder Cermets verwendet werden. Die resultierenden Schichten zeichnen sich je nach den verwendeten Spritzparametern und -verfahren durch eine lamellare Struktur mit einem mehr oder weniger porösen, mikrorissigen, heterogenen und anisotropen Gefüge aus. Wesentliche Kenngrößen für die Qualität von gespritzten Schichten stellen die Adhäsion sowie die Kohäsion der Überzüge dar. Deshalb kommt der Oberflächenvorbehandlung, welche üblicherweise aus den Arbeitsschritten Vorreinigen, Strahlen und Nachreinigen besteht, eine große Bedeutung zu [BAB05, MUE03].

Anwendungen liegen hauptsächlich im Bereich des Korrosions- und Verschleißschutzes wie zum Beispiel auf Ventilen, Zylinderlaufflächen oder Walzen. TBCs auf Turbinenbauteilen [ZIM05] und EBCs können ebenfalls durch thermische Spritzverfahren appliziert werden. Auf Silizium-basierten Keramiken werden beispielsweise Mehrschichtsysteme auf Basis von Mullit, YSZ und BSAS ($BaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$) als EBCs zum Hochtemperaturkorrosionsschutz durch Plasmaspritzverfahren aufgebracht [LEE00].

Als weitere Beschichtungsverfahren zum Schutz von Metallen vor Korrosion oder Oxidation sind die Galvanotechnik, das Lackieren, Emaillieren, Schmelztauchen, Auftragslöten oder Auftragsschweißen verbreitet, wobei auf diese Varianten nicht näher eingegangen wird.

2.1.2 Wärmebehandlungsverfahren

Bauteile wie Wellen, Bolzen, Zahnräder, Matrizen, Kurbelwellen, Rotoren oder andere Werkstücke, die hauptsächlich stoßartig, wechselnd oder tribologisch beansprucht werden, bieten sich für die zusätzliche Wärmebehandlung der Randschicht an. Das Ziel ist dabei die Erzeugung einer harten, korrosions- und zunderbeständigen sowie warm- und verschleißfesten Randschicht (bis maximal einige mm) unter Beibehaltung der Zähigkeit und Duktilität des Werkstückinneren.

Abbildung 2.3 zeigt die Einteilung ausgewählter Wärmebehandlungsverfahren, die auf eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften durch Ändern der Randschicht abzielen.

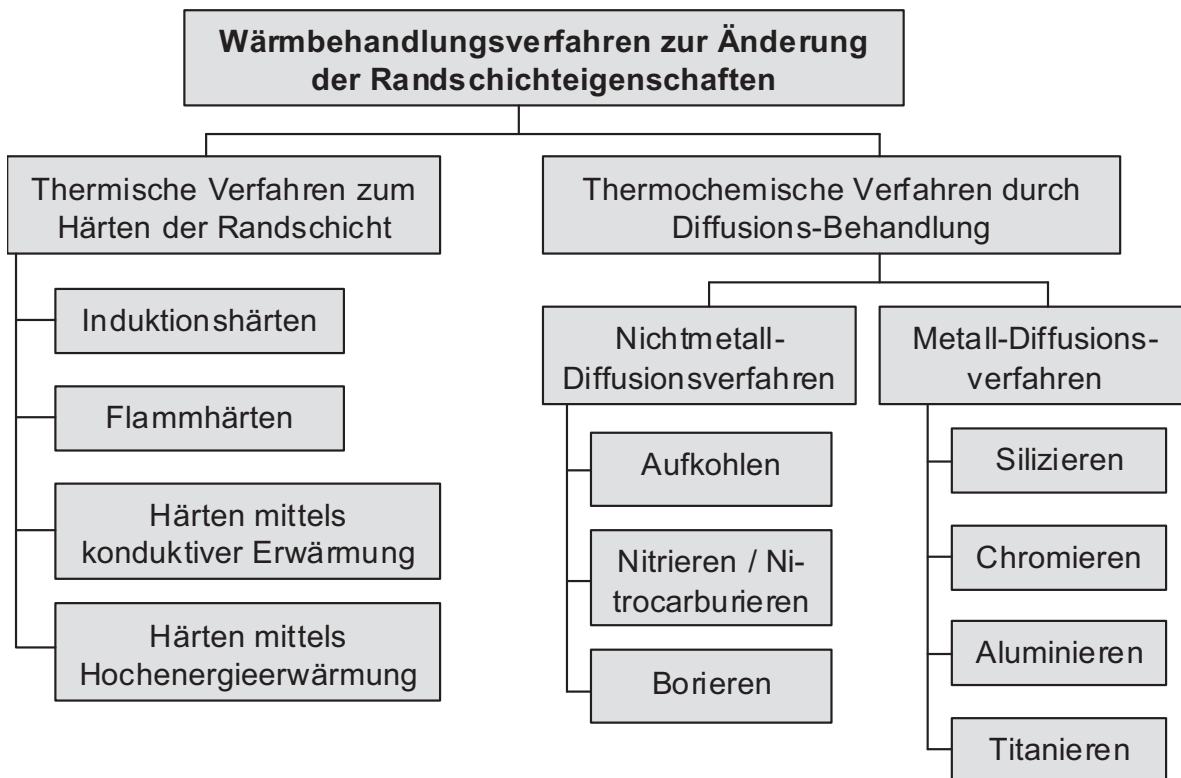


Abb. 2.3: Zusammenstellung ausgewählter Wärmebehandlungsverfahren zur Änderung der Randschichteigenschaften [BAR05, ECK87]

Bei den rein thermischen Verfahren wird durch eine gezielte Wärmebehandlung das Gefüge bzw. der Werkstoffzustand des Randbereiches verändert (z. B. Martensitbildung) und so dessen Härte erhöht.

Auf die thermochemischen Varianten der Nichtmetall-Diffusionsverfahren sowie des Silizierens soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden, da dort dieselben Elemente wie beim Einsatz Si(C)N-haltiger Precursoren zur Anwendung kommen.

Bei diesen Verfahren wird die Randzone des Materials durch eine Wärmebehandlung in einem geeigneten Spendermedium mit ausgewählten Elementen – vor allem Kohlenstoff (Aufkohlen, Carburieren, Einsatzhärten), Stickstoff (Nitrieren), Bor (Borieren), Silizium (Silizieren) oder einer Kombination mehrerer Fremdatome – durch Diffusion angereichert. Die Reaktionsmedien können sowohl fest, flüssig oder gasförmig sein, wobei aufgrund der Automatisierbarkeit sowie der geringeren Bedenklichkeit hinsichtlich möglicher Umwelt- bzw. Gesundheitsschädigungen die gasförmigen Spendermedien in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen haben. Die Dicke der beeinflussten Randzone liegt bei 1 bis maximal 500 μm .

Tabelle 2.2 gibt Auskunft über typische Parameter und erzielbare Eigenschaften einiger thermochemischer Verfahren.

Tab. 2.2: Verfahrensparameter und Eigenschaften ausgewählter thermochemischer Verfahren [BAR05, BER91, BER98, CHA95, DAV01, ECK87, MER03]

Verfahren	Spendermedien	Temperatur (°C)	Behandlungsdauer (h)	max. Härte HV (dN/mm ²)	geeignete Materialien
Gascarburieren [BER91, BER98, DAV01, MER03]	CO, CH ₄	900 - 930	3 - 6	700 - 850	unlegierte bzw. MnCr-, CrNi-Stähle mit C < 0,25 %
Carburieren im Salzbad [BER91, MER03]	Cyanide, Cyanate, Carbonate	850 - 930	8	700 - 850	siehe oben
Pulvercarburieren [BER91, ECK87, MER03]	Holzkohle, Aktivator	850 - 950	bis 200	700 - 850	siehe oben
Gasnitrieren [CHA95, ECK87, MER03]	NH ₃	490 - 520	10 - 100	bis 1500	Stähle, bes. Nitrierstähle (mit Al, Cr, Mo, V), Titan
Badnitrieren [BAR05, ECK87, MER03]	Cyanate	550 - 570	1 - 2	bis 1500	siehe oben
Plasmanitrieren [BAR05, BER91, MER03]	N ₂ , NH ₃	350 - 600	0,2 - 20	bis 1500	siehe oben
Silizieren [ECK87]	SiH ₄ , Ferrosilizium	950 - 1050	1 - 2	190 - 250	Stähle, Gusseisen

Beim **Carburieren** muss im Gegensatz zu den anderen Verfahren nach dem Aufkohlen noch eine weitere Temperaturbehandlung (Härten und Anlassen) erfolgen. Nach einer Aufkohlung des Randbereiches auf üblicherweise 0,8 Gew.-% C wird durch Abschrecken das Gefüge der Randzone in Martensit umgewandelt. Daher liegen die Nachteile neben der Verzugsanfälligkeit bei den notwendigerweise hohen Temperaturen, da aufgrund der geringen Löslichkeit von C im α -Fe (max. 0,02 Gew.-%) – im Gegensatz zum γ -Fe (bis 2,06 Gew.-%) – im Austenitgebiet geglüht werden muss. Die Bildung harter Phasen (z. B. Fe_3C) soll aufgrund ihrer Sprödigkeit möglichst unterbleiben [ECK87].

Beim **Nitrieren** wird das Gefüge nicht verändert. Hier entsteht die harte und verschleißfeste Randzone nach dem Eindiffundieren des Stickstoffs durch eine Verspannung des metallischen Gitters sowie besonders durch die Bildung möglichst kleiner und fein verteilter Nitride. Daher werden beim Nitrieren hauptsächlich Nitrierstähle verwendet, denen die stickstoffaffinen Elemente Al, Cr, Mo, Ti und V zulegiert werden.

Ziel ist die Bildung einer Nitrierschicht aus zwei Zonen: Die äußere so genannte Verbindungsschicht (Nitridschicht) besteht aus γ' - (Fe_4N) und ε - (Fe_{2-3}N) Nitriden bzw. Sondernitriden (bei Zugabe von nitridbildenden Elementen). Darunter liegt eine bis zu einige hundert μm dicke Diffusionsschicht. Je nach Löslichkeit von Stickstoff im Substrat (bis 0,1 Gew.-% im α -Fe, bis 2,8 Gew.-% im γ -Fe) scheiden sich dort gesättigte Mischkristalle oder Eisen- bzw. Sondernitride als feindispersive Teilchen aus [BER91].

Neben der Bildung einer harten, gleitfähigen sowie verschleiß- und anlassbeständigen Randzone liegt der Hauptvorteil des Nitrierens bei den relativ niedrigen Behandlungstemperaturen. Daher zeichnen sich nitrierte Bauteile durch hohe Anlassbeständigkeit und nahezu Verzugsfreiheit aus.

Das **Silizieren** wird hauptsächlich in Kombination mit anderen Verfahren verwendet. Durch Bildung von α -Eisen-Silizium-Mischkristallen bzw. Eisensiliziden (Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi und FeSi_2) wird die Korrosionsbeständigkeit vor allem gegen den Angriff von Säuren verbessert. Den Oxidationsschutz von Eisen, Nickel und Chrom bis 1000 °C gewährleistet eine gradierte Silizidschicht nach Cabrera [CAB91]. Diese bildet sich durch eine Temperaturbehandlung der Metalle zwischen 350 und 800 °C in einer SiH_4/H_2 -Gasmischung. Die Härte der silizierten Schichten ist jedoch relativ gering. Auf kohlenstoffarmem Stahl beträgt sie nur 190 bis 250 HV, so dass Anwendungen zum reinen Verschleißschutz wenig Sinn machen [ECK87].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sehr viele Verfahren zur Verbesserung der Randschichteigenschaften von Metallen existieren. Aufgrund des oft hohen apparativen und kostenintensiven Aufwandes, der schwierigen Übertragbarkeit auf unterschiedliche Substrate, der meist eingeschränkten Modifizierbarkeit, der oft gesundheits- und umweltschädlichen Stoffsysteme und nicht zuletzt aufgrund des Wachstumspotentials der Oberflächentechnik besteht ein großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf, um bestehende Verfahren zu optimieren bzw. neue Varianten zu entwickeln.

2.2 Precursorkeramik

2.2.1 Metallorganische Polymere als Precursoren für keramische Werkstoffe

Die Erzeugung keramischer Materialien durch die thermische Umwandlung von polymeren, elementorganischen Verbindungen stellt eine Alternative zur klassischen Pulverkeramikroute dar. Der Herstellungsprozess von Precursorkeramiken lässt sich in folgende Schritte einteilen [GRE00]:

- Synthese des präkeramischen Precursors
- Formgebung (z. B. Tauchbeschichten, Faserspinnen, Spritzgießen)
- Vernetzung in ein unschmelzbares und unlösliches Polymer
- Pyrolyse in eine amorphe oder kristalline Keramik

Die so genannte Precursorkeramik findet ihre historischen Grundlagen in den theoretischen Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung von Silazanen und Polysilazanen von Stock et al. [STO21] sowie Brever et al. [BRE48] in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Die erste praktische Umsetzung von siliziumhaltigen Precursoren in keramische $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Fasern gelang Verbeek und Winter [VER73, VER74] 1973 bzw. 1974. Als eine Art Durchbruch für die Precursorroute gilt die Entwicklung von hochtemperaturbeständigen SiC-Fasern ausgehend von Polycarbosilanen Ende der 70er Jahre [YAJ78], welche heute unter dem Namen Nicalon[®] bekannt sind.

Seither wurden eine Vielzahl metallorganischer Polymere synthetisiert, welche durch eine thermische Behandlung zu keramischen Materialien wie SiC, Si_3N_4 , SiCN, BN, B_4C , TiC, Al_2O_3 oder SiO_2 umgewandelt werden können.

Die Hauptzielsetzung lag dabei meist auf der Erhöhung der keramischen Ausbeute, welche folgendermaßen definiert ist:

$$\text{keramische Ausbeute } A_{\text{ker}} = \frac{\text{Masse}_{\text{Keramik}}}{\text{Masse}_{\text{Polymer}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Wynne und Rice [WYN84] formulierten einige empirische Regeln zur Steigerung des keramischen Rückstandes. So sollte das Polymer ein hohes Molekulargewicht sowie reaktive Gruppen aufweisen, um das Abdampfen von monomeren oder oligomeren Einheiten während der Aushärtung und Keramisierung zu verhindern. Weiterhin ist ein möglichst geringer Anteil organischer Gruppen für eine hohe keramische Ausbeute wichtig. Mit der Verringerung des Massenverlustes bei der Pyrolyse sind eine reduzierte Schwindung, eine geringere Porosität sowie eine verminderte Rissanfälligkeit der resultierenden Keramiken verbunden. Für die Herstellung von Keramiken sollte daher die Ausbeute bei Werten von über 70 Gew.-% liegen [GRE00].

Die als Precursor verwendeten Stoffsysteme basieren vorwiegend auf Silizium. Am weitesten verbreitet sind die sauerstoffhaltigen Siloxane (Silikone), die großtechnisch hergestellt werden und nach der Pyrolyse eine bis 1100 °C beständige Keramik im System SiCO liefern. Viele Anwendungen beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt sind jedoch mit höheren Einsatztemperaturen verbunden, sodass eine Vielzahl nichtoxidischer Precursoren wie Polysilane, Polycarbosilane oder Polysilazane entwickelt wurden (siehe auch Abb. 2.4). Deren Pyrolysate weisen durch das Fehlen einer schmelzbaren sauerstoffhaltigen Glasphase eine höhere thermische Stabilität auf.

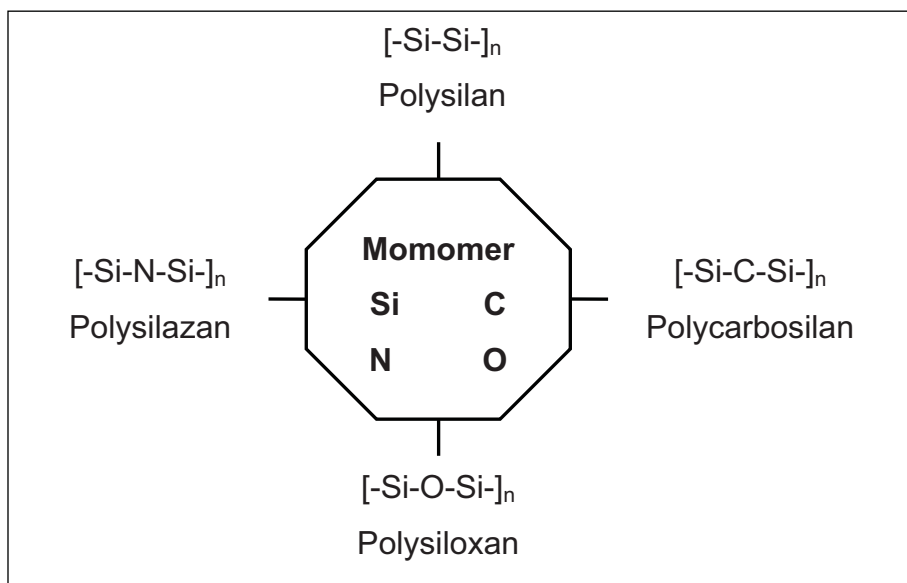


Abb. 2.4: Einteilung Si-basierter präkeramischer Polymere [BIL95]

Die Herstellung multinärer keramischer Werkstoffe ist durch den Einbau weiterer Elemente wie Al, Ti oder B in die Polymerkette möglich [BIL95, COR00, PEU90]. So wurde beispielsweise durch die Reaktion eines Polyorganosilazanes mit Aluminiumpropoxid nach der Pyrolyse eine SiAlCN-Keramik erzeugt, welche eine sehr gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit aufweist [WAN05]. Die kommerziell erhältliche Tyranno[®]-Faser stellt ein Beispiel für eine SiTiCO-basierte Keramik dar, welche über die thermische Umwandlung eines mit Titanpropoxid modifizierten Polydimethylsilan-Polyborodiphenylsiloxan-Systems synthetisiert wird [YAM88]. Durch den Einbau borhaltiger Verbindungen in Polycarbosilazane können nach einer geeigneten Temperaturbehandlung quaternäre Keramiken im System SiBCN hergestellt werden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Stabilität der amorphen Phase bis zu Temperaturen von 2000 °C und einer guten Oxidationsbeständigkeit aus, wobei das mögliche Abdampfen borhaltiger Verbindungen beachtet werden muss. Die Literaturangaben zum Oxidationsverhalten von SiBCN-Keramiken widersprechen sich daher teilweise [BIL95, BUT01, CIN01, JAC01]. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Stoffklasse der Polysilazane bzw. der Polycarbosilazane, welche eine hohe Temperaturstabilität und eine gute Korrosions- bzw. Oxidationsbeständigkeit aufweisen, polymertechnisch verarbeitet werden können und kommerziell erhältlich sind.

2.2.2 Synthese und Struktur von Silazanen

Ausgangsprodukte für die Herstellung von Silazanen stellen Chlorsilane dar, welche durch die Müller-Rochow Synthese in großem Maßstab sowie kostengünstig zugänglich sind. Die Ammonolyse bzw. Aminolyse von Chlorsilanen zur Knüpfung von Si-N-Bindungen ist die wichtigste Synthesereaktion von Silazanen. Bei der Ammonolyse kommt NH₃, bei der Amminolyse verschiedene Amine als Reaktionspartner zur Anwendung [BRE48, KRO00, RIE06]:



mit R = H, CH₃, etc.

Formal wird hierbei jedes Chloratom durch die entsprechende Aminogruppe substituiert. In Abhängigkeit von den verwendeten Chlorsilanen sowie den Restgruppen können unterschiedliche Silazane mit unterschiedlichen chemischen, physikalischen sowie verarbeitungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden. So ergeben Monochlorsilane

R_3SiCl Kettenabbruchstellen, Dichlorsilane lineare oder zyklische Silazane und Tri- bzw. Tetrachlorsilane Verzweigungsstellen. Über die Restgruppen können organische und funktionelle Einheiten, welche für die Vernetzung wichtig sind, eingebracht werden. In Abbildung 2.5 sind beispielhaft die Struktureinheiten zweier Silazane dargestellt.

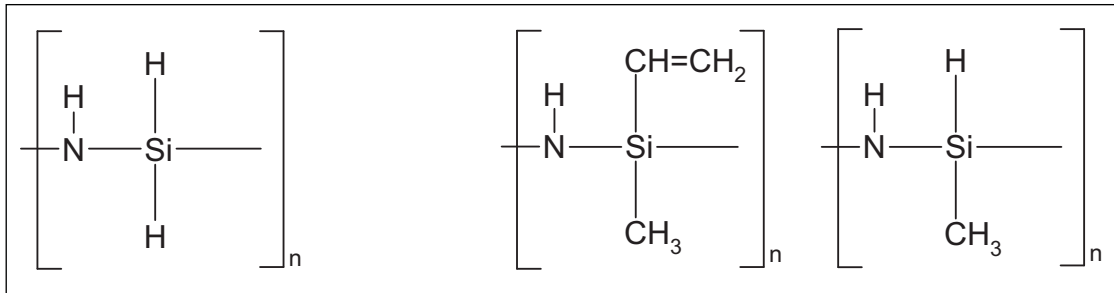


Abb. 2.5: Struktureinheiten der Silazane PHPS [CLA09] (links) und HPS [ZIE99] (rechts)

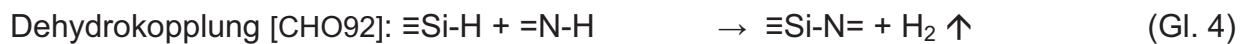
Neben der Ammonolyse bzw. Aminolyse existieren noch einige weitere Synthesereaktionen wie Hydrazinolyse oder Silazanolyse, auf die hier nicht näher eingegangen wird [KRO00]. Die in dieser Arbeit untersuchten Polysilazane werden durch Ammonolyse verschiedener Chlorsilane hergestellt.

Die heutige Vielzahl an Polysilazanen wird beispielsweise in den Übersichtsartikeln von Kroke et al. [KRO00] und Corriu [COR00] sowie in den Herstellerangaben von Kion Corporations [KIO09] oder Clariant Advanced Materials GmbH [CLA09] dargestellt.

2.2.3 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten von Silazanen

Die Umwandlung eines präkeramischen Polymers in eine Keramik kann sowohl unter Inertbedingungen wie Argon oder Stickstoff, als auch in einer reaktiven Atmosphäre wie Ammoniak oder Luft erfolgen. Dabei unterscheidet man prinzipiell den Vernetzungs- sowie den Pyrolyseschritt.

Die Vernetzung der oligomeren Silazane in unschmelzbare und unlösliche Polymere ist Voraussetzung für deren Keramisierbarkeit, da die synthetisierten Precursoren meist nur ein geringes Molekulargewicht aufweisen und während der Pyrolyse abdampfen könnten. Nur so ist eine hohe keramische Ausbeute gewährleistet. Prinzipiell existieren thermische und katalytische Vernetzungsreaktionen. Im Folgenden sind die wichtigsten thermischen Vernetzungsreaktionen dargestellt:



Für eine hohe keramische Ausbeute sind Additionsreaktionen wie die Hydrosilylierung oder die Polymerisation günstiger als Kondensationsreaktionen wie die Transaminierung.

Choong Kwet Yive et al. [CHO92] untersuchten das Vernetzungsverhalten von oligomeren Silazanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Vinyl, Si-H, N-H). Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass zum einen die Vernetzungskinetik deutlich mit der Anzahl der reaktiven Si-H- und Vinyl-Gruppen zunimmt, und dass zum anderen die Vernetzungsaktivität in folgender Reihenfolge abnimmt: Hydrosilylierung > Dehydrokopplung > Transaminierung > Polymerisation.

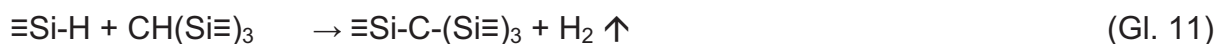
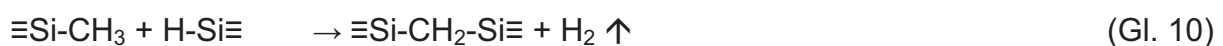
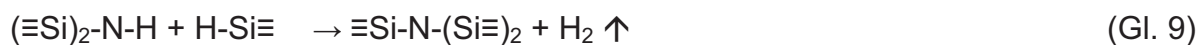
Da bei der rein thermischen Vernetzung keine weiteren Fremdatome in die Polymerkette eingebracht werden, ist eine homogene Element- und Phasenzusammensetzung der resultierenden Materialien gewährleistet. Je nach Silazansystem ist für die thermische Vernetzung jedoch eine Temperatur von 200 bis 400 °C sowie das Vorliegen reaktiver Gruppen notwendig [BIL98, PEU90].

Daher werden meist Katalysatoren wie starke Basen (z. B. KH) [SEY83], Pt- oder Pd-Verbindungen [LAV91], alkaliorganische Substanzen wie RLi oder RNa (mit R = Methyl, Phenyl, Vinyl, etc.) [SEY89], Übergangsmetallkomplexe wie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [BLU89] oder Peroxide [TOR90] zur Vernetzung verwendet. Damit kann die Vernetzungstemperatur auf 90 bis 150 °C reduziert werden. Weiterhin lassen sich Silazane durch Sauerstoff [HAS83] oder Feuchtigkeit vernetzen [KUB04]. Nach Bauer et al. [BAU05] können Silazanschichten durch Feuchtigkeit unter Zuhilfenahme eines Katalysators wie Ammoniak oder Ethylamin in SiO_x -artige Schichten umgewandelt werden. Für die Hydrolyse und Kondensationsreaktionen ist eine Temperatur von maximal 150 °C ausreichend.

Zur Herstellung dünnwandiger Bauteile wie Fasern, Schichten oder Baugruppen für die Mikroelektronik können Silazane ebenfalls durch Elektronen- [KOK07], Röntgen-, Mikrowellen- oder UV-Strahlung [SCH04] vernetzt werden. Diese photochemischen Prozesse sind vor allem für die radikalische Vernetzung von vinylhaltigen Silazanen geeignet.

Im Temperaturbereich von ca. 400 °C bis 1500 °C findet die Pyrolyse, also die thermische Umwandlung der vernetzten Poly(carbo)silazane in keramische Systeme vom Typ Si(C)N (Silizium(carbo)nitrid) statt. Diese kann unter inerte oder reaktiver Atmosphäre (z. B. NH₃, Luft) erfolgen [GRE95, MUE97]. Die chemische Zusammensetzung, die keramische Ausbeute sowie die Struktur und Morphologie der resultierenden Keramiken sind dabei im Wesentlichen vom gewählten Temperaturprofil, der Heizrate sowie der Atmosphäre abhängig. Die chemischen und mikrostrukturellen Änderungen während der Pyrolyse, welche durch spektroskopische, thermogravimetrische, mikroskopische sowie elementanalytische Methoden charakterisiert werden, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [BAH92, BAH93b, BIL01, BLU89, CHO92, COR00, FUN94, GRE95, GRE00, HAL00, ISO92, IWA01, KRO00, LAV91, LI01, SCH98]. Folgende Phasen der thermischen Umwandlung können unterschieden werden:

- Die Zersetzung der Polysilazane in eine amorphe Keramik findet zwischen 400 und 800 °C statt. Dabei kommt es zur Abspaltung gasförmiger Produkte, hauptsächlich H₂, NH₃, und CH₄. Mit der Eliminierung organischer und funktioneller Gruppen ist eine deutliche Massenabnahme sowie Dichtezunahme verbunden (siehe Abbildung 2.6). Das Entweichen der Gase führt besonders zwischen 400 und 600 °C zur Bildung einer Porosität mit offenen Porenkanälen, welche sich bei höheren Temperaturen durch viskoelastische Prozesse wieder verringert [BAH93a, GRE00]. Folgende Pyrolysereaktionen treten auf (KRO00):



- Im Temperaturbereich zwischen 800 und 1400 °C führen Umordnungsprozesse innerhalb des amorphen SiCN-Systems zu einem weiteren Dichteanstieg. Dabei separieren sich die Keramiken in SiC- bzw. SiN- reiche Umgebungen. Je nach Zusammensetzung und Struktur kommt es bei Temperaturen ab 1200 °C zur Kristallisation von SiC oder Si₃N₄, wobei die Kristallite nur wenige nm groß sind [IWA01, MUE97]. Eine Erhöhung des C-Anteils im Precursor bzw. die Zugabe von Fremdatomen wie B steigern prinzipiell die Kristallisationstemperatur [BIL01, IWA01]. Weiterhin bildet sich bei C-reichen Polymeren ein turbostratisches Kohlenstoffnetzwerk aus [TRA02a].

- Bei Temperaturen über 1440 °C kommt es nach thermodynamischen Berechnungen bei einem Stickstoffpartialdruck von 1 bar zur Zersetzung des SiCN-Systems in SiC und N₂ nach folgenden vereinfachten Reaktionsgleichungen [WEI81]:

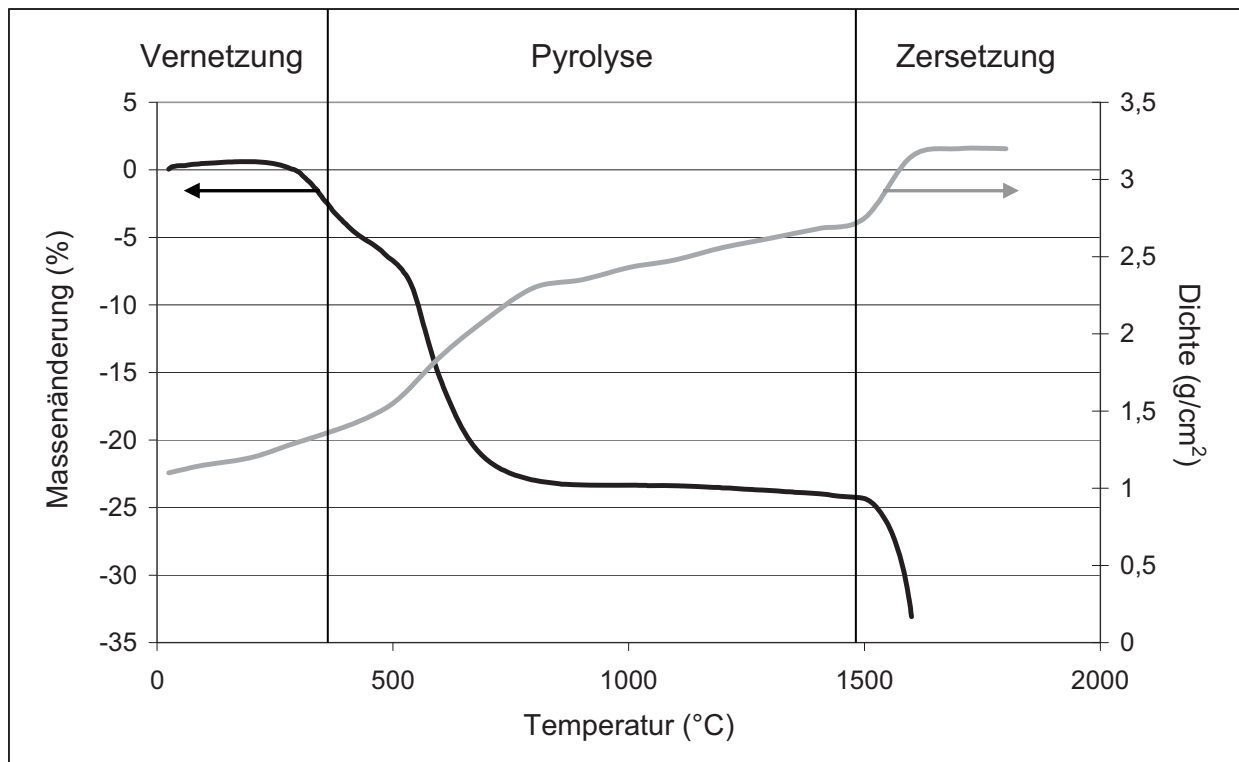


Abb. 2.6: Typische Massen- und Dichteänderung während der thermischen Umwandlung am Beispiel des präkeramischen Polymers HVNG [GRE00, WEI02]

2.2.4 Anwendungspotential polymerabgeleiteter Werkstoffe

Im Vergleich zur konventionellen Sintertechnik zeichnet sich die Precursorroute durch geringere Herstellungstemperaturen, hohe chemische Reinheit der Ausgangsverbindungen sowie einfache Aufbereitungs- und Formgebungsverfahren aus der Polymer-technologie aus. Aufgrund ihrer hohen Volumenschwindung von über 50 % sind sie vor allem für kleindimensionale Anwendungen wie Fasern, Infiltration von Faservorformen, keramische Schäume oder Beschichtungen geeignet.

- Keramische Fasern

Die Herstellung keramischer Fasern ausgehend von präkeramischen Polymeren untergliedert sich in die wesentlichen Schritte Verspinnen, Härten und Pyrolyse. Hauptanforderungen an keramische Fasern für den Einsatz in keramischen Faserverbundwerkstoffen stellen eine hohe Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit dar.

Es sind derzeit einige nichtoxidische Fasertypen – hauptsächlich im System SiC – kommerziell erhältlich, wobei die Nicalon, die Hi-Nicalon, die Tyranno Fiber SA sowie die Sylramic Fasern die größte Verbreitung besitzen [KRE08, YAJ78, YAJ81].

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von Fasern für den Temperaturbereich über 1400 °C. Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wurde ausgehend von einem optimierten präkeramischen Polymer (ABSE) eine bis 1400 °C amorphe SiCN-Faser mit sehr guten Hochtemperatureigenschaften entwickelt [MOT00, MOT02b]. Materialien im System SiBCN besitzen aufgrund ihrer amorphen Struktur bis 1800 °C und aufgrund ihres sehr guten Oxidationsverhaltens, welches auf der Bildung einer kombinierten BN-SiO₂-Oxidationsschutzschicht beruht, ebenfalls ein hohes Potential zur Herstellung keramischer Fasern [BIL95, CIN01]. Bernard et al. stellten nach einer Pyrolyse bei 1400 °C keramische SiBCN-Fasern mit einer Zugfestigkeit von 1,3 GPa sowie einem E-Modul von ca. 170 GPa her [BER05].

- Faserverbundwerkstoffe mit keramischer Matrix (CMC)

Die Matrix keramischer Faserverbundwerkstoffe (CMCs) kann u. a. über den LPI-Prozess (Liquid Polymer Infiltration) aufgebaut werden. Dazu werden Faservorkörper mit Hilfe von präkeramischen Si-Polymeren infiltriert und anschließend pyrolysiert. Aufgrund der großen Volumenschwindung der Precursoren sind mehrere Infiltrations- und Pyrolyseschritte notwendig.

Miller et al. stellten CMCs durch die Infiltration von Nicalon[®]- bzw. Hi-Nicalon[®]-Fasergelegen mit einem vinylhaltigen Polysilazan her. Nach einer mehrmaligen Infiltration und einer Pyrolysetemperatur von 1300 °C konnten Platten mit einer Biegefestigkeit bis 575 MPa sowie einer Bruchzähigkeit zwischen 24 und 30 MPa*m^{0,5} erhalten werden [MIL97]. Zur Erhöhung der keramischen Ausbeute werden häufig Polymersuspensionen mit passiven oder aktiven Füllstoffen wie SiC, Si₃N₄, BN, Al oder B genutzt [GRE95, LUK07, SCH03b]. So konnten Zhu et al. durch die Verwendung eines Al- und SiC-gefüllten Polymers die Dichte sowie die Biegefestigkeit des resultierenden Faserver-

bundwerkstoffes im Vergleich zur Infiltration der Fasern mit einem ungefüllten Precursor deutlich steigern [ZHU07].

Mögliche Anwendungsgebiete von CMC-Werkstoffen, welche sich durch ihre Hochtemperaturbeständigkeit und Schadenstoleranz auszeichnen, liegen im Bereich der Luft- und Raumfahrt, der Energie- sowie der Verkehrstechnik [KRE08].

- Poröse Keramiken

Keramische Schäume werden hauptsächlich im Bereich der Filtration, thermischen Isolation oder als Katalysatorträger eingesetzt. Aufgrund ihrer polymertechnischen Verarbeitbarkeit eignen sich Precursoren sowohl für die direkte Herstellung von porösen Strukturen durch Aufschäumprozesse als auch für indirekte Formgebungsverfahren durch Verwendung polymerer Replikat, welche bei der Temperaturbehandlung verbrannt werden [SCH05a]. Colombo et al. erzeugten auf Basis eines Polysiloxans durch Zugabe von Polyurethan bzw. PMMA Kugeln makroporöse SiCO Schäume [COL99, COL03]. Dabei konnten nach der Pyrolyse bei 1200 °C Dichtewerte zwischen 0,1 und 0,6 g/cm³ sowie Porengrößen zwischen 10 µm und einigen mm eingestellt werden.

Sung et al. stellten makroporöse SiCN-Schäume mit einer Porengröße zwischen 50 nm und 10 µm für die katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen her. Hierzu wurde ein Polyorganosilazan in eine mit Polystyrolkugeln gefüllte Form gegeben, vernetzt und bei 1200 °C pyrolysiert [SUN05].

Für die Herstellung interpenetrierender Strukturen entwickelten Zeschky et al. keramische SiCO-Schäume, welche beispielsweise durch Infiltration mit Metallschmelzen zur Erzeugung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen geeignet sind [ZES02, ZES03].

Durch die Kombination von organischen Di-Block-Copolymeren (z. B. Isoprenblock-Ethylenoxid) mit Polysilazanen kann nach geeigneter Temperaturbehandlung eine nanostrukturierte Keramik mit Porengrößen im Bereich von 13 nm erzeugt werden [KAM04, KAM07].

- Keramische Monolithe

Eine direkte Herstellung keramischer Monolithe durch die Pyrolyse präkeramischer Grünkörper ist aufgrund der großen Volumenschwindung und der damit verbundenen Rissbildung nicht möglich. Daher gibt es alternative Ansätze zur Herstellung rissfreier Bauteile durch das gezielte Einbringen einer offenen Porosität in das monolitische Material. Hierzu wird von vorvernetzten bzw. vorpyrolysierten präkeramischen Pulvern

ausgegangen, welche gepresst und anschließend pyrolysiert werden. Durch kaltisostatisches Verpressen von vernetztem Polymethylsilazanpulver und einer anschließenden Pyrolyse bei 1000 °C konnten keramische SiCN-Körper mit einer relativen Dichte von über 90 % erzeugt werden [RIE92]. Die Restporosität kann alternativ durch einen Warmpressschritt [SEI96], durch die weitere Infiltration mit dünnflüssigen Precursorlösungen [WEI02] bzw. durch die Verwendung passiver oder aktiver Füllstoffe [GRE00, SEY91] weiter reduziert werden.

Die resultierenden Keramiken zeichnen sich aufgrund der fehlenden amorphen Korngrenzphase durch eine sehr gute Hochtemperatur- und Kriechbeständigkeit aus.

- Schichten

Precursoren eignen sich als polymere und keramische Schichten insbesondere für den Korrosions-, Oxidations- oder Verschleißschutz von Metallen, Keramiken, Kohlenstoffmaterialien und auch Kunststoffen.

Für eine gute Schutzfunktion müssen Schichten mehrere Anforderungen erfüllen. Eine gute Adhäsion der Beschichtung auf der Substratoberfläche setzt geringe Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Beschichtung voraus. Ebenfalls von Bedeutung für eine gute Haftung ist die chemische, thermische und mechanische Kompatibilität zwischen der Beschichtung und dem Substrat. Eine hohe Diffusionsbarrierefunktion ist nötig, um den Stofftransport zwischen Umgebung und Substrat zu verhindern. Dies ist im Wesentlichen vom Stoffsystem, der Dicke sowie der Defektrate der Schicht abhängig. Weiterhin muss das Schichtmaterial bei den jeweiligen Bedingungen chemisch und thermodynamisch stabil sein und möglichst einen geringen Dampfdruck aufweisen [JAC01, KRO00, SCH91].

Um eine Precursorschicht über einfache Verfahren aus der Lackiertechnik (Tauchen, Sprühen, Spin Coaten) auf ein Bauteil auftragen zu können, ist es erforderlich, dass das Polymer wie ein gewöhnlicher Lack verarbeitet werden kann. Diese Voraussetzung erfüllen flüssige bzw. feste und gleichzeitig lösliche Precursoren. Nach der Applikation müssen die Systeme weiterhin thermisch, katalytisch, durch Luft oder beispielsweise durch eine Bestrahlung (z. B. mittels UV) vernetzbar sein.

Polymere Schichten

Schichten auf Basis von Precursoren werden bei relativ niedrigen Temperaturen als polymere Schichten eingesetzt. Polysilanzschichten auf Basis von PHPS können beispielsweise bei Temperaturen bis maximal 250 °C mittels Feuchtigkeit und eines Katalysators durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in SiO_x-artige Schichten umgewandelt werden [BAU05, KUB04, KUB06]. Die bis zu 5 µm dicken porösen oder dichten Schichten eignen sich für mehrere Anwendungen. So dienen diese beispielsweise als Kratzschutz von Kunststoffen oder als Diffusionsbarriere gegen Wasser, Kohlendioxid oder Sauerstoff für den Einsatz als Beschichtung auf Kunststoffverpackungen in der Lebensmittelbranche. Die Sauerstoffdurchlässigkeit und / oder Wasserdampfdurchlässigkeit für Verpackungsfolien, flexible Solarzellen oder OLED's kann durch die Schichten deutlich verringert werden [LUK07].

Eine weitere Anwendung ist der Kratz- und Korrosionsschutz hoch reflektierender Aluminiumschichten, welche in Solaranlagen eingesetzt werden. Hier sind die gute Haftung, die Kratz- und Witterungsbeständigkeit, die Korrosionsbeständigkeit sowie die Transparenz der Schichten entscheidende Vorteile im Vergleich zu konventionellen Lacksystemen [CLA09].

Stand der Technik stellen Anti-Graffiti Beschichtungen auf Basis speziell modifizierter Silazane dar. Hierfür wird ein von der Clariant Advanced Materials GmbH entwickeltes Produkt (tutoProm[®]) auf bestehende Lacke beispielsweise bei den ICE Zügen der Deutschen Bahn AG aufgebracht. Über die übliche Reinigung der Züge in der Waschstraße lassen sich unterschiedlichste Graffiti-Verunreinigungen problemlos entfernen [CLA09]. Weiterhin verwendet die Fa. AZ Electronic Materials spezielle Silazane zur Beschichtung von Si-Wafern und Elektronikchips (Spinfil[®]). Hierfür sind wiederum vor allem die Aushärtung bei niedrigen Temperaturen über die Umwandlung zu SiO_x-artigen Schichten sowie die elektrische Isolationswirkung von großer Bedeutung [AZE09].

Keramische Schichten

Neben diesen polymeren Anwendungen eignen sich Precursoren für die Herstellung keramischer Beschichtungen auf Metallen, Keramiken oder Kohlenstoffmaterialien. Hierzu müssen die polymeren Schichten durch eine Temperaturbehandlung, welche meist in Argon, Stickstoff oder unter Vakuum durchgeführt wird, keramisiert werden. Alternativ kann die keramische Umwandlung auch durch eine Laserbehandlung erfolgen [COL01, KRA02].

Die Schichten basieren meist auf Si-Precursoren wie Polysiloxanen [BLU01, TOR06, TOR08], Polycarbosilanen [COL94, COL97, HIL05, LOH00, MUC94b] bzw. Polysilazanen [CRO06b, GRE00, KRO00, LUK07, MUC94a].

Mucalo et al. stellten polycarbosilan- bzw. polysilazanbasierte Schichten auf Al_2O_3 -Substraten her. Es konnten nach mehrfacher Beschichtung und Pyrolyse bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff oder Ammoniak rissfreie Schichten bis zu einer Dicke von maximal $2\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden. Weiterhin wurde ein deutlicher Einbau von Sauerstoff in die Schichten beobachtet [MUC94a].

Schichten ausgehend von Polymethylvinylsilazan werden von Cross et al. beschrieben. Dabei erfolgte die Applikation auf unterschiedlichen Substraten (Si, Al_2O_3 , ZrO_2) mittels eines Spin-Coating-Prozesses. Nach der Pyrolyse unter N_2 oder NH_3 bis maximal $1250\text{ }^\circ\text{C}$ wurde besonders auf dem ZrO_2 -Substrat eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften festgestellt. Bei hohen Temperaturen kann es jedoch zur Sublimation von Schichtbestandteilen kommen [CRO06b].

Colombo et al. beschreiben die Abhängigkeit der Pyrolyseparameter (Temperatur, Atmosphäre) auf die Mikrostruktur sowie die elementare Zusammensetzung von polycarbosilanbasierten Schichten. Geringe Mengen von Sauerstoff im Pyrolysegas können demnach bereits zu einem deutlichen Einbau von Sauerstoff in die resultierenden Precursorkeramiken führen [COL94, COL97].

Zum Oxidations- und Korrosionsschutz von Stählen konnten Mucalo et al. rissfreie SiC-Schichten bis zu einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ auf rostfreien Stählen erzeugen. Bei höheren Temperaturen führte die Bildung von Chromnitriden zum Versagen der Precursorschichten. Die Härte der amorphen Schichten war mit Werten von ca. $5,5\text{ GPa}$ relativ gering. Auf einem niedriglegierten Stahl ließen sich nach einer Auslagerung unter N_2 bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ keine dichten Schichten erzielen [MUC94b]. Sugama et al. und Loh et al. beobachteten ebenfalls das Versagen von polysilazan-basierten Beschichtungen auf Stählen nach der thermischen Auslagerung aufgrund der starken Rissbildung [LOH00, SUG92]. Durch die Verringerung der Schichtdicke, durch langsamere Heiz- und Abkühlraten sowie durch geeignete Vorbehandlungsmaßnahmen (z. B. Beizen) ließ sich die Schichtqualität teilweise verbessern.

Ein wirksamer Korrosions- und Oxidationsschutz von Stahl konnte jedoch durch polymerabgeleitete Beschichtungen bisher noch nicht erreicht werden.

Weitere Anwendungsgebiete von Precursorschichten stellen Oxidationsschutzschichten auf C-haltigen Materialien wie Graphit [KOJ02], Kohlenstofffasern [KER02, KER04] oder

CMCs [BIL96, HAU96] dar. Von Blum et al. wird zudem eine Erhöhung der Festigkeit von Glas durch das Aufbringen von Precursorschichten beschrieben [BLU90].

Aufgrund der großen Schwindung liegt für eine einmalige Beschichtung die kritische Schichtdicke, bis zu der rissfreie Schichten möglich sind, bei ca. 1 μm [KRO00]. Durch die Verwendung geeigneter Füllstoffe sind dickere Schichten applizierbar. Dabei kann zwischen passiven Füllstoffen (SiC , Si_3N_4 , B_4C , BN , TiC , AlN , Al_2O_3 , NbC) [BER06, GRE95, LAB93, SCH03a] und aktiven Füllstoffen (Ti , Cr , Fe , Al , V , Mo , Si , B , Nb , Hf , TiSi_2 , TiH_2 , CrSi_2 , MoSi_2) [BRA07a, DER00, HOE03, TOR06] unterschieden werden. Durch passive Additive wird der Anteil des Precursors und somit die Volumenschwindung reduziert. Bei aktiven Füllstoffen kommt es durch eine Reaktion des Additivs mit der Pyrolysatmosphäre bzw. mit den Zersetzungsprodukten des Precursors zusätzlich zu einer Expansion, welche der Polymerschwindung entgegenwirkt (analog dem AFCOP-Konzept von Greil bei monolithischen Keramiken [GRE95]).

So konnten Labrousse et al. [LAB93] und Torrey et al. [TOR08] durch die Zugabe von Al_2O_3 bzw. TiSi_2 nach einer Auslagerung bei 800 $^\circ\text{C}$ rissfreie Precursorschichten mit einer Dicke von 10 bis 20 μm auf Stahl erreichen. Die gefüllten Schichten weisen jedoch oft eine Restporosität, eine inhomogene Verteilung der Füllstoffe sowie relativ geringe Härtewerte auf. Weiterhin neigen die dickeren Schichten besonders bei Thermochockbeanspruchungen zu Rissen oder Abplatzungen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass es zahlreiche Publikationen zu precursorbasierten Beschichtungen gibt. Diese beschreiben meist die Applikation und Umwandlung der precursorbasierten Schichten unter Inertbedingungen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Ausgangssysteme, Substratmaterialien und Verfahrensparameter sind die Literaturergebnisse jedoch kaum miteinander vergleichbar und generelle Aussagen zum Pyrolysverhalten sowie zu Schichteigenschaften nur schwer möglich. Es zeigt sich weiterhin, dass der Einfluss unterschiedlicher Polysilanzsysteme sowie Pyrolyseparameter – speziell die thermische Behandlung an Luft – auf das Umwandlungsverhalten und die resultierenden Schichteigenschaften bisher kaum untersucht und verstanden wurde. Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wird bereits seit mehreren Jahren auf dem Gebiet der Polysilazane gearbeitet [LUE97, MOT02b, TRA01]. Speziell für die Herstellung keramischer Beschichtungen und Fasern wurde ein geeignetes präkeramisches Polymer (ABSE) entwickelt, das im technischen Maßstab synthetisiert werden kann [MOT00, MOT02a]. Die Schutzfunktion der polymerabgeleiteten Be-

schichtungen konnte vor allem auf Leichtmetallen nachgewiesen werden [MOT03, MOT04].

Frühere Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass das kommerziell erhältliche Polysilazan PHPS (Perhydropolysilazan) ebenfalls sehr gut für eine Anwendung als Beschichtungsmaterial geeignet ist [BAU05, BRA07b, GUE04, KRO00]. Im Gegensatz zum ABSE stellt es ein rein anorganisches System dar.

In dieser Arbeit wurde das Umwandlungsverhalten sowie die Schichteigenschaften der beiden unterschiedlichen Polysilazane ABSE und PHPS in Abhängigkeit vom Precursorsystem, der Ausgangsform (Pulver, Schicht) und den wesentlichen Herstellungs- und Pyrolyseparametern – speziell der thermischen Behandlung an Luft – untersucht. Weiterhin wurde die Korrosions- und Oxidationsschutzwirkung optimierter Schichtsysteme auf Stahlsubstraten näher untersucht, was in dieser Form noch nicht in der Literatur publiziert wurde.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Substratwerkstoffe und Probenvorbereitung

Als Substratwerkstoffe wurden hauptsächlich nichtrostende Edelstähle verwendet, wobei für die Untersuchung der wesentlichen Schichteigenschaften auch Keramiken und Gläser verwendet wurden. Bei den Stahlsubstratwerkstoffen handelte es sich um die beiden nichtrostenden Edelstähle 1.4016 (X6Cr17) sowie 1.4301 (X5CrNi18-10). Die gute Korrosionsbeständigkeit ist auf den mehr als 12 %igen Chromgehalt zurückzuführen, welcher zur Bildung einer dünnen, gut haftenden und rissfreien Passivierungsschicht aus Chromoxid (ca. 1-5 nm dick) führt [BER91]. Während der V2A-Edelstahl 1.4301 ein austenitisches Gefüge besitzt, liegt beim 1.4016 eine ferritische Struktur vor. Beide Phasen sind bis zu einer Temperatur von über 1200 °C stabil [THY09], sodass sich die Stähle gut für Beschichtungen mit einer anschließenden thermischen Auslagerung eignen. Bei einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 500 und 900 °C nimmt jedoch die Anfälligkeit für eine interkristalline Korrosion aufgrund der Ausscheidung von Chromcarbiden zu. Dies kann durch das Absenken des C-Gehalts bis unter 0,03 % weitestgehend vermieden werden [BAC05].

Rostfreie Stähle kommen hauptsächlich in der Nahrungsmittelindustrie sowie für chemische und verfahrenstechnische Anlagen – teilweise auch bei höheren Temperaturen wie z. B. für Abgasanlagen – zur Anwendung. Sie weisen eine relativ geringe Härte, einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (vor allem austenitische Stähle) und eine gute Zunderbeständigkeit an Luft bis ca. 800 °C auf [THY09, WEG98]. Um den Einfluss der Substratrauhheit auf die resultierenden Schichten untersuchen zu können, wurden zwei unterschiedliche Oberflächengüten ausgewählt. So kamen für die Beschichtungen polierte und mechanisch gebürstete Stahloberflächen zur Anwendung.

Als keramisches Material wurde ein Zirkonoxidsubstrat der Firma H.C.Starck verwendet. Dabei handelt es sich um das am weitesten verbreitete 3 Y-TZP Material (TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystal), welches 3 mol% Y_2O_3 enthält, wodurch die tetragonale Phase bis zur Raumtemperatur stabilisiert werden kann. Zirkonoxid zeichnet sich durch seine chemische Resistenz, die hohe Festigkeit und die gute Temperaturbeständigkeit aus [HCS09, KOL04].

Weiterhin wurden Objektträger aus Kalknatronglas als Substrate benutzt. Sie werden der Gruppe der Kalk-Natron-Gläser zugeordnet und bestehen hauptsächlich aus SiO_2 , Na_2O , CaO und MgO . Das Anwendungsgebiet von Kalk-Natron-Gläsern reicht von der

Bauwirtschaft bis hin zur chemischen Industrie. Aufgrund der niedrigen Erweichungstemperatur können diese jedoch nur bis maximal 500 °C eingesetzt werden. Daher wurden zusätzlich Quarzglassubstrate verwendet, welche nahezu aus reinem SiO₂ bestehen und bis zu Temperaturen von 1100 °C eingesetzt werden können. Der Vorteil für das Aufbringen von Beschichtungen liegt im niedrigen Rauheitswert der Glasoberfläche [HER09, MEN09, SCH88].

Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht zu den wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien.

Tab. 3.1: Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien

	Stahl 1.4016 [THY09, WEG98]	Stahl 1.4301 [THY09, WEG98]	Glas / Quarzglas [HER09, MEN09, SCH88]	ZrO₂: 3 Y-TZP [HCS09, KOL04]
Dichte (g/cm³)	7,7	7,9	2,48 / 2,2	6
Temperaturbeständigkeit an Luft bis (°C)	ca. 800	ca. 800	ca. 500 / ca. 1100	> 1500
therm. Ausdehnungskoeffizient (10⁻⁶/K)	10 - 11	16 - 18	9 / 0,5	9 - 13
Rauheit R_a (µm) / R_z (µm)	poliert: 0,02 / 0,12 gebürstet: 0,1 / 0,5	poliert: 0,08 / 0,7 gebürstet: 0,15 / 1,1	0,01 / 0,1 0,01 / 0,1	0,1 / 0,6

Die mittlere Rautiefe R_z liegt bei allen Substraten bei Werten von maximal 1 µm. Damit waren Beschichtungen unter ausreichend guten und vergleichbaren Bedingungen möglich.

Die beiden Stahlsubstrate, welche in Blechform vorlagen, wurden mittels einer Abkantschere in ca. 25 x 60 mm (B x L) große Proben geschnitten und die Kanten mit Hilfe eines Bandschleifers abgerundet. Die Glas- bzw. Zirkonoxidsubstrate wiesen eine Geometrie von 26 x 76 mm (B x L) auf. Alle Substrate hatten eine Dicke von 1 mm.

Für die Beschichtungsversuche wurden die Proben vorher für jeweils 10 min in einer Tensidlösung sowie in Aceton mittels Ultraschall gereinigt und anschließend mit Druckluft getrocknet.

3.2 Verwendete Precursoren

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wurden für die Untersuchungen die beiden Precursoren PHPS (Perhydropolysilazan) und ABSE (Ammonolyseprodukt des Bis-Dichlormethylsilylethans) verwendet.

Die Synthese des ABSE-Polycarbosilazans erfolgt im Technikumsmaßstab (bis fünf kg je Synthese) in der Pilotanlage am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth. Es wurde ebenfalls bereits im technischen Maßstab (ca. 50 kg) beim Industriepartner Clariant Advanced Materials GmbH hergestellt. Das Polymer wird durch Hydrosilylierung von MeHSiCl_2 und MeViSiCl_2 und anschließender Ammonolyse in Toluol synthetisiert. Nach Abtrennung des Nebenproduktes Ammoniumchlorid mittels Umlaufextraktion werden Toluol sowie oligomere Bestandteile durch eine geeignete thermische Nachbehandlung bei 180 °C unter vermindertem Druck abdestilliert und das Molekulargewicht gezielt eingestellt. Das ABSE-Polymer liegt als farbloser, löslicher und spröder Feststoff vor [MOT00, TRA00].

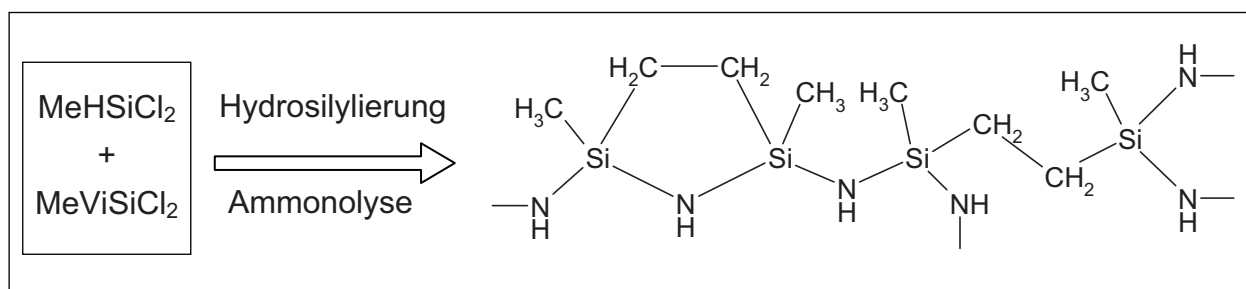


Abb. 3.1: Herstellung und Struktur des ABSE-Precursors [MOT00]

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Herstellung sowie die Struktur des ABSE. Es besteht aus stabilen füngliedrigen Polycarbosilazanringen, welche über lineare Silazan- und Ethyleneinheiten miteinander verknüpft sind. Daraus ergeben sich ein hohes Molekulargewicht ($> 10000\text{ g/mol}$) sowie ein hoher Schmelzpunkt von über 100 °C . Mit Ausnahme der NH-Gruppen liegen keine weiteren reaktiven Gruppen vor.

Der Precursor PHPS ist ein rein anorganisches Polysilazan, das als 20 %ige Lösung von der Firma Clariant Advanced Materials GmbH angeboten wird. Die Synthese mit einer Ausbeute von 85 % erfolgt durch Ammonolyse von Dichlorsilan (siehe Abb. 3.2) [SEY84]. Das Polysilazan mit der theoretischen Summenformel SiNH_3 ist überwiegend linear aufgebaut. Es lässt sich – wie das ABSE-Polymer – gut in organischen Lösungsmitteln wie Xylol oder Ether lösen.

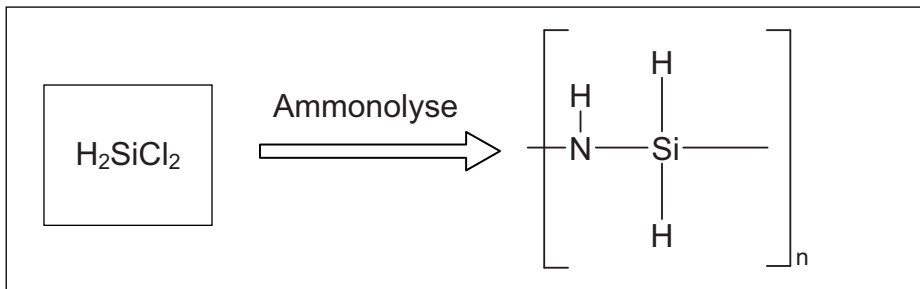


Abb. 3.2: Herstellung und Struktur des PHPS-Precursors [SEY84]

In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Eigenschaften der beiden Silazane zusammengefasst.

Tab. 3.2: Eigenschaften der verwendeten Precursoren

Eigenschaften	ABSE [MOT00, MOT03]	PHPS [ISO92, IWA01]
Syntheseausbeute (%)	75	85
Zusammensetzung theor.	SiNC ₂ H ₆	SiNH ₃
Löslichkeit	in unpolaren LM	in unpolaren LM
Molekulargewicht (g/mol)	> 10000	3000

3.3 Herstellung der Precursorschichten und der Precursorpulver

Die Applikation der Precursorsysteme erfolgte durch das Tauchbeschichtungsverfahren. Mit dieser Technik lassen sich homogene Schichten auf eine einfache, reproduzierbare und kostengünstige Art und Weise herstellen. Weiterhin können auch relativ großflächige Substrate beschichtet werden. Das Tauchbeschichten stellt ein verbreitetes Verfahren dar, welches auch in der Industrie, wie beispielsweise zur Beschichtung von Glas (Schutzschichten, optische Filter) angewendet wird [PRI09].

Der Beschichtungsprozess lässt sich in die vier Schritte Eintauchen, Herausziehen, Ablaufen der überschüssigen Flüssigkeit und Verdampfen des Lösungsmittels einteilen.

Abbildung 3.3 zeigt ein Schema des stationären Zustandes des Tauchbeschichtungsverfahrens für eine partikelgefüllte Beschichtungssuspension. Die Konzentration des Beschichtungssystems nimmt durch das Abfließen der Beschichtungsflüssigkeit wegen der Schwerkraft und das Verdampfen des Lösungsmittels an der Substratoberfläche stark zu. Dadurch kommt es zur Schichtausbildung an der Oberfläche des Substrates. Der äußere Teil der Beschichtungslösung läuft in den Behälter zurück, sodass sich eine Keilform ergibt [BRI90].

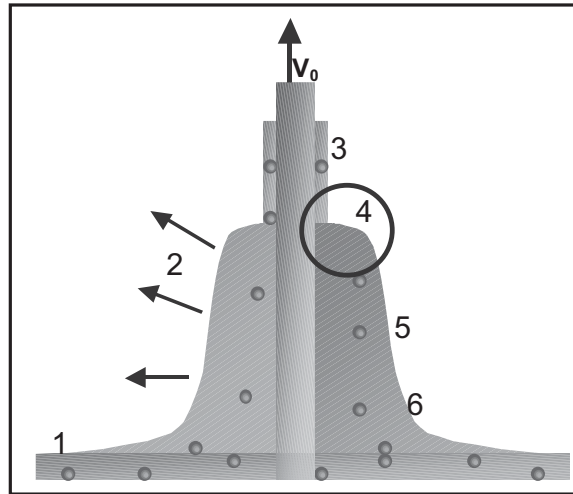


Abb. 3.3: Schema der Schichtbildung beim Tauchbeschichtungsverfahren: 1 Badoberfläche, 2 verdampfendes Lösungsmittel, 3 aufgetragene Schicht, 4 Keilbildung, 5 Aggregation, 6 zurücklaufende Lösung [BRI90]

Die Schichtdicke wird im Wesentlichen vom Wechselspiel der Kräfte des viskosen Zugs durch das sich nach oben bewegende Substrat und der Schwerkraft bestimmt. Bei einer relativ schnellen Ziehgeschwindigkeit U und einer großen Viskosität η der Beschichtungslösung ergibt sich die Schichtdicke d zu:

$$d = c_1 \sqrt{\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g}} \quad (\text{Gl. 14})$$

mit c_1 = Konstante, ρ = Dichte, g = Erdbeschleunigung

Die Proportionalitätskonstante c_1 weist für Newton'sche Flüssigkeiten einen Wert von ca. 0,8 auf. Für langsame Ziehgeschwindigkeiten, eine geringe Viskosität der Beschichtungslösung sowie Newton'sches Verhalten der Flüssigkeit kann die Schichtdicke nach der Theorie von Landau und Levich [LAN42] folgendermaßen berechnet werden:

$$d = 0,94(\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (\text{Gl. 15})$$

mit γ_{LV} = Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit mit $U^{1/2}$ bzw. $U^{2/3}$ wurde von mehreren Arbeiten bestätigt [GUE09, GUG92, SCH05b, TOR08], wobei für dünne Schichten meist die Gleichung 15 zutreffend ist. Der Zusammenhang von h mit $U^{2/3}$ konnte auch für die in dieser Arbeit verwendeten Precursoren (siehe Kap. 4.3.1) nachgewiesen werden.

Für die Applikation der Precursoren auf ausgewählten Substraten (siehe Kapitel 3.1) wurden unterschiedlich konzentrierte Beschichtungslösungen (5, 10, 20, 30 Gew.-% Precursor) hergestellt. Dazu musste das ABSE-Polysilazan in Toluol bzw. Di-n-butylether durch Rühren gelöst werden. Der PHPS-Precursor lag bereits als 20 %ige Lösung in Xylol bzw. Di-n-butylether vor. Hier konnten durch eine weitere Verdünnung bzw. durch Abdestillation des Lösungsmittels die gewünschten Konzentrationen eingestellt werden.

Für die Beschichtungen kam ein Tauchbeschichter der Firma Bungard Elektronik GmbH & Co. KG des Typs „RDC 15“ (Abbildung 3.4) zur Anwendung. Dieses Gerät ist für die Applikation von Lacken im Labormaßstab konzipiert. Ein geregelter Gleichstrommotor treibt über eine Gewindespindel die Hubstange an, welche stufenlos in einem Geschwindigkeitsbereich von 0,1 bis 0,5 m/min vertikal verfahren werden kann. Weiterhin sind definierte Haltezeiten und programmierbare Tauchzyklen möglich [BUN09].



Abb. 3.4: Tauchbeschichtungsverfahren mit Hilfe des Laborgerätes „RDC 15“

Die Beschichtung erfolgte entweder an Luft oder unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox. Die jeweilige Probe wurde mit Hilfe einer Klammer fixiert, mittels Druckluft gereinigt und an die Hubstange des Tauchbeschichters gehängt. Anschließend wurde sie in die in einem Schottglas vorliegende Precursorlösung getaucht und mit definierter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Durch Variation der Ziehgeschwindigkeit und

der Konzentration der Precursorlösung konnte die Schichtdicke nach Gleichung 15 reproduzierbar eingestellt werden.

Nach dem vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels wurden die beschichteten Proben unter Luft bzw. unter Stickstoff thermisch ausgelagert. Für die Pyrolyse unter Stickstoff kam ein Rohrofen (RO 10/100) der Firma Heraeus zur Anwendung, die Auslagerung unter Luft erfolgte in einem Kammerofen (LH 60/14) der Firma Nabertherm®. Meist wurde für die Pyrolyse eine Heiz- und Abkühlrate von 3 K/min sowie eine Haltezeit von einer Stunde bei der jeweiligen Maximaltemperatur gewählt.

Um die Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens von der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials zu untersuchen, wurden zusätzlich Precursorpulver verwendet. Ausgehend von der 20 %igen PHPS-Lösung erfolgte zunächst das Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei ca. 40 °C. Anschließend wurden die ABSE- und PHPS-Pulver mittels eines Mörsers gemahlen und gesiebt. Dabei lag die feinste Pulverfraktion im Bereich $< 32 \mu\text{m}$. Die thermische Auslagerung wurde analog zu den Precursorschichten durchgeführt.

3.4 Methoden zur Charakterisierung der Precursorpulver

3.4.1 Thermogravimetrische Analyse mit FTIR- und MS-Kopplung

Mittels der Thermogravimetrie lassen sich Gewichtsänderungen als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit erfassen. Hierzu kamen Thermowaagen der Firmen Netzsch (Modell STA409) und Linseis (Modell L81) zur Anwendung. Für die TG-Messungen wurden jeweils ca. 40 mg ABSE- bzw. PHPS-Pulver in Al_2O_3 -Tiegel eingewogen. Die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens erfolgte sowohl in Abhängigkeit von der Atmosphäre (Luft statisch, Luft dynamisch, Stickstoff dynamisch) als auch von der Heizrate (3 bis 10 K/min) bis zu einer Temperatur von 1400 °C.

Zur Analyse der freiwerdenden Pyrolysegase wurde zusätzlich die Kopplung der Thermowaage mit einem FTIR- (Firma Bruker, Modell Vector22) bzw. mit einem Massenspektrometer (Firma Pfeiffer Vacuum GmbH, Modell ThermoStar GSD 301 T3) verwendet. Ein auf 200 °C erwärmter Verbindungsschlauch sorgt dafür, dass die Abspaltungsprodukte nicht in der Zuführung kondensieren. Mittels der Fourier-transformierten Infrarotspektroskopie (FTIR) kann die Infrarotabsorption im Wellenlängenbereich zwischen 2,5 und 25 μm bzw. im Wellenzahlbereich 400 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen wer-

den. Das verwendete Massenspektrometer ist für die Messung der Atommasse von 1 bis 300 u (atomare Masseneinheit) geeignet. Die Gasspektren wurden alle 30 Sekunden aufgenommen. Aus den charakteristischen Verläufen kann auf die freiwerdenden Pyrolysegase geschlossen werden.

3.4.2 Elementaranalyse

Die quantitative Zusammensetzung unterschiedlich ausgelagerter Precursorpulver wurde anhand von Analyseuntersuchungen der Elemente Si, N, C, H und O bestimmt. Dies erfolgte im Mikroanalytischen Labor Pascher in Remagen.

3.4.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Detektion kristalliner Phasen wurden Röntgenbeugungsmessungen (XRD) nach der Bragg-Brentano-Anordnung durchgeführt. Es kam ein Pulverdiffraktometer des Typs XRD 3000 P der Firma Seifert zum Einsatz. Hierzu wurde das Pulver mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenquanten ($\lambda = 0,154054 \text{ nm}$) unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 40 kV bestrahlt und die Intensität des gebeugten Strahls als Funktion des doppelten Einfallswinkels im Bereich 10 bis 90° ermittelt. Aus den gemessenen Intensitätsmaxima können durch Vergleich mit gespeicherten Spektren (Programm Diffrac^{Plus}) die kristallinen Phasen bestimmt werden.

Die Präparation der Pulver auf dem Probenhalter erfolgte durch Suspendieren in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel wie Aceton. So konnten nach Abdampfen des Lösungsmittels gleichmäßige und ebene Probenoberflächen erreicht werden.

3.5 Methoden zur Charakterisierung der Precursorschichten

3.5.1 ATR-IR-Spektroskopie

Bei der ATR-IR-Spektroskopie wird die Messung der Infrarotspektren in Reflexion durchgeführt (ATR = abgeschwächte Totalreflexion). Als Lichtwellenleiter dient ein ATR-Kristall, welcher in direkten Kontakt mit der Probe gebracht wird. Daher ist dieses Verfahren gut für die Untersuchung von Oberflächen und Schichten geeignet. Das Reflexionsspektrum liegt analog zur FTIR-Analyse der Pulver im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Thermo Nicolet Corporation vom Typ Avatar 370 FT-IR.

3.5.2 Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)

Die optische Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) dient zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Werkstoffen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, quantitative Konzentrations-Tiefenprofile zu erstellen, um die Zusammensetzung von Schichten oder Grenzflächen zu analysieren. Das Funktionsprinzip dieser Methode liegt in der Zerstäubung der Probe durch Argonionen und der anschließenden Analyse der ausgesendeten Lichtquanten in einem Emissionsspektrometer (siehe Abbildung 3.5). Zunächst werden Argonteilchen durch Anlegen einer Spannung ionisiert (1) und auf die als Kathode geschaltete Probe beschleunigt (2, 3). Die abgesputterten Probenteilchen (4) werden anschließend im Plasma vor allem durch Elektronenstoß (5, 6) angeregt. Dadurch senden sie charakteristische Lichtquanten aus (7), welche in einem optischen Emissionsspektrometer (Rowlandkreis) analysiert werden [ASA00, SPE09].

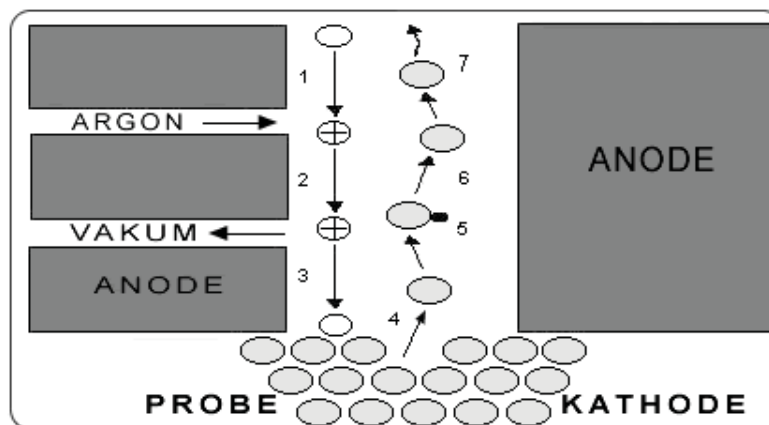


Abb. 3.5: Funktionsprinzip der Glimmentladungsspektroskopie [SPE09]

Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Spectrum Analytik GmbH vom Typ GDA 750. Für die Analyse der nichtleitfähigen Schichten wurde eine Hochfrequenzquelle mit einer 4 mm Anode verwendet. Die optimalen Anregungsbedingungen im HF-Modus lagen bei einer Leistung von 25 W und einem Druck von 300 Pa. Nach einer Messzeit von 400 s ergab sich eine Analysetiefe von 10 bis 20 μm , welche ebenfalls durch Profilometermessungen (siehe Kapitel 3.5.5) bestätigt werden konnte. Zur Kalibrierung wurde eine Methode mit Hilfe von ca. 25 zertifizierten Proben mit bekannter Sputterrate erstellt. Damit war es möglich, die zeitaufgelösten Intensitätsverläufe in quantitative Konzentrations-Tiefenprofile umzuwandeln.

3.5.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Zu Vergleichszwecken wurden ebenfalls SNMS-Tiefenprofilmessungen durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche mit Edelgasionen beschossen und die dadurch freiwerdenden Neutralteilchen (Atome, Moleküle, Radikale) massenspektrometrisch nachgewiesen.

Es kam das Gerät INA 3 des Herstellers Leybold zur Anwendung. Die Beschussspannung im HF-Modus lag bei 500 V und die Frequenz betrug 800 kHz. Die Messungen erfolgten am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal.

3.5.4 Wirbelstromverfahren und magnetinduktive Methode

Die Schichtdicke wurde u. a. mit dem „Dualscope[®] MP40“ der Firma Helmut Fischer GmbH & Co. KG ermittelt. Das Messprinzip beruht auf der magnetischen Induktion (DIN EN ISO 2178) sowie dem Wirbelstromverfahren (DIN EN ISO 2360). Diese Methode kann zur Schichtdickenbestimmung von Isolierschichten auf elektrisch leitfähigen und nicht-ferromagnetischen Grundwerkstoffen angewendet werden. Daher ließen sich mit diesem Verfahren nur die Schichtdicken auf dem austenitischen Edelstahlsubstrat 1.4301 messen.

3.5.5 Profilometrie

Die Profilometrie mittels Tastschnittverfahren (DIN EN ISO 4287) dient zur Erfassung von Oberflächen- und Rauheitskenngrößen. Bei dieser Methode wird ein Messtaster horizontal über die zu prüfende Oberfläche bewegt und die vertikale Auslenkung gemessen.

Es kam ein Tastschnittgerät der Firma Mahr GmbH vom Typ MFW 250 zur Anwendung. Die Taststrecke L_t betrug 1,75 mm und die Grenzwellenlänge λ_c 0,25 mm. Als Rauheitskenngrößen wurden die mittlere Rautiefe R_z (DIN 4768) sowie der arithmetische Mittenrauwert R_a (DIN 4762, 4768) bestimmt.

Weiterhin kann mit diesem Verfahren auch die Schichtdicke gemessen werden. Hierzu wurden polymere Precursorschichten mittels eines scharfen Messers angeritzt und danach thermisch ausgelagert. Anschließend erfolgte die Erfassung des Oberflächenprofils mittels der Tastspitze, woraus die Schichtdicke abgelesen werden kann (siehe Abb. 3.6).

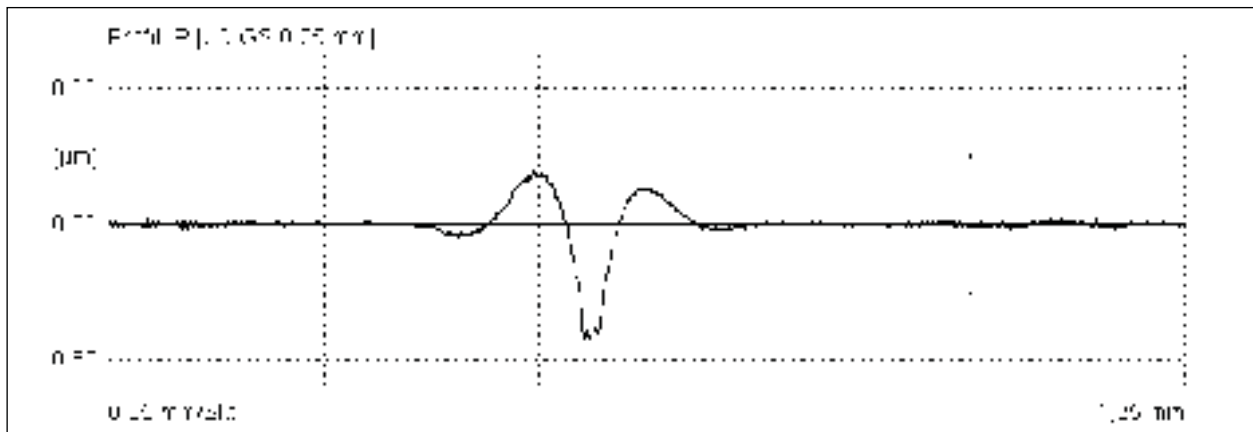


Abb. 3.6: Oberflächenprofil einer angeritzten Precursorschicht zur Ermittlung der Schichtdicke; aufgenommen mittels Tastschnittverfahren

3.5.6 Untersuchungen zum Schwindungsverhalten

Das Schwindungsverhalten der Precursorschichten wurde zum einen durch die Messung der Schichtdicke als Funktion der Auslagerungstemperatur und der Pyrolyseatmosphäre bestimmt. Dazu wurden über das Tauchbeschichtungsverfahren auf den Glassubstraten bzw. auf dem Edelstahl 1.4016 ca. 1 μm dicke Precursorschichten aufgebracht. Aufgrund ihrer sehr geringen Rauheit eignen sich diese Substrate sehr gut für die Schichtdickenmessungen. Die anschließende thermische Auslagerung erfolgte entweder unter Stickstoff oder an Luft bei einer Temperatur bis maximal 1000 $^{\circ}\text{C}$, wobei eine Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min und eine Haltezeit von 1 h gewählt wurden. Die Schichtdicke d wurde sowohl vor (d_0) als auch nach (d_1) der jeweiligen thermischen Auslagerung an mindestens zwei beschichteten Proben mittels Profilometrie, GDOES oder nach dem Wirbelstromverfahren bestimmt. Die Schwindung der Schicht ergibt sich nach Gleichung 16 zu:

$$\text{Schwindung}_{\text{Schicht}} = \left| \frac{d_1 - d_0}{d_0} \right| \quad (\text{Gl. 16})$$

Zum anderen kann die Volumenschwindung aus den Massen- und Dichtewerten der Precursoren im Ausgangszustand (m_0 , ρ_0) bzw. nach der jeweiligen thermischen Auslagerung (m_1 , ρ_1) nach Gleichung 17 berechnet werden:

$$\text{Schwindung}_{\text{Volumen}} = \left| \frac{V_1 - V_0}{V_0} \right| = \left| \frac{(m_1 / \rho_1) - (m_0 / \rho_0)}{(m_0 / \rho_0)} \right| \quad (\text{Gl. 17})$$

3.5.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur hochauflösenden Abbildung der Oberflächentopographie wurde ein Rasterkraftmikroskop verwendet. Bei diesem Verfahren wird eine Messspitze, die an einem Cantilever fixiert ist, über die Probenoberfläche geführt. Die Auslenkung des Cantilevers, welche ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche darstellt, kann dabei mit Hilfe eines Lasers gemessen werden. Durch das zeilenförmige Abrastern der Probe erfolgt die Abbildung der Oberfläche [RAE00].

Die AFM-Messungen wurden an einem Gerät der Firma Veeco Digital Instruments vom Typ Dimension 3100 im Tapping Modus durchgeführt. Als Messnadel kam eine Si-Spitze zum Einsatz.

3.5.8 Lichtmikroskopie (LM)

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Mikroskop der Firma Carl Zeiss Jena GmbH vom Typ Axioplan 2 Imaging. Die Auflichtaufnahmen wurden im Hellfeld sowie unter polarisiertem Licht mit einer 50- bis 1000-fachen Vergrößerung angefertigt.

3.5.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Morphologie und der Struktur kam ein Rasterelektronenmikroskops (REM) der Firma Zeiss (1540EsB Cross Beam) zur Anwendung. Der Elektronenstrahl wird hierbei durch eine Feldemissionskathode erzeugt, was im Vergleich zu einer Glühkatode eine bessere Bildqualität und eine höhere Auflösung (im Bereich 1 nm) ermöglicht. Daher ist dieses Gerät sehr gut für die Abbildung dünner Schichten geeignet.

Für die Präparation wurde die jeweilige Probe mit einem leitfähigen Kohlenstoffkleber auf einem Probenträger befestigt und mit einer dünnen Goldschicht (ca. 10 nm) besputtert. Die Beschleunigungsspannung wurde je nach Probe zwischen 3 und 15 kV eingestellt. Im Sekundärelektronenmodus war eine kontrastreiche Darstellung der Oberflächentopographie möglich. Zur Messung des Materialkontrastes wurde im Rückstreu-elektronenmodus gearbeitet.

Von ausgewählten Proben, welche vorher mit Hilfe einer Eisensäge bzw. Abkantschere getrennt worden waren, wurden metallographische Querschliffe hergestellt. Das Warmeinbetten erfolgte mit dem Mittel „DuroFast“ der Firma Struers, welches sich durch eine

hohe Härte und eine geringe Randspaltbildung auszeichnet. Anschließend wurden die Proben geschliffen (SiC-Papier der Körnung 320 bis 4000) und mit einem 1 μm -Tuch poliert. Mit dieser herkömmlichen Probenpräparation war es jedoch nur bedingt möglich, die dünnen Schichten (meist kleiner 1 μm) im Querschliff zu charakterisieren.

Daher wurde als alternatives Präparationsverfahren die Focused Ion Beam Technik (FIB) verwendet. Bei dieser Methode kann im Elektronenmikroskop durch einen fokussierten Ionenstrahl (Gallium-Ionen) definiert und lokal aufgelöst Probenmaterial abgetragen werden. Mit Hilfe dieser Präparationstechnik ließen sich defektarme Schichtquerschliffe im μm -Bereich herstellen, welche rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden konnten.

Das Rasterelektronenmikroskop verfügte weiterhin über eine energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX, Thermo Noran System Six). Auf Basis der charakteristischen Röntgenstrahlung konnte die Elementzusammensetzung bestimmt werden.

3.5.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur hochauflösenden Untersuchung der Schichten sowie der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) der Firma Zeiss vom Typ Libra 200 FE mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Mit Hilfe dieses Gerätes können sowohl TEM- als auch STEM-Bilder aufgenommen werden. Bei der STEM- (Scanning Transmission Electron Microscope) Technik wird – wie beim REM – der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert und diese zeilenweise abgerastert. Als Bildsignal werden hauptsächlich die durch die Probe transmittierten Primärelektronen genutzt. Die Aufnahmen erfolgten im Hell- und im Dunkelfeldmodus, wobei im Dunkelfeld der HAADF- (High Angle Annular Dark Field) Detektor zur Anwendung kam.

Die Probenpräparation der Schichten im Querschliff erfolgte mit Hilfe der Focused Ion Beam (FIB) Technik im Rasterelektronenmikroskop. Um die Durchstrahlbarkeit mit Elektronen zu gewährleisten, wurde eine ca. 10 μm x 10 μm große und etwa 100 nm dicke Lamelle hergestellt. Diese konnte anschließend mit Hilfe einer Glasspitze nach dem Lift-Out Verfahren auf einen TEM-Probenträger platziert werden (siehe Abbildung 3.7).

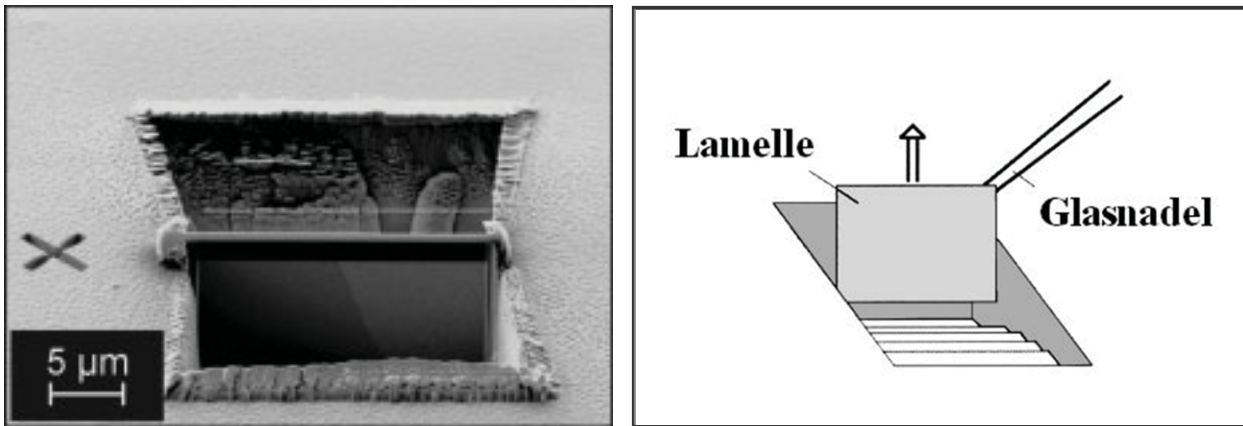


Abb. 3.7: Probenpräparation für TEM-Untersuchungen; links: Herstellen einer TEM-Lamelle mittels FIB-Technik; rechts: Schema zum Lift-Out der Lamelle [HUA02]

3.5.11 Gitterschnittmethode

Die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 dient zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Schichtsystemen. Es kam ein Gerät der Firma Zehntner (ZCC 2087) zur Anwendung. Bei dem Test werden auf einer beschichteten Probe mit einem Mehrschneidmesser zwei Schnitte im 90°-Winkel durchgeführt. Nach dem Reinigen mit Hilfe einer Bürste wird ein Klebeband auf die geritzte Stelle geklebt, fest angedrückt und im 60°-Winkel abgezogen. Die Beurteilung der Haftfestigkeit richtet sich nach der Form der Schnittränder sowie dem Anteil der abgeplatzten Schichtfläche. Darauf basierend erfolgt die Einteilung in die Gitterschnittkennwerte GT 0 (keine Ablösung) bis GT 5 (abgeplatzte Fläche größer 65 %).

3.5.12 Thermoschockuntersuchungen

Zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit der Schichtsysteme wurden Thermoschockversuche an beschichteten Edelstahlproben durchgeführt. Die Proben wurden zunächst im Ofen an Luft mit einer Heizrate von 20 K/min auf Endtemperaturen von 500, 800 oder 1000 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 15 min erfolgte das Abschrecken auf Raumtemperatur in einem Wasserbad. Für die erneute thermische Auslagerung wurden die Proben für 15 min in den heißen Ofen gelegt. Dieses Vorgehen wurde bis zu 5 Mal wiederholt. In Abbildung 3.8 ist das Temperaturprogramm der Thermoschockversuche bei einer maximalen Temperatur von 800 °C dargestellt.

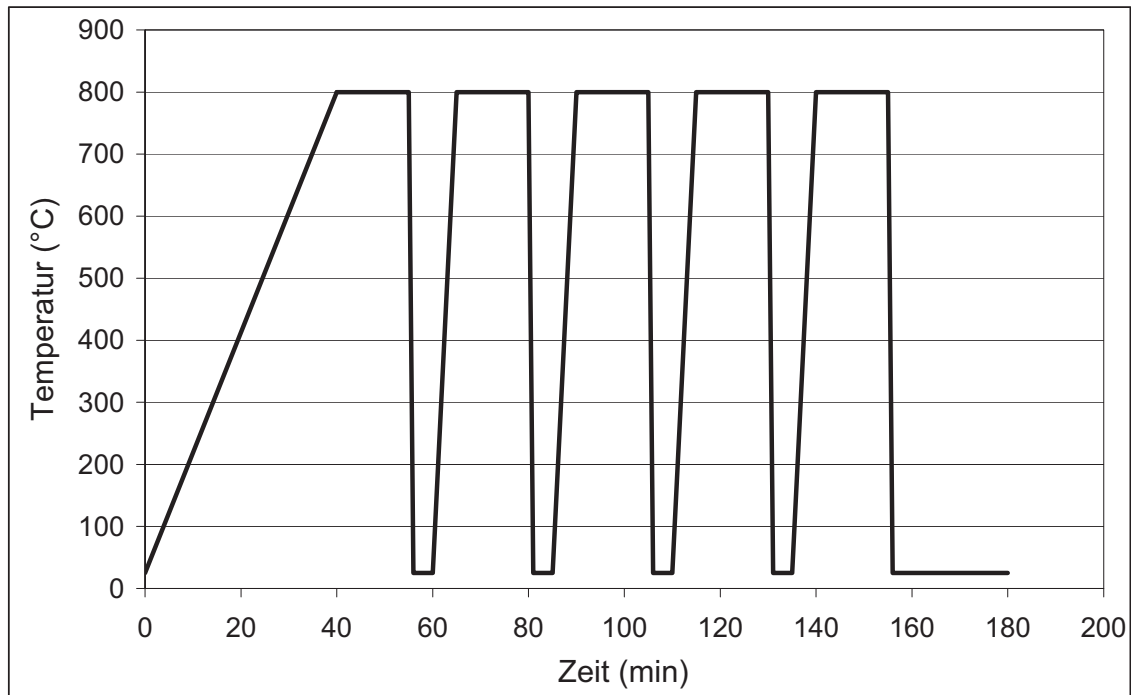


Abb. 3.8: Temperatur-Zeit-Verlauf der Thermoschockversuche an beschichteten Proben

3.5.13 Nanoindentation

An den Schichtoberflächen wurden zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften Nanoindentationsmessungen durchgeführt. Dieses registrierende Härteprüfverfahren besitzt die beste Kraft- und Wegauflösung. Es wird – im Gegensatz zur konventionellen Härtemessung – nicht der bleibende Eindruck des Prüfkörpers vermessen, sondern die Eindringtiefe als Funktion der Last aufgezeichnet. So können auch Eindrücke im Nanometerbereich ausgewertet werden.

Als Ergebnis eines Indentiervorganges ergibt sich eine Kraft-Eindring-Kurve, welche schematisch in Abbildung 3.9 a) gezeigt ist. Die wichtigsten Kenngrößen stellen dabei die maximale Kraft F_{\max} , die maximale Eindringtiefe h_{\max} , die verbleibende Eindringtiefe h_f , die Kontakttiefe h_c mit dem Kontaktradius a_c sowie die Kontaktsteifigkeit S dar. Die verformte Oberfläche ist schematisch in Abbildung 3.9 b) dargestellt. Die Kontakttiefe h_c kann dabei aus der maximalen Eindringtiefe h_{\max} , der elastischen Rückfederung, einem Geometriefaktor des Indenters sowie einer Spitzenformfunktion berechnet werden. Hierzu muss die Abweichung der Spitzengeometrie des Indenters von der idealen Form vorher durch Referenzmessungen ermittelt werden [BEH93, DUR04].

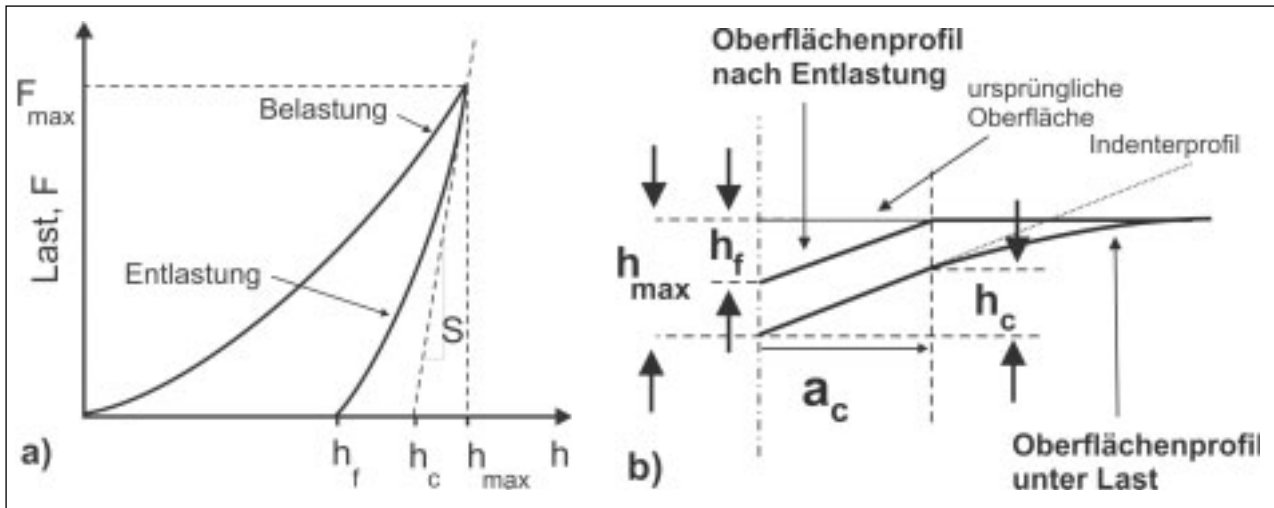


Abb. 3.9: a) Schematische Darstellung der Kraft-Eindring-Kurve mit den zugehörigen Kennwerten, b) Schematische Darstellung der Kontaktregion zwischen Indenter und Probe in einer radialsymmetrischen Darstellung [DUR04]

Die gemessenen Daten wurden nach der Theorie von Oliver und Pharr [OLI92] ausgewertet. Die Härte H ergibt sich aus dem Quotienten der maximalen Kraft F_{\max} und der Kontaktfläche $A(h_c)$:

$$H = F_{\max} / A(h_c) \quad (\text{Gl. 18})$$

Aus der Steigung der Entlastungskurve lässt sich der reduzierte E-Modul E_r , welcher die elastische Verformung der Spitze während des Eindringvorgangs berücksichtigt, nach Gleichung 19 berechnen:

$$E_r = S * \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A(h_c)}} \quad (\text{Gl. 19})$$

Die Steifigkeit S entspricht dabei der Steigung der Entlastungskurve bei F_{\max} , also der Ableitung der Kraft nach der Eindringtiefe ($S = dF/dh$). Der E-Modul der Probe E_1 kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (\text{Gl. 20})$$

mit E_r = reduzierter E-Modul, ν_1 = Querkontraktionszahl der Probe, E_1 = E-Modul der Probe, ν_2 = Querkontraktionszahl des Indenters, E_2 = E-Modul des Indenters

Bei der Messung an dünnen Schichten muss der Einfluss des Substrates auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten berücksichtigt werden. Daher sollte bei einer konventionellen Härtemessung die Eindringtiefe nur maximal 1/10 der Schichtdicke betragen (DIN EN ISO 14577). Für die Messungen wurde deshalb die Methode der kontinuierlichen Bestimmung der Kontaktsteifigkeit verwendet. Hierzu wird die Kraftaufbringung sowie die Entlastung durch eine sinusförmige Anregung überlagert. Dieses Verfahren erlaubt es, die Härte sowie den E-Modul kontinuierlich über die gesamte Eindringtiefe zu bestimmen. So können in einer Messung die Schichteigenschaften sowie der Grenzflächen- bzw. Substrateinfluss ermittelt werden [DUR04, SUR09].

Für die Messungen kam ein Nanoindenter vom Typ G200 der Firma MTS Nano Instruments mit einer Berkovich Diamantpyramide und einer Tiefenauflösung $< 0,01$ nm zum Einsatz. Auf jeder Probe wurden jeweils 15 Eindrücke bis zu einer Tiefe von $1 \mu\text{m}$ eingebracht und daraus der Mittelwert bestimmt.

3.5.14 Oxidationsuntersuchungen

Statische isotherme Oxidationsuntersuchungen wurden an optimierten precursorbeschichteten sowie zum Vergleich an unbeschichteten 1.4301 Edelstahlsubstraten durchgeführt. Dazu erfolgte die Oxidation der Proben an Luft bei einer Temperatur von 800, 900 oder 1000 °C für Haltezeiten von 1 h bis 100 h. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 3 K/min. Es kam ein Kammerofen der Firma Nabertherm GmbH vom Typ LH 60/14 zum Einsatz.

3.5.15 Korrosionsuntersuchungen

Die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten erfolgten an beschichteten und unbeschichteten 1.4301 Edelstahlproben. Dazu wurde die Massenänderung der Bleche in einer 1n Salzsäure bei 20 °C für Auslagerungszeiten bis maximal 360 h bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse ist in vier Themenbereiche untergliedert. Zunächst wird das Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der beiden Precursorpulver ABSE und PHPS diskutiert, um die Abhängigkeit der Umwandlung vom Precursorsystem und den wesentlichen Pyrolyseparametern (vor allem Auslagerungstemperatur und -atmosphäre) zu untersuchen. In Kapitel 4.2 steht die Charakterisierung des Vernetzungs- und Pyrolyseverhaltens der beiden Polysilazanschichten im Vordergrund. Dadurch kann der Einfluss der spezifischen Oberfläche der Ausgangsmaterialien auf das Umwandlungsverhalten gezeigt werden. Im dritten Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften der Schichtsysteme wie Schichtdicke, Haftung, Temperaturwechselbeständigkeit, Härte und E-Modul auf unterschiedlichen Substraten diskutiert. Die Schutzfunktion optimierter Schichten auf Edelstahl bei oxidativer und korrosiver Beanspruchung wird im letzten Kapitel untersucht.

4.1 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursorpulver

4.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Vernetzungs- und Pyrolyseverhaltens der beiden verwendeten Precursoren ABSE und PHPS wurden thermogravimetrische, spektroskopische sowie chemisch-analytische Methoden herangezogen. Abbildung 4.1 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrischen Messungen der beiden Precursoren in Stickstoffatmosphäre. Die FTIR- und MS-Kopplung erlauben es, die Art der freiwerdenden gasförmigen Substanzen als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

Die Umwandlung der Silazane lässt sich in drei Abschnitte untergliedern.

Innerhalb der ersten Stufe bis zu einem Temperaturbereich von 300 °C beim ABSE-Polycarbosilazan bzw. ca. 200 °C beim PHPS-Polysilazan ist fast keine Massenänderung festzustellen, da die Precursoren kaum niedermolekulare Mono- bzw. Oligomere enthalten. Es erfolgt hier die Vernetzung der Systeme in unschmelzbare duroplastische Polymere.

In Kapitel 2.2.3 wurden die wichtigsten thermischen Vernetzungsreaktionen der Precursoren auf Basis der vorhandenen funktionellen Gruppen dargestellt. Für das ABSE-Polymer stellt die Transaminierungsreaktion (Gl. 5) den dominierenden Vernetzungsmechanismus dar.

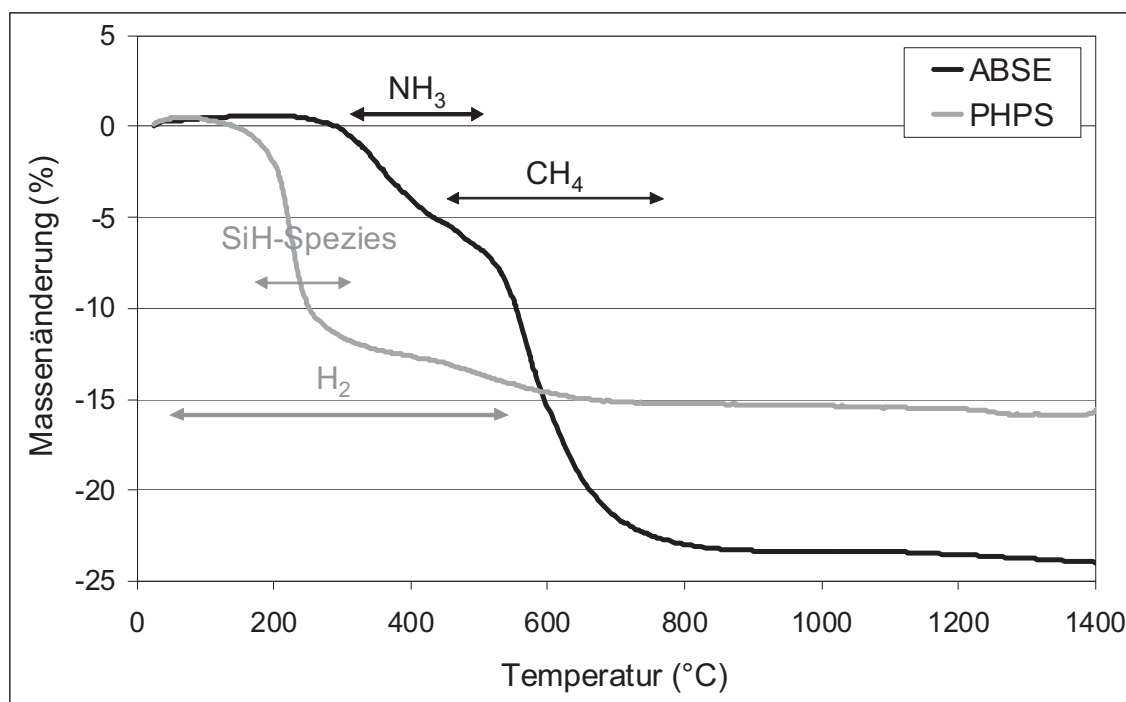


Abb. 4.1: Thermogravimetrische Analyse mit FTIR- und MS-Kopplung der Precursoren ABSE und PHPS in Stickstoffatmosphäre (5 K/min Aufheizrate)

Der bei dieser Reaktion freiwerdende Ammoniak konnte in geringen Mengen mittels der FTIR-Kopplung nachgewiesen werden. Die weiteren in Kapitel 2.2.3 gezeigten Vernetzungsmechanismen sind nicht möglich, da durch die vor der Ammonolyse durchgeführte Hydrosilylierung bei der Herstellung des ABSE-Polymers (siehe Kap. 3.2) die nötigen reaktiven Funktionalitäten fehlen. Die Transaminierungsreaktion ist nochmals in Abbildung 4.2 dargestellt.

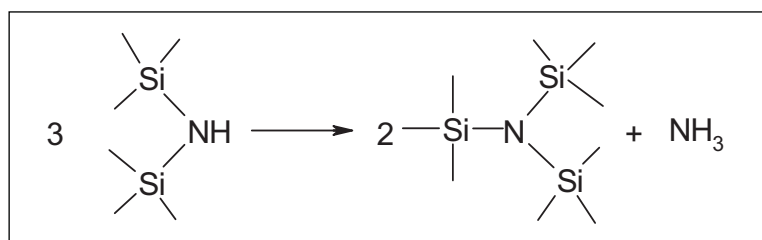


Abb. 4.2: Vernetzungsmechanismus des ABSE-Precursors

Beim PHPS-Polymer erfolgt die Vernetzung über die reaktiven Si-H- und N-H-Gruppen durch eine Dehydrokopplungsreaktion (siehe Abbildung 4.3). Die Abspaltung geringer Mengen von H₂ konnte im Temperaturbereich von 30 bis 100 °C durch die MS-Kopplung gezeigt werden.

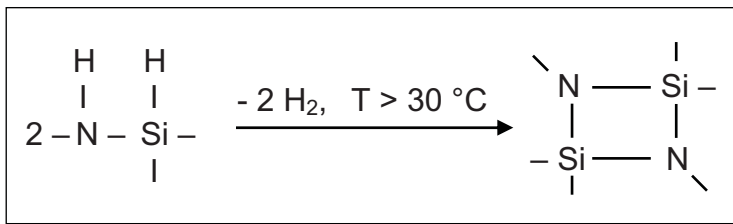


Abb. 4.3: Thermische Vernetzung des PHPS-Precursors durch Abspaltung von H_2

Im Temperaturbereich von 200 bis 700 °C (PHPS) bzw. 300 bis 800 °C (ABSE) kommt es zum Übergang der präkeramischen Polymere in amorphe Keramiken. Damit ist ein Massenverlust von 15 % beim PHPS- und 23 % beim ABSE-Precursor durch die Abspaltung gasförmiger Produkte verbunden. Beim ABSE spaltet sich in einer ersten Pyrolysestufe (300 bis 500 °C) hauptsächlich NH_3 ab. Der Hauptmassenverlust beruht auf dem Freiwerden von Methan zwischen 500 und 800 °C.

Für die starke Massenänderung beim Precursor PHPS zwischen 200 und 300 °C ist die Abspaltung SiH-haltiger Verbindungen wie SiH_4 , Si_2H_6 oder Si_3H_8 verantwortlich. Der Masseverlust ab 300 °C ist nur noch auf das Freiwerden von H_2 zurückzuführen.

Im Kapitel 2.2.3 sind die prinzipiell möglichen Pyrolysereaktionen gezeigt (siehe Gl. 7 bis 11). Für das ABSE-Polymer sind die Reaktionen 7 und 8 unter Abspaltung von Methan dominierend, während beim PHPS-System die Pyrolyse hauptsächlich nach Gleichung 9 erfolgt.

Die dritte Stufe beginnt bei einer Temperatur von 700 (PHPS) bzw. 800 °C (ABSE). In diesem Temperaturbereich ist bis 1400 °C nur eine geringe Massenänderung zu erkennen. Es kommt vorwiegend zu Umordnungsprozessen innerhalb der amorphen Keramiksysteeme, welche zu einem weiteren Dichteanstieg, einer Schrumpfung sowie einer Reduzierung der Porosität führen.

Isotherme Auslagerungsversuche an den beiden Precursorpulvern bei 1000 und 1200 °C für jeweils 10 h verdeutlichen, dass es für diesen Zeitraum zu keiner signifikanten Massenänderung kommt. Das Umwandlungsverhalten ist somit vor allem von der Pyrolysetemperatur abhängig, während die Haltezeit einen geringen Einfluss besitzt. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher meist eine Haltezeit von 1 h gewählt.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass der Gewichtsverlust beim PHPS-Polymer aufgrund der Organikfreiheit um ca. 8 Prozentpunkte unter dem des ABSE-Polymers liegt. Beide Systeme zeichnen sich durch hohe keramische Ausbeuten von 77 % (ABSE) bzw. 85 % (PHPS) nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff aus. Weiterhin ist der Massenverlust des PHPS-Precursors im Wesentlichen bereits bei einer Temperatur von etwa 600 °C abgeschlossen, während dies beim ABSE-

Polysilazan erst bei 800 °C der Fall ist. Die Ergebnisse stimmen insgesamt gut mit den Arbeiten von Kern et al. [KER02], Schwab et al. [SCH98] und Traßl [TRA02c] überein, welche ebenfalls das Umwandlungsverhalten der beiden Precursoren in Stickstoffatmosphäre untersucht haben.

Es gibt nur wenige Publikationen, die sich mit der Pyrolyse von Silazanen in oxidativen Atmosphären beschäftigen. Bahloul et al. [BAH93a] beschreiben die thermische Umwandlung eines Polycarbosilazans unter reinem Sauerstoff bzw. in einem Gemisch aus Sauerstoff (20 %) und Helium (80 %). Im Temperaturbereich bis 350 °C kommt es zunächst zu einer Massenzunahme um bis zu 4 %. Danach wird ein Massenverlust durch Abspaltung von Wasserstoff, Ammoniak, Methan und Kohlendioxid beobachtet. Die keramische Ausbeute nach einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C liegt bei über 90 % und ist damit höher als nach einer Pyrolyse unter Stickstoff. Dies wird durch die Oxidation der Si-H-Bindungen sowie den Einbau von Sauerstoff in das SiCN-System unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken begründet.

Um diese Ergebnisse zu überprüfen sowie den schutzgastechnischen Aufwand abschätzen zu können wurde das Umwandlungsverhalten der beiden Precursoren ABSE und PHPS an Luft analysiert. Dazu wurde ein feines (< 32 µm) sowie ein gröberes Pulver (< 1 mm) verwendet. Zum einen lässt sich so eine mögliche Abhängigkeit der Umwandlung von der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials aufzeigen, zum anderen liegt die Größenordnung des sehr feinen Pulvers im Bereich der Schichten.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit FTIR- und MS-Kopplung der verschiedenen Precursorpulver an Luft sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Der ABSE-Precursor zeigt ein im Vergleich zur Auslagerung unter Stickstoff ähnliches thermogravimetrisches Umwandlungsverhalten. Auch ist kein Unterschied zwischen dem feinen sowie dem groben Pulver feststellbar.

Bis zu einer Temperatur von 300 °C kann im Gegensatz zu den Ergebnissen von Bahloul et al. keine Massenänderung registriert werden. Der Hauptmassenverlust tritt im Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C auf. Somit ist dieses Temperaturintervall, in dem die gasförmigen Spezies Ammoniak, Methan, Wasser und CO₂ abgespalten werden, enger als bei der Umwandlung unter Stickstoff. Die keramische Ausbeute nach der Pyrolyse bei 1000 °C steigt auf 84 Gew.-%.

Beim PHPS lässt sich eine deutliche Abhängigkeit der Pyrolyse von der Partikelgröße des Ausgangsmaterials feststellen. Je feiner das Pulver, also je größer das Oberflächen- zu Volumenverhältnis ist, desto höher ist die Massenzunahme.

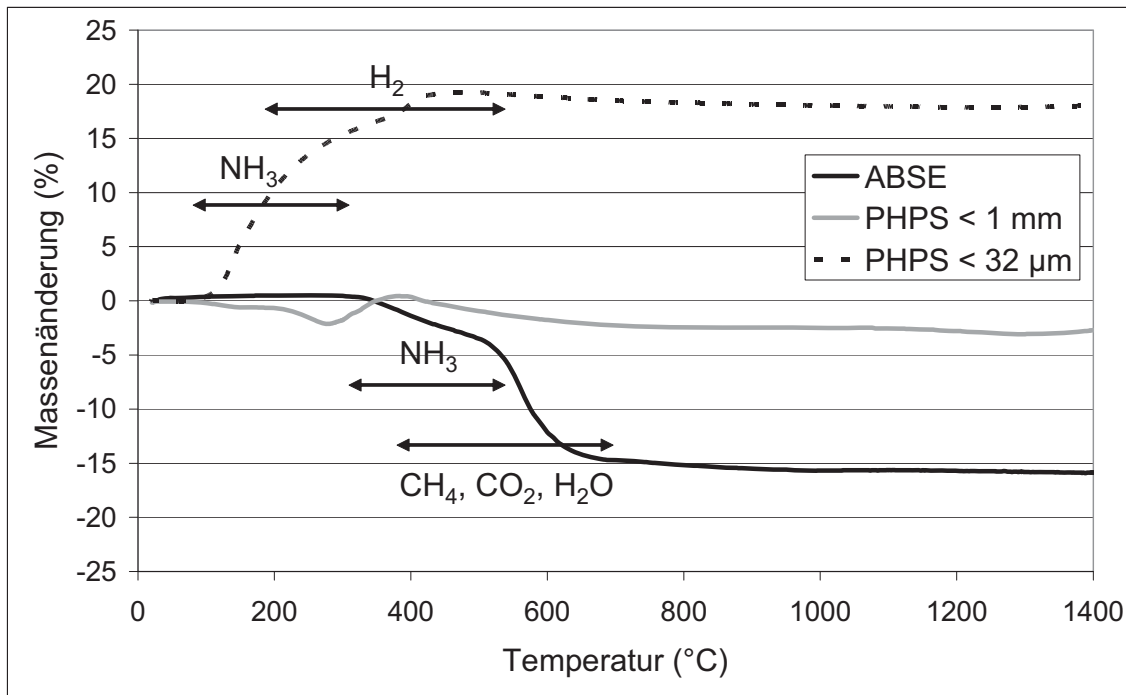


Abb. 4.4: Thermogravimetrische Analyse mit FTIR- und MS-Kopplung der Precursoren ABSE und PHPS an Luft (5 K/min Aufheizrate)

Im Temperaturbereich von 150 bis 450 °C ist beim feinen Pulver unter Abspaltung von Ammoniak und Wasserstoff ein deutlicher Massenzuwachs zu erkennen. Beim groben Pulver kommt es in diesem Temperaturabschnitt zunächst zu einem leichten Massenverlust bis 300 °C und anschließend zu einer geringen Massenzunahme bis 400 °C. Danach ist bei beiden Pulvern bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C nur noch eine geringe Massenänderung feststellbar. Die keramische Ausbeute nach einer Auslagerungstemperatur von 1000 °C ist mit Werten von 98 % für das grobe und 118 % für das feine Pulver sehr hoch.

Aus den TG-Messungen an Luft kann festgehalten werden, dass sich die beiden Precursoren ABSE und PHPS deutlich in ihrem Umwandlungsverhalten unterscheiden. Das PHPS-Polysilazan ist durch eine starke Abhängigkeit der Pyrolyse von der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials gekennzeichnet und es findet – auch bei dem sehr feinen Pulver – keine komplette Umsetzung des Systems in SiO₂ statt. Für eine vollständige Oxidation müsste die keramische Ausbeute bei ca. 143 % liegen.

Der qualitative Verlauf der thermogravimetrischen Messungen des ABSE an Luft stimmt hingegen zu einem großen Teil mit dem Verlauf unter Stickstoff überein. Beim ABSE wurde weiterhin keine Abhängigkeit der Umwandlung von der Feinheit des Ausgangspulvers festgestellt. Die elementare Zusammensetzung des präkeramischen Polymers hat somit einen großen Einfluss auf das thermogravimetrische Umwandlungsverhalten.

4.1.2 Chemische Analyse

Weitere Erkenntnisse zum Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursoren können durch Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung gewonnen werden. Die chemische Zusammensetzung der Precursorpulver ABSE und PHPS in Abhängigkeit von der Pulverfeinheit, der Pyrolyseatmosphäre und der Auslagerungstemperatur (150 bis 1000 °C) ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

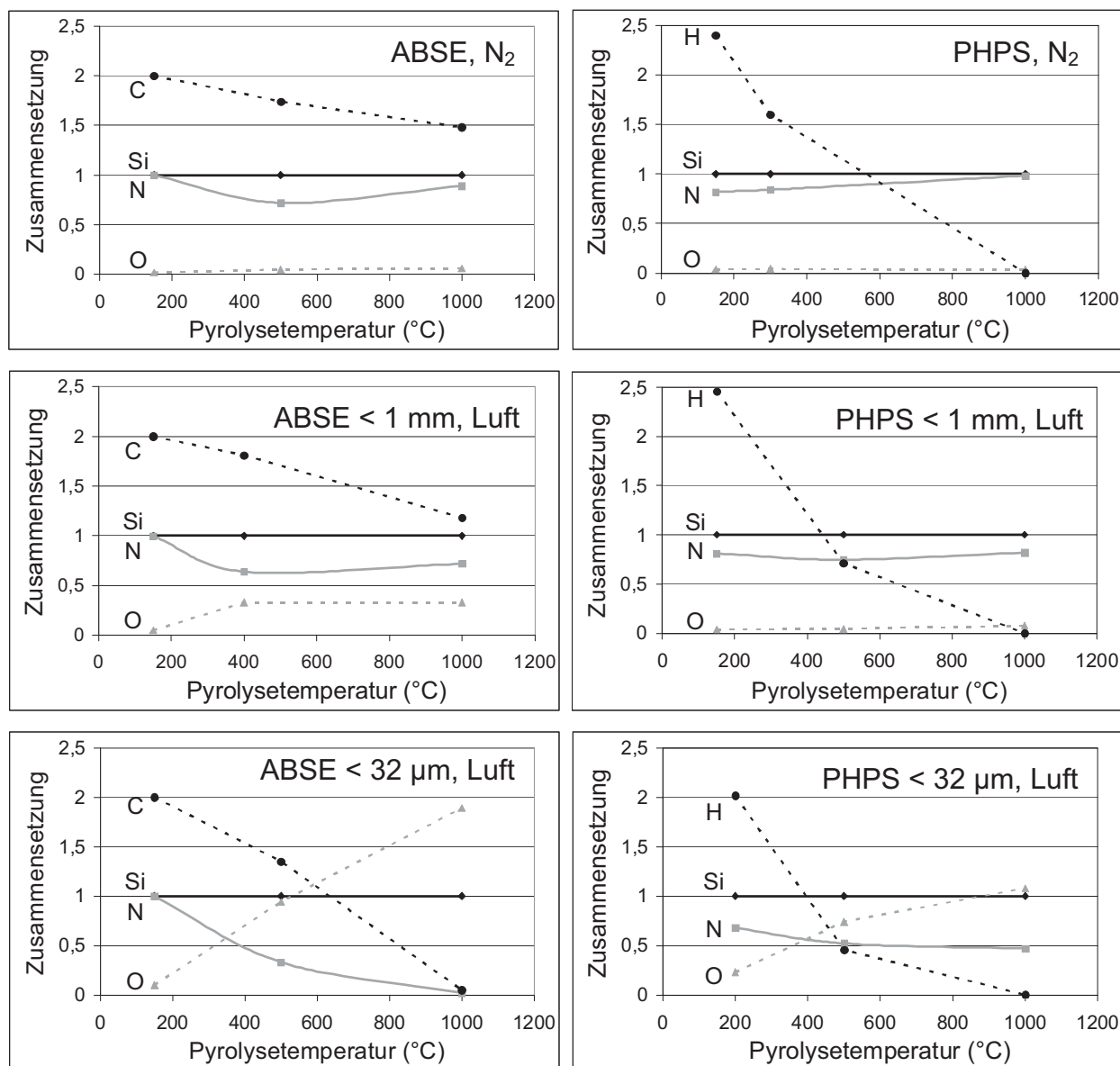
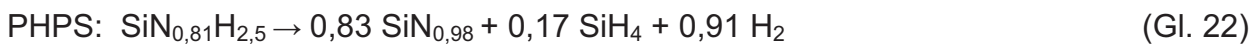
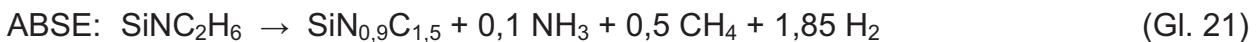


Abb. 4.5: Chemische Zusammensetzung der Precursorpulver ABSE (links) und PHPS (rechts) in Abhängigkeit von der Pulverfeinheit, der Pyrolyseatmosphäre sowie der Auslagerungstemperatur (Aufheizrate 5 K/min, 1 h Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur)

Die Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der unter Stickstoff pyrolysierten Pulver bestätigen nochmals die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vernetzungs- und Pyrolysereaktionen. Beim ABSE erfolgt die Vernetzung durch Abspaltung von Ammoniak, während bei der Keramisierung hauptsächlich Methan frei wird. Somit nehmen die N- und vor allem die C-Gehalte relativ zum Si-Anteil, der bei allen Messungen als Bezugswert dargestellt ist, ab. Nach einer Temperatur von 1000 °C liegt ein freier C-Anteil von 31 mol% vor, welcher sich nach Untersuchungen von Traßl et al. als fein verteilter graphitähnlicher Kohlenstoff ausscheidet [TRA02b].

Die Abspaltung mono- und oligomerer SiH-Spezies wie SiH₄ oder Si₂H₆ führt beim PHPS zu einer Erhöhung des N-Gehaltes im Vergleich zum Si-Anteil. Die Abnahme der H-Konzentration ist darüber hinaus im Freiwerden von Wasserstoff während der Vernetzung und Pyrolyse begründet. Hier ist nach einer Auslagerung bei 1000 °C ein freier Si-Anteil von 12 mol% vorhanden, was in der Arbeit von Kroke und Mitarbeitern [KRO00] bestätigt wird.

Anhand der chemischen Analyse der Pyrolysate (T = 1000 °C) ergeben sich rechnerisch pro Mol Silizium unter Vernachlässigung des Sauerstoffgehaltes, welcher bei max. 2 Gew.-% liegt, folgende Zersetzungsreaktionen:



Alle freiwerdenden Gase konnten mit Hilfe der MS- bzw. der FTIR-Kopplung nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse bezüglich der elementaren Zusammensetzung wurden von Traßl et al. [TRA02b] sowie Iwamoto und Mitarbeitern [IWA01] gefunden.

Bei der thermischen Behandlung eines Polycarbosilzans an Luft zeigten Bahloul et al. [BAH93a] anhand von Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung, dass der Einbau von Sauerstoff in zwei Stufen verläuft. In einem ersten Temperaturbereich von 180 bis 350 °C erfolgt zunächst die Oxidation der Si-H-Bindungen nach folgender Reaktion:



Über diese reaktive Silanolgruppe kommt es dann zur Ausbildung von Si-O-Si-Brücken nach folgenden drei möglichen Vernetzungsreaktionen, bei denen entweder Wasser, Wasserstoff oder Ammoniak frei werden.



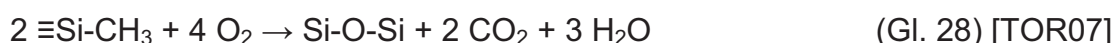
Im zweiten Temperaturbereich über 400 °C erfolgen das Ausbrennen der Kohlenwasserstoffe sowie die Reaktion der Si-N-Bindungen mit Sauerstoff. Die Auslagerung des Polycarbosilazans bei 600 °C in der Sauerstoff-Helium-Atmosphäre liefert nach Bahloul und Mitarbeitern einen keramikartigen Rückstand mit der elementaren Zusammensetzung $\text{SiC}_{0,09}\text{N}_{0,01}\text{O}_{2,2}\text{H}_{0,66}$, was nahezu reinem SiO_2 entspricht. Es werden jedoch keine Angaben zur Pulvergröße des untersuchten Polycarbosilazans gemacht [BAH93a].

Für beide in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist bei einer thermischen Behandlung an Luft eine starke Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials festzustellen (siehe Abbildung 4.5).

So unterscheiden sich die chemischen Zusammensetzungen der groben Pulver nach der Pyrolyse an Luft nur geringfügig von den unter Stickstoff ausgelagerten Pyrolysaten. Beim ABSE-Pulver steigt der O-Gehalt auf ca. 9 Gew.-%, beim PHPS auf lediglich 3 Gew.-% an.

Nach Auslagerung des sehr feinen Pulvers (< 32 µm) ist jedoch ein deutlich größerer Einbau von Sauerstoff für beide Precursoren zu erkennen.

Aufgrund des Fehlens reaktiver Si-H-Gruppen treten beim ABSE-Precursor nicht die oben beschriebenen Reaktionen 23 bis 26 auf, sodass das Polymer bis ca. 300 °C an Luft chemisch sehr stabil ist. Dies bestätigen auch Auslagerungsversuche eines feinen Pulvers bei Raumtemperatur. Die Sauerstoffkonzentration beträgt nach einer Auslagerungsdauer von drei Tagen an Luft nur 2 Gew.-%. Im Temperaturbereich von 300 bis 650 °C kommt es jedoch unter Abspaltung gasförmiger Produkte zu einem starken Einbau von Sauerstoff, wobei folgende Reaktionen möglich sind:



Durch die FTIR- und MS-Kopplung konnte das Freiwerden von Ammoniak, Methan, Wasser und CO_2 nachgewiesen werden, sodass wahrscheinlich alle oben genannten

Reaktionen bei der Oxidation des ABSE auftreten. Die detektierte Abspaltung von Methan ist vermutlich durch sich überlagernde Vernetzungs- und Pyrolysereaktionen – ähnlich der Auslagerung unter Stickstoff (siehe Gl. 7 und 8) – begründet.

Nach einer Auslagerung bei 1000 °C wird das feine ABSE-Pulver nahezu vollständig oxidiert. Die empirische Formel des Pyrolysates ist $\text{SiN}_{0,02}\text{C}_{0,05}\text{O}_{1,89}$.

Aufgrund der reaktiven Si-H- und N-H-Gruppen kommt es beim PHPS hauptsächlich im Temperaturbereich von 150 bis 450 °C zum Einbau von Sauerstoff. Die Abspaltung von NH_3 und H_2 in diesem Abschnitt deuten darauf hin, dass dies nach den in den Gleichungen 23, 25 und 26 dargestellten Reaktionen erfolgt. Bei höheren Temperaturen ist nur noch eine geringe Zunahme der O-Konzentration festzustellen. Weiterhin liegt nach einer Auslagerung bei 1000 °C für 1 h keine vollständige Oxidation des feinen Pulvers vor. In Tabelle 3.1 sind die chemische Zusammensetzung und die keramische Ausbeute der Systeme im Ausgangszustand sowie nach unterschiedlichen thermischen Auslagerungsbedingungen zusammenfasst.

Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung und keramische Ausbeute der Precursoren bzw. Pyrolysate im Ausgangszustand sowie nach unterschiedlichen thermischen Auslagerungsbedingungen

Precursor	Thermische Behandlung	Empirische Formel	Keramische Ausbeute (Gew.-%)
ABSE	Ausgangszustand	SiNC_2H_6	-
ABSE	1000 °C, 1 h, N_2	$\text{SiN}_{0,9}\text{C}_{1,5}\text{O}_{0,1}$	77
ABSE < 1 mm	1000 °C, 1 h, Luft	$\text{SiN}_{0,72}\text{C}_{1,18}\text{O}_{0,33}$	84
ABSE < 32 μm	1000 °C, 1 h, Luft	$\text{SiN}_{0,02}\text{C}_{0,05}\text{O}_{1,89}$	84
PHPS	Ausgangszustand	$\text{SiN}_{0,81}\text{H}_{2,5}$	-
PHPS	1000 °C, 1 h, N_2	$\text{SiN}_{0,98}\text{O}_{0,03}$	85
PHPS < 1 mm	1000 °C, 1 h, Luft	$\text{SiN}_{0,82}\text{O}_{0,08}$	98
PHPS < 32 μm	1000 °C, 1 h, Luft	$\text{SiN}_{0,47}\text{O}_{1,08}$	118

Die Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung an Luft verdeutlichen, dass das Precursorsystem sowie die spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials bei der

Umwandlung eine große Rolle spielen. Je größer die zur Verfügung stehende Oberfläche, desto mehr Sauerstoff kann mit dem Precursor reagieren und in das Material eingebaut werden.

Die ABSE-Pyrolysate besitzen im Vergleich zum PHPS bei gleichen Auslagerungsbedingungen höhere Sauerstoffkonzentrationen. Nach einer thermischen Behandlung bei 1000 °C für 1 h ist das feine ABSE-Pulver ($< 32 \mu\text{m}$) vollständig oxidiert. Dies entspricht den Ergebnissen von Bahloul und Mitarbeitern. Beim PHPS kommt es jedoch auch bei dem sehr feinen Pulver nicht zu einer vollständigen Oxidation zu SiO_2 . Die elementare Zusammensetzung des Precursors hat somit einen entscheidenden Einfluss. Die Ursache liegt darin, dass der ABSE-Precursor nach der Pyrolyse einen freien C-Anteil, der PHPS hingegen einen Si-Überschuss aufweist. Während beim ABSE der freie, fein verteilte Kohlenstoff an Luft zu CO_2 oxidiert, wird beim PHPS ausgehend vom freien Si zusätzlich SiO_2 gebildet. Dies hat eine Volumenzunahme und somit eine passivierende Wirkung zur Folge, so dass das darunterliegende Material vor der vollständigen Oxidation geschützt wird.

Weiterhin deuten die Ergebnisse darauf hin, dass sich auf den untersuchten Pulvern eine dünne und dichte Oxidschicht ausbildet. Diese entsteht bereits im polymeren Zustand bis ca. 400 °C, so dass der Sauerstoffgehalt bei einer Auslagerungstemperatur über 400 °C nur noch leicht zunimmt (Ausnahme ABSE-Pulver $< 32 \mu\text{m}$).

Eine thermische Behandlung an Luft hat im Vergleich zu einer Pyrolyse unter Inertbedingungen bei beiden Systemen eine höhere keramische Ausbeute zur Folge. Daher ist durch eine thermische Behandlung der Precursorschichten an Luft eine verringerte Schwindung und Rissanfälligkeit der Schichten zu erwarten.

4.1.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Das Kristallisationsverhalten der ABSE- und PHPS-Pulver bei einer Pyrolyse unter Stickstoff wurde von Traßl [TRA02c] bzw. Iwamoto et al. [IWA01] untersucht.

Das ABSE-System ist demnach bis zu einer Temperatur von 1500 °C röntgenamorph und besteht aus einer amorphen SiCN-Phase sowie einer freien Kohlenstoffphase. Mit zunehmender Temperatur kommt es ab ca. 1400 °C auf atomarer Ebene zur Ausbildung von SiN_4 - sowie SiC_4 -Umgebungen. Nach einer Auslagerung über 1500 °C lässt sich die thermodynamisch stabile kristalline Phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und über 1600 °C die Phase $\beta\text{-SiC}$ im Größenbereich von einigen nm nachweisen [TRA02c].

Nach Iwamoto et al. kommt es beim PHPS unter Stickstoff bereits nach einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C zur Bildung von kristallinem Si, α -Si₃N₄ sowie geringen Mengen an β -Si₃N₄. Untersuchungen der Autoren an unterschiedlichen Precursoren im System Si-N bzw. SiCN zeigen, dass das Kristallisationsverhalten der amorphen Systeme vom Kohlenstoffanteil, von der chemischen Reinheit sowie der molekularen Struktur des Si(C)N-Netzwerkes abhängen [IWA01].

Die Kristallisationsstarttemperatur beim kohlenstofffreien binären PHPS-System liegt also bei einer Auslagerung unter Stickstoff um ca. 300 °C unter der des ternären ABSE-Systems. Dies ist darin begründet, dass die Keimbildung sowie das anschließende Kornwachstum durch das Vorliegen eines zusätzlichen Atoms (Kohlenstoff) verzögert werden.

Das Kristallisationsverhalten der Precursorpulver nach einer thermischen Auslagerung an Luft bis 1400 °C wurde mittels röntgendiffraktometrischer Messungen analysiert. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse der Messungen für verschiedene PHPS-Pyrolysate dargestellt.

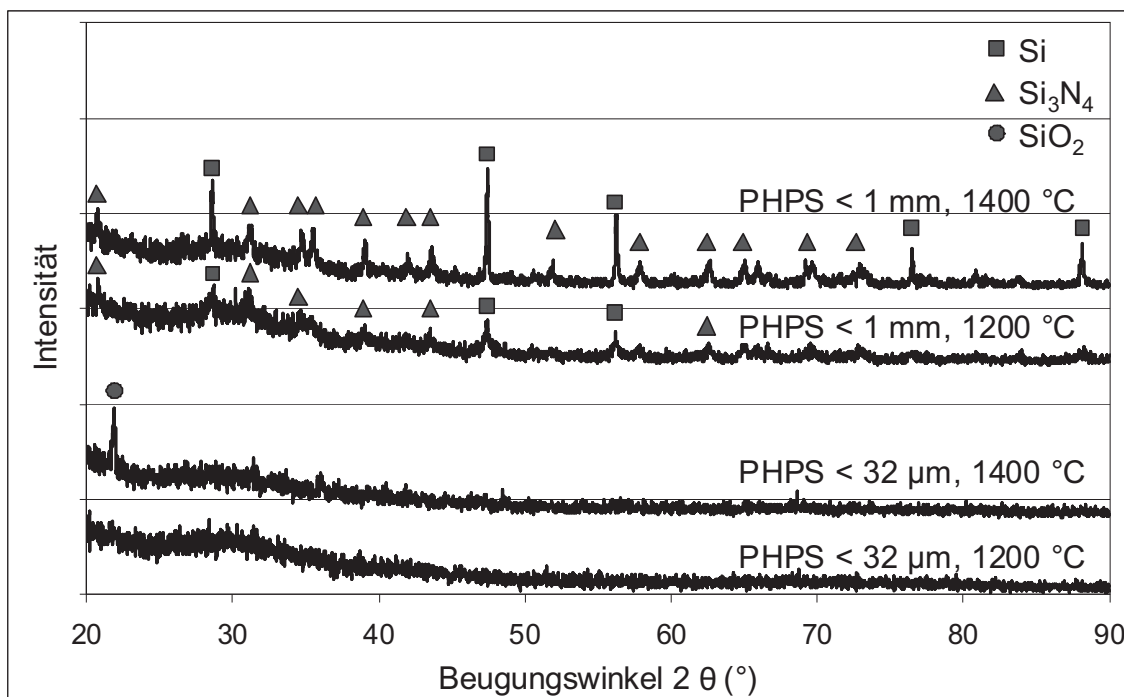


Abb. 4.6: Röntgenographische Analyse der groben und feinen PHPS-Pulver nach Pyrolyse an Luft bei 1200 und 1400 °C

Beim groben Pulver bilden sich – analog zur Pyrolyse unter Stickstoff – nach einer Auslagerungstemperatur von über 1200 °C kristallines Si, α -Si₃N₄ sowie geringe Mengen an

β - Si_3N_4 . Das sehr feine Pulver ist im Gegensatz dazu bis 1400 °C weitgehend röntgenamorph. Hier deuten die Signale im Diffraktogramm nach einer Auslagerung bei 1400 °C lediglich auf die Bildung von Cristobalit hin.

Das ABSE-System ist – unabhängig von der Partikelgröße – bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C an Luft röntgenamorph. Diese Ergebnisse werden von Traßl bestätigt, der zeigen konnte, dass sogar bis zu einer Temperatur von 1600 °C keine kristallinen Phasen auftreten [TRA02c].

In Tabelle 4.2 sind die kristallinen Phasen der unterschiedlich pyrolysierten Precursorpulver zusammengefasst.

Tab. 4.2: Kristalline Phasen der Precursorpyrolysate nach unterschiedlichen thermischen Auslagerungsbedingungen

Precursor	Auslagerung	Kristalline Phasen	Literatur
ABSE	1400 °C, 1 h, N ₂	röntgenamorph	[TRA02c]
ABSE	1500 °C, 3 h, N ₂	α - Si_3N_4	[TRA02c]
ABSE	1600 °C, 3 h, N ₂	β -SiC	[TRA02c]
ABSE < 1 mm	1400 °C, 1 h, Luft	röntgenamorph	eigene Messungen
ABSE < 32 μm	1400 °C, 1 h, Luft	röntgenamorph	eigene Messungen
ABSE	1600 °C, 3 h, Luft	röntgenamorph	[TRA02c]
PHPS	1200 °C, 1 h, N ₂	Si, α - Si_3N_4 , (β - Si_3N_4)	[IWA01]
PHPS	1400 °C, 1 h, N ₂	Si, α - Si_3N_4 , (β - Si_3N_4)	[IWA01]
PHPS < 1 mm	1200 °C, 1 h, Luft	Si, α - Si_3N_4 , (β - Si_3N_4)	eigene Messungen
PHPS < 1 mm	1400 °C, 1 h, Luft	Si, α - Si_3N_4 , (β - Si_3N_4)	eigene Messungen
PHPS < 32 μm	1200 °C, 1 h, Luft	röntgenamorph	eigene Messungen
PHPS < 32 μm	1400 °C, 1 h, Luft	(SiO ₂)	eigene Messungen

Wie die Ergebnisse zeigen, nimmt durch den Einbau von Sauerstoff bei einer Pyrolyse an Luft im Gegensatz zur Pyrolyse unter Stickstoff die Kristallisationstemperatur der Pyrolysate (Ausnahme: grobes PHPS-Pulver) zu. Der Erhalt der amorphen Phase kann auf zwei Ursachen beruhen.

Delverdier et al. [DEL94] und Chollon [CHO00], welche das Pyrolyse- bzw. Oxidationsverhalten von Fasern im System SiCNO untersuchten, fanden heraus, dass mit einer

Zunahme der Menge an Heteroatomen (Kohlenstoff und Sauerstoff) die Kristallisation verzögert wird. Dies ist in der Ausbildung von binären ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC_2N_2 oder SiC_3N) und ternären (SiC_2NO , SiCN_2O oder SiCNO_2) Siliziumumgebungen begründet, welche den Aufbau von SiN_4 - bzw. SiC_4 -Einheiten auf atomarer Ebene verzögern.

Der weitere Grund stellt die Ausbildung einer dichten und gut haftenden Oxidschicht auf der Oberfläche der Pulver dar. Dies konnte anhand von REM- und EDX-Untersuchungen an verschiedenen Precursorpyrolysaten nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.7). Eine solche Oxidschicht führt beim ABSE dazu, dass der bei der Zersetzung freiwerdende Stickstoff (siehe Gl. 12 und 13) nicht entweichen kann. Dadurch kommt es zu einem erhöhten Stickstoffpartialdruck im Probeninneren. Dieser Effekt tritt vor allem beim groben Pulver bzw. bei Bulkmaterialien auf, da dort aufgrund der längeren Diffusionswege die Stickstoffdiffusion zusätzlich erschwert wird. Folglich verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht der Zersetzungsreaktion in Richtung der Edukte (SiCN , C , Si_3N_4) und stabilisiert den amorphen Zustand bei hohen Temperaturen.

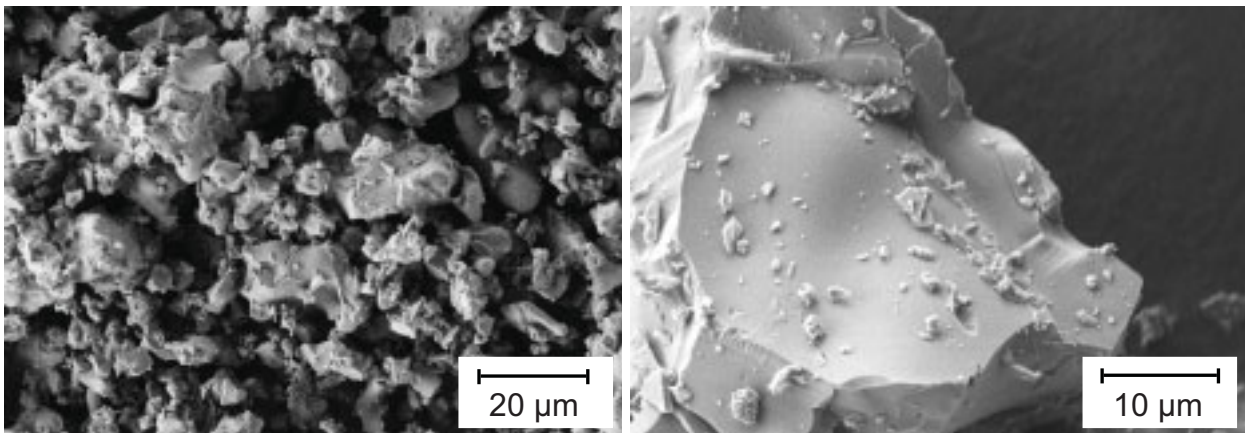


Abb. 4.7: REM-Aufnahmen der feinen Precursorpulver nach der Pyrolyse an Luft bei 1400 °C für 1 h; links PHPS, rechts ABSE

Die röntgendiffraktometrischen Messungen korrelieren insgesamt sehr gut mit den Ergebnissen der TG-Messungen sowie den Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der Precursorpulver. Das Umwandlungs- und Kristallisationsverhalten der präkeramischen Polymere ist vor allem vom Precursorsystem, der spezifischen Oberfläche der Ausgangsmaterialien, der Pyrolysetemperatur sowie der Pyrolyseatmosphäre abhängig. Die thermische Behandlung an Luft führt zu einem deutlichen Einbau von Sauerstoff, wobei eine vollständige Oxidation nur bei dem sehr feinen ABSE-Pulver auf-

tritt. Die Bildung einer gut haftenden und weitgehend dichten Oxidschicht ist dabei die Ursache der hohen thermischen Stabilität sowie der guten Oxidationsbeständigkeit der Systeme. Aufgrund des freien Si-Anteils beim PHPS-Polymer ergibt sich durch die zusätzliche Bildung von SiO_2 eine bessere Passivierungswirkung als beim ABSE.

4.2 Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Precursorschichten

Nachdem in Kapitel 4.1 das Umwandlungsverhalten der Precursoren in Pulverform diskutiert wurde, soll im Folgenden das Pyrolyse- und Vernetzungsverhalten der Precursorschichten vorwiegend auf Edelstahlsubstraten behandelt werden. Dadurch können der Einfluss der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials sowie mögliche Wechselwirkungen zwischen Schicht und Substrat bestimmt werden. Das Umwandlungsverhalten wurde mit Hilfe spektroskopischer und analytischer Methoden untersucht.

4.2.1 ATR-IR spektroskopische Untersuchungen

Die Pyrolyse der ABSE- und PHPS-basierten Schichten unter Stickstoff und Luft wurde mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie charakterisiert. Diese Methode ermöglicht es, funktionelle Gruppen zu detektieren, welche durch die Änderung ihres Dipolmomentes angeregt werden. Die Zuordnung der Signale in den IR-Transmissionsspektren erfolgte nach verschiedenen Literaturangaben, welche in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Es muss jedoch beachtet werden, dass unterhalb einer Wellenzahl von 1500 cm^{-1} – dem so genannten Fingerprint-Bereich – eine eindeutige Zuordnung der funktionellen Gruppen durch die Vielzahl der Banden nur bedingt möglich ist.

Neben den in der Tabelle gezeigten Signalen tritt noch bei einigen Spektren eine Bande bei 2360 cm^{-1} für atmosphärisches CO_2 auf.

Die charakteristischen ATR-IR-Spektren der beiden Schichten nach unterschiedlichen Auslagerungsbedingungen sind in den Abbildungen 4.8 bis 4.11 gezeigt. Aus allen Darstellungen geht hervor, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur die Intensität der Absorptionsbanden und somit die Anzahl der funktionellen Gruppen abnehmen, was den Übergang der Polymere in die amorphen Keramiksysteeme kennzeichnet.

Die Absorptionsbanden der unter Stickstoff ausgelagerten PHPS-Schichten sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Tab. 4.3: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden in den Transmissionsspektren zu den charakteristischen Schwingungsbanden der funktionellen Gruppen [BAH93a, BAU05, HES95, MOC93, NYQ97, TRA02c]

Wellenzahl (1/cm)	Schwingungsbande, Schwingungsart	Wellenzahl (1/cm)	Schwingungsbande, Schwingungsart
3400, 3380	N-H, Valenz	1170, 1167	N-H, Deformation
2963, 2950	C(sp ³)-H, Valenz	1200-1000	Si-O-Si, Valenz
2905, 2870	C(sp ³)-H, Valenz	1020-820	Si-N-Si, Si-C-Si
2160, 2090	Si-H, Valenz	989	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si
1390-1370	-CH ₃ , Deformation	912	Si-H, Deformation
1266, 1250	Si-CH ₃ , Deformation	800-790	Si-O-Si, Valenz

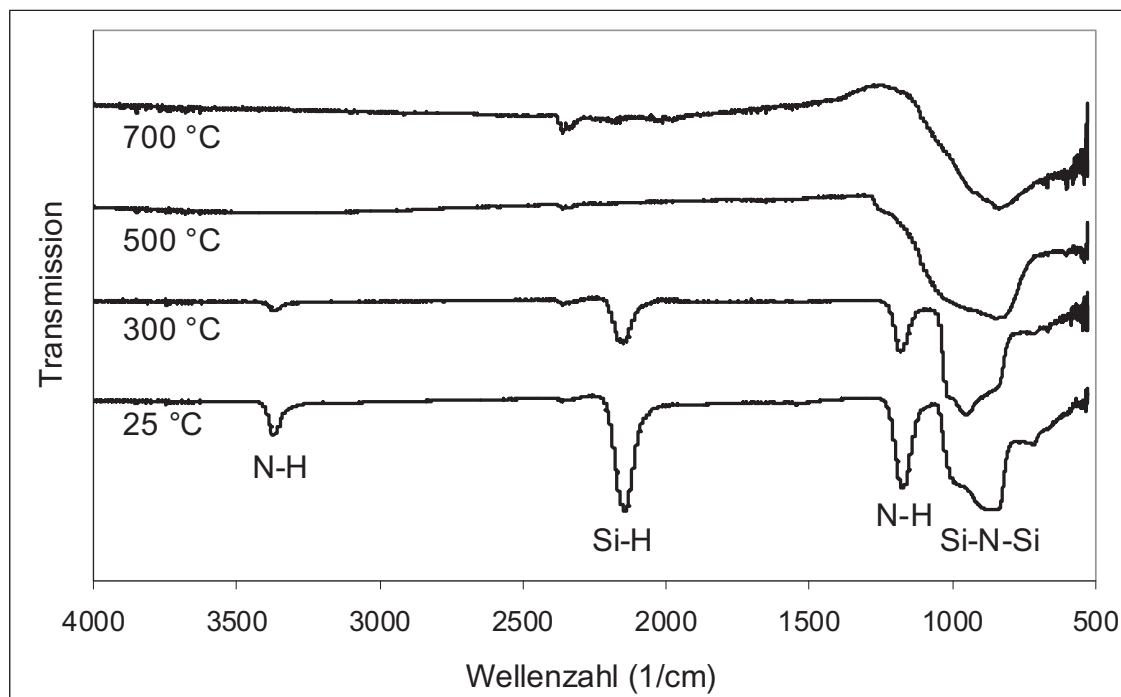


Abb. 4.8: ATR-IR-Transmissionsspektren der PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer thermischen Behandlung in Stickstoff bis 700 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit)

Das Spektrum der PHPS-basierten Schicht bei Raumtemperatur zeigt die charakteristischen Banden der N-H- (3380 und 1170 cm⁻¹) sowie die Si-H-Bindungen (2160 cm⁻¹) des unvernetzten Precursors. Weiterhin ist eine breite Absorptionsbande zwischen

1000 und 820 cm^{-1} vorhanden, was auf die Si-N-Si-Gruppen hinweist. Nach einer thermischen Auslagerung bei 300 °C sind noch alle Signale in leicht abgeschwächter Form vorhanden. Somit ist die Vernetzung der Schichten über die Dehydrokopplungsreaktion (siehe Kap. 4.1.1) noch nicht abgeschlossen.

Ab einer Pyrolysetemperatur von 500 °C treten die charakteristischen Absorptionsbanden der Si-H- und N-H-Gruppen nicht mehr auf. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den TG-MS-Messungen, welche die Abspaltung von Wasserstoff bis zu einer Temperatur von ca. 500 °C belegen. Lediglich zwischen 1100 und 820 cm^{-1} liegt eine breite Absorptionsbande vor. Diese ist typisch für die amorphe Si-N-Keramik (1020 bis 820 cm^{-1}). Die leichte Verschiebung der Bande hin zu höheren Wellenzahlen deutet auf den Einbau von Sauerstoff durch Verunreinigungen und die Ausbildung von Si-O-Si-Gruppen hin.

Die charakteristischen Absorptionsbanden der PHPS-basierten Schichten nach einer thermischen Behandlung an Luft bis 700 °C sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

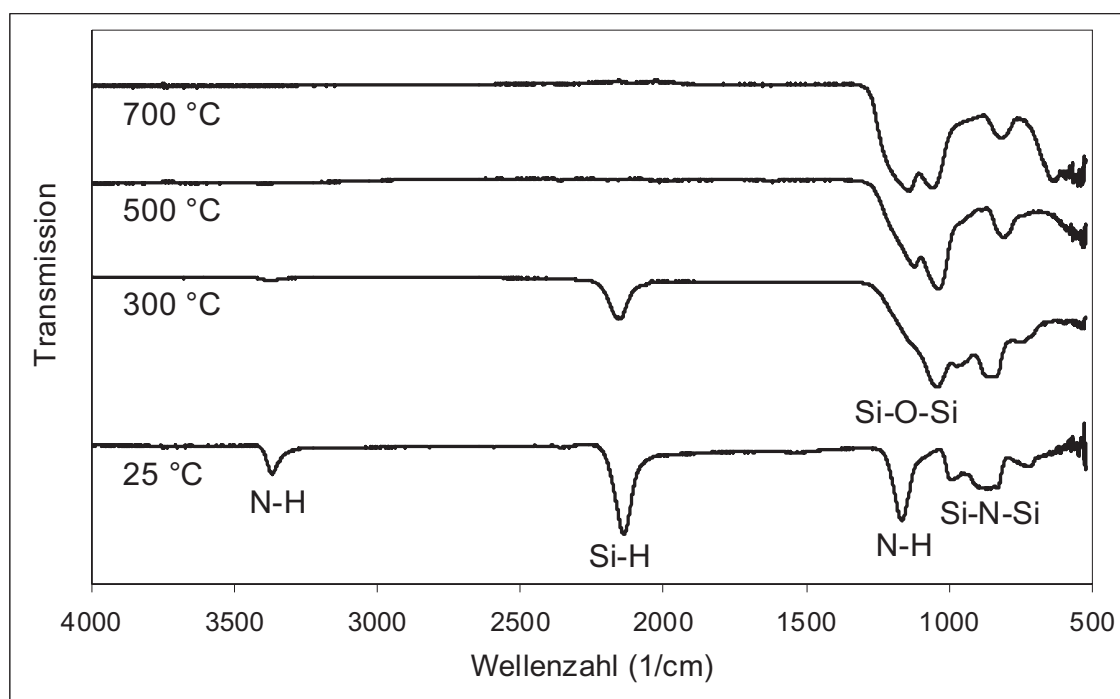


Abb. 4.9: ATR-IR-Transmissionsspektren der PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer thermischen Behandlung an Luft bis 700 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit)

Nach einer einstündigen Auslagerung bei Raumtemperatur lassen sich analog zur Behandlung unter Stickstoff die Si-H-, N-H- und Si-N-Si-Gruppen nachweisen. Diese sind

in abgeschwächter Form ebenfalls noch nach 300 °C erkennbar. Zusätzlich tritt eine breite Absorptionsbande zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} auf, welche auf die Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen durch den Einbau von Sauerstoff hinweist. Die Reduzierung der Signalintensitäten für die Si-H- und die N-H-Gruppen sowie der Nachweis von Si-O-Si-Bindungen bestätigen somit die in den Gleichungen 23 bis 26 dargestellten Vernetzungsreaktionen des PHPS-Precursors mit Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit.

Ähnliche Ergebnisse wurden von Bauer et al. [BAU05] gefunden. Diese zeigten, dass sich PHPS-basierte Schichten im Temperaturbereich bis 150 °C durch Luftfeuchtigkeit (> 80 %) vernetzen lassen, wobei bei den dort gewählten Bedingungen eine vollständige Umwandlung in SiO_x -artige Systeme beobachtet wurde. Das Vorliegen eines basischen Katalysators wie Ammoniak beschleunigt die Vernetzung, welche über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Si-H- und N-H-Gruppen abläuft.

Ab einer Pyrolysetemperatur von 500 °C sind keine charakteristischen Absorptionsbanden von wasserstoffhaltigen funktionellen Gruppen mehr vorhanden. Im Fingerprint-Bereich treten zwei Absorptionsbanden zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} bzw. zwischen 870 und 800 cm^{-1} auf, welche auf die Si-O-Si- bzw. auf die Si-N-Si-Bindungen hinweisen.

Die ATR-IR-Messungen zeigen, dass die Absorptionsspektren der unter Stickstoff ausgelagerten PHPS-Schichten im Vergleich zu den an Luft pyrolysierten Schichten sehr ähnlich sind. Nach einer Auslagerung bei 500 °C sind unabhängig von der Pyrolyseatmosphäre keine funktionellen wasserstoffhaltigen Gruppen detektierbar. Bei einer Pyrolyse an Luft können ab einer Temperatur von 300 °C die Banden der Si-O-Si-Bindungen nachgewiesen werden. Weiterhin deuten die Spektren darauf hin, dass auch nach einer Auslagerung bei Temperaturen über 500 °C an Luft noch Si-N-Si-Bindungen vorhanden sind.

Die Spektren der ABSE-basierten Schichten nach der Pyrolyse unter Stickstoff sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die beiden Spektren nach Auslagerungstemperaturen von 150 bzw. 300 °C zeigen die charakteristischen Banden der N-H-, C-H- und Si- CH_3 -Gruppen. Die Vernetzung der dünnen Schichten über die Transaminierung ist somit auch nach 300 °C noch nicht vollständig abgeschlossen. Nach 500 °C verschwinden die charakteristischen Intensitäten der N-H-Banden, während die Banden der C-H- bzw. Si- CH_3 -Gruppen in abgeschwächter Form weiterhin sichtbar sind. Dies korreliert wiederum sehr gut mit den TG-FTIR-Messungen (siehe Kap. 4.1.1), welche im Temperaturbereich von 300 bis 500 °C hauptsächlich die Abspaltung von Ammoniak belegen.

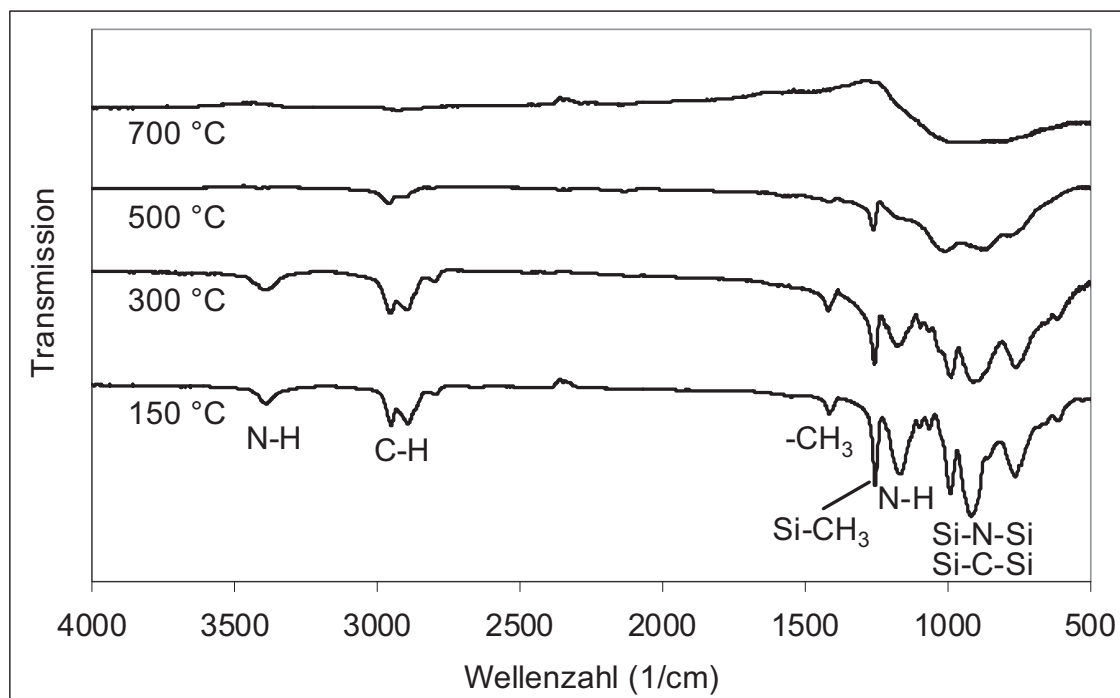


Abb. 4.10: ATR-IR-Transmissionsspektren der ABSE-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer thermischen Behandlung in Stickstoff bis 700 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit)

Durch das Freiwerden von Methan sind nach einer Pyrolysetemperatur von 700 °C ebenfalls die charakteristischen Absorptionsbanden der C-H- sowie die Si-CH₃-Gruppen nicht mehr detektierbar. Im Fingerprintbereich findet sich eine breite Bande zwischen 1100 und 800 cm⁻¹, welche typisch für das amorphe SiCN-Netzwerk ist. Die Verbreiterung der Absorptionsbande in Richtung höherer Wellenzahlen weist, wie bei den PHPS-Schichten, zusätzlich auf Si-O-Si-Gruppen hin.

Diese Verbreiterung wurde von Traßl [TRA02c] und Hacker [HAC05], welche das Umwandlungsverhalten von ABSE-Pulvern nach einer thermischen Behandlung unter Stickstoff mittels FTIR untersuchten, nicht beobachtet. Ansonsten stimmen die Resultate der IR-Messungen an den ABSE-Schichten weitgehend mit den Ergebnissen von Traßl und Hacker überein.

Abbildung 4.11 zeigt die charakteristischen Spektren der ABSE-Schichten nach einer thermischen Behandlung an Luft. Analog zur Auslagerung unter Stickstoff sind nach der Behandlung bei 150 °C die charakteristischen Banden der N-H-, C-H- und Si-CH₃-Gruppen vorhanden. Nach 300 °C sind die N-H-Funktionen bereits weitgehend verschwunden. Im Wellenzahlenbereich von 1200 bis 1000 cm⁻¹ und bei ca. 800 cm⁻¹ treten zusätzlich die Banden für die Si-O-Si-Gruppen auf. Somit ist die Substitution der NH-Gruppen unter Abspaltung von NH₃ nach Gleichung 29 die dominierende Vernet-

zungsreaktion. C-haltige Gruppen (vor allem Si-CH₃) sind bis zu einer Temperatur von 500 °C nachweisbar. Dies korreliert mit den Elementaranalyseergebnissen an dem feinen ABSE-Pulver nach einer Auslagerung bei 500 °C. Der Kohlenstoffanteil des Pulvers liegt hier noch bei 24 Gew.-%. Ab einer Pyrolysetemperatur von 700 °C sind keine charakteristischen Banden von wasserstoffhaltigen funktionellen Gruppen mehr erkennbar. Im Wellenzahlbereich zwischen 1200 und 1000 cm⁻¹ und bei ca. 800 cm⁻¹ tragen lediglich die Si-O-Si-Schwingungen zur Absorption bei.

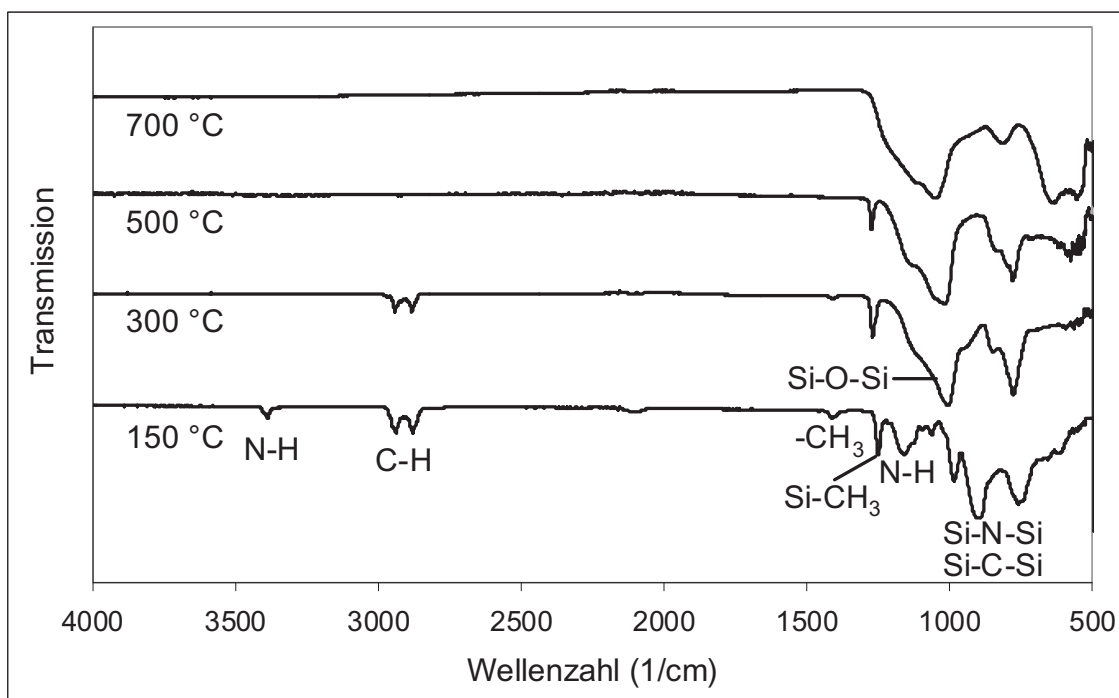


Abb. 4.11: ATR-IR-Transmissionsspektren der ABSE-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer thermischen Behandlung an Luft bis 700 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit)

Wie die Untersuchungen an den Precursorschichten zeigen, können die Vernetzungs- und Pyrolysereaktionen anhand der ATR-IR-Spektren gut nachgewiesen werden. Das Umwandlungsverhalten der dünnen Schichten unter Stickstoff stimmt weitgehend mit dem der Precursorpulver überein. Bei der thermischen Behandlung unter Luft können die charakteristischen Banden der Si-O-Si-Gruppen ab einer Auslagerungstemperatur von 300 °C nachgewiesen werden. Insgesamt wird durch eine thermische Behandlung an Luft die Umwandlung zu geringeren Temperaturen hin verschoben. Dies ist darin begründet, dass sich die Vernetzungs- und Pyrolysereaktionen bei einer thermischen Behandlung an Luft im Vergleich zu einer Pyrolyse unter Inertbedingungen deutlich voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 4.1.2).

4.2.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Precursorschichten wurde mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) und SNMS-Messungen bestimmt. Als Substrat kam der Edelstahl 1.4016 zur Anwendung, welcher sich aufgrund seiner geringen Rauheit ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$) sehr gut für die Messungen eignet. Über das Tauchbeschichten wurden auf dem Stahl ca. $1 \mu\text{m}$ dicke ABSE- und PHPS-basierte Schichten appliziert.

An den polymerartigen Schichten sind aufgrund des Fehlens von Kalibrierproben quantitative Messungen schwierig. Es werden daher im Folgenden lediglich die Tiefenprofile der bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff bzw. Luft pyrolysierten Schichten diskutiert. Diese sind in den Abbildungen 4.12 bis 4.15 aufgetragen.

Da im Temperaturbereich zwischen 800 und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikanten Massenänderungen stattfinden (siehe Kap. 4.1.1), können die chemischen Zusammensetzungen der Schichten mit denen der bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysierten Pulverproben verglichen werden (siehe Kap. 4.1.2).

Nach der Pyrolyse unter Stickstoff (siehe Abb. 4.12 und 4.13) bestehen die Schichten hauptsächlich aus Si, C und N (ABSE) bzw. Si und N (PHPS).

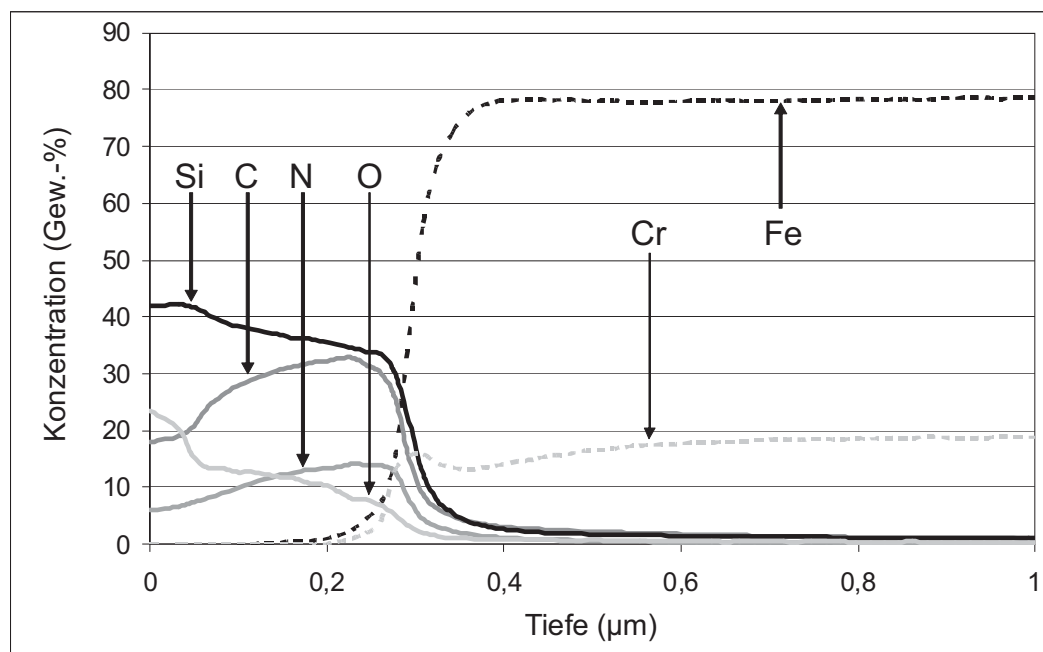


Abb. 4.12: GDOES-Tiefenprofil einer ABSE-basierten Schicht auf dem Edelstahl 1.4016 nach einer Pyrolyse unter Stickstoff bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 K/min, 1 h Haltezeit) [GUE09]

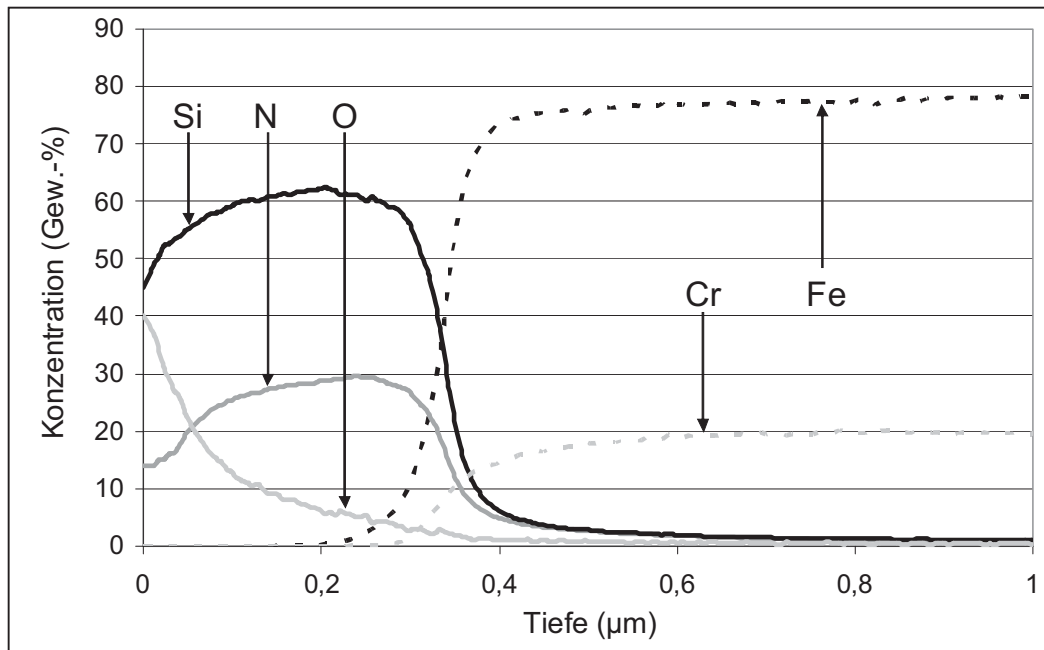


Abb. 4.13: GDOES-Tiefenprofil einer PHPS-basierten Schicht auf dem Edelstahl 1.4016 nach einer Pyrolyse unter Stickstoff bei 800 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit) [GUE09]

Im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung der Precursorpulver ist besonders an der Oberfläche der Schichten eine höhere Sauerstoffkonzentration zu erkennen, welche in Richtung des Substrates abnimmt. Der erhöhte Sauerstoffgehalt ist in der Herstellung der Schichten begründet. Zum einen kann es beim Einschleusen der beschichteten Proben in den Rohrofen zu einem kurzen Kontakt mit Luft kommen. Zum anderen enthält die Pyrolyseatmosphäre geringe Mengen an Sauerstoff (< 50 vpm).

Diese Resultate bezüglich des Einbaus von Sauerstoff stimmen sowohl mit den Ergebnissen der ATR-IR-Messungen als auch mit den Arbeiten von Colombo et al. und Mucalo et al. überein [COL94, MUC94a, MUC94b]. Diese Autoren beschreiben ebenfalls eine starke Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes in polysilazan- bzw. polycarbosilanbasierten Schichten von der Pyrolyseatmosphäre. Demnach reichen Sauerstoffverunreinigungen des Pyrolysegases im Promillebereich aus, um die ca. 1 µm dicken Schichten vollständig zu oxidieren, während bei der Herstellung kompakter Bauteile aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche dieser Effekt nicht beobachtet wird. Somit ist die Herstellung sauerstofffreier Schichten mit sehr hohen Anforderungen an die Reinheit und Sauberkeit der verwendeten Apparaturen und Arbeitsgase verbunden. Der gesamte Herstellungsprozess muss bei einem sehr geringen Sauerstoffgehalt unter Inertbedingungen stattfinden.

Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die chemischen Tiefenprofile der precursorbasierten Schichten nach einer Auslagerung bei 800 °C an Luft.

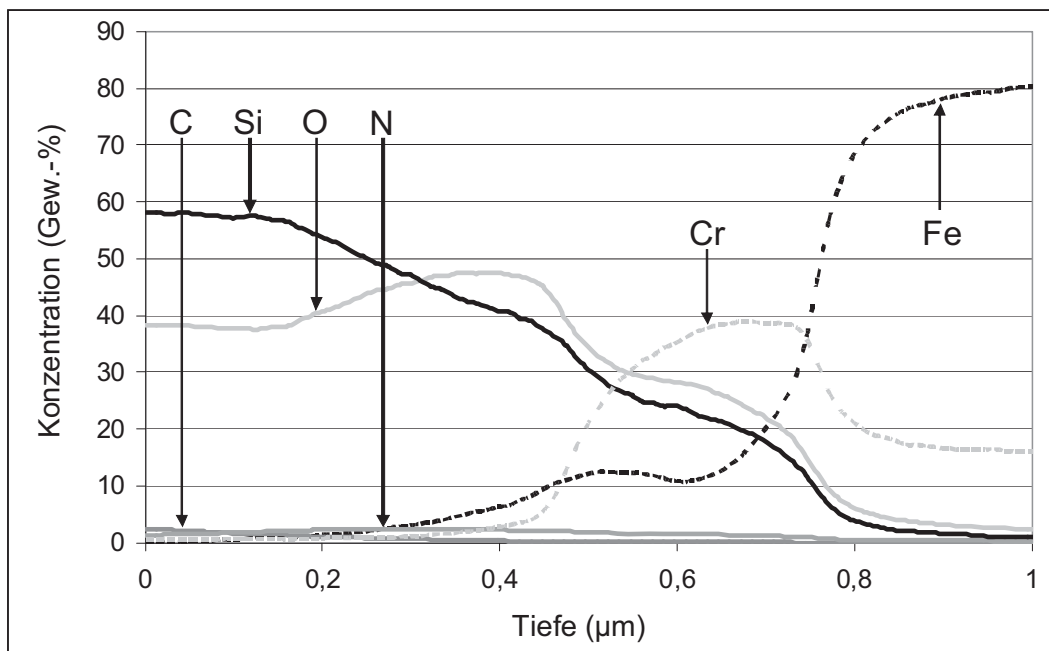


Abb. 4.14: GDOES-Tiefenprofil einer ABSE-basierten Schicht auf dem Edelstahl 1.4016 nach einer Pyrolyse an Luft bei 800 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit) [GUE09]

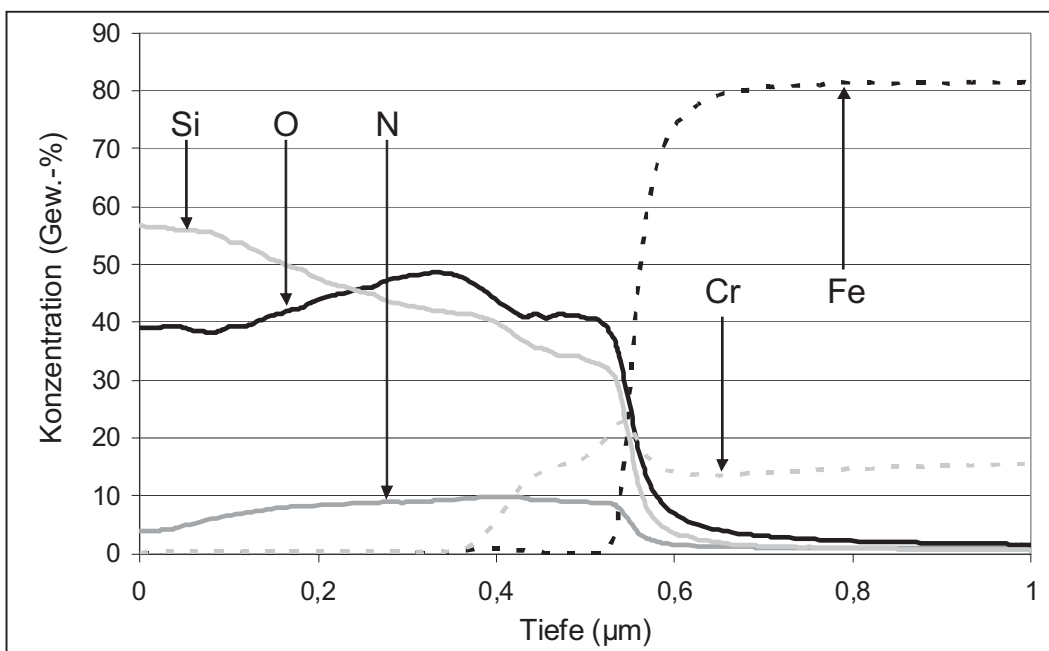


Abb. 4.15: GDOES-Tiefenprofil einer PHPS-basierten Schicht auf dem Edelstahl 1.4016 nach einer Pyrolyse an Luft bei 800 °C (3 K/min, 1 h Haltezeit) [GUE09]

Es ist ein deutlicher Einbau von Sauerstoff in die Schichten zu erkennen, was zu SiO_x - bzw. SiO(N) -artigen Keramiken führt. Während in den ABSE-basierten Schichten der C- und N-Anteil vernachlässigbar klein ist, liegt die N-Konzentration in den PHPS-basierten Schichten zwischen 5 und 10 %.

Im Vergleich zu den unter Stickstoff ausgelagerten Schichten ist die Schwindung der unter Luft pyrolysierten Proben deutlich geringer (siehe Kap. 4.2.3). Weiterhin kann an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat die Diffusion von Chrom in Richtung der Oberfläche beobachtet werden.

Die Ergebnisse der GDOES-Messungen stimmen somit sehr gut mit den Resultaten der chemischen Analyse an den feinen Precursorpulvern überein. Eine Pyrolyse an Luft bei Temperaturen über 800 °C führt sowohl beim feinen ABSE-Pulver als auch bei den dünnen Schichten zu einem Material, das in etwa eine chemische Zusammensetzung von SiO_2 besitzt. Bei den PHPS-basierten Pulvern bzw. Schichten kommt es jedoch unter den gewählten Pyrolysebedingungen nicht zu einer vollständigen Oxidation. Die Messungen bestätigen zudem, dass sich bei einer Auslagerung an Luft eine dichte und dünne Oxidschicht ausbildet. Dabei ist die passivierende Wirkung aufgrund des freien Si-Anteils beim PHPS-System besser als beim ABSE.

4.2.3 Schwindungsverhalten

Mit der Umwandlung der Polymere in keramikartige Systeme sind ein Massenverlust sowie ein deutlicher Dichteanstieg verbunden. Die daraus resultierende Schwindung führt zu einer Reduktion der Schichtdicke und stellt den Hauptnachteil der Precursorroute dar.

Die Volumenschwindung der Precursoren ABSE und PHPS wurde zum einen aus den Dichte- [KUB04, SCH98, WEI02] und Massenänderungen (siehe Kap. 4.1.1) der Systeme nach Gleichung 17 berechnet. In Abbildung 4.16 ist die Volumenschwindung der beiden Precursoren als Funktion der Pyrolysetemperatur und -atmosphäre dargestellt.

Die charakteristischen Verläufe bestätigen das in Kapitel 4.1.1 diskutierte Pyrolyseverhalten der beiden Precursoren. Die Vernetzung der Polymere bis 200 °C (PHPS) bzw. 300 °C (ABSE) führt aufgrund des Dichteanstiegs der Systeme zu einer Volumenschwindung von ca. 15 %. Im Temperaturbereich zwischen 200 bis 700 °C (PHPS) bzw. 300 und 800 °C (ABSE) treten die stärksten Schwindungsprozesse durch die Zersetzung der Polymere auf. Aus der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Umwandlung beim PHPS bei geringeren Temperaturen stattfindet als beim ABSE.

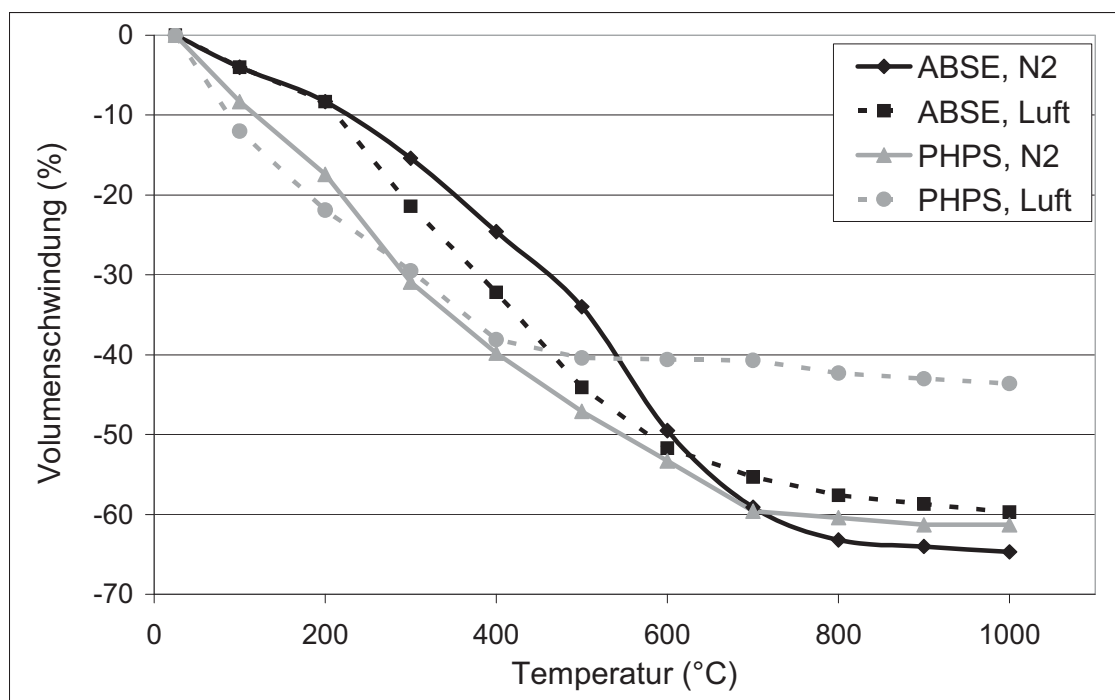


Abb. 4.16: Volumenschwindung der Precursoren ABSE und PHPS als Funktion der Pyrolysetemperatur und der Pyrolyseatmosphäre (nach Gleichung 17 berechnet)

Während bei Temperaturen über 800 °C keine Massenänderungen mehr auftreten (siehe Kap. 4.1.1), ist die Volumenänderung bei höheren Temperaturen noch nicht beendet. Dies ist in strukturellen Umordnungsprozessen begründet, die eine weitere Kompaktierung der Keramiken zur Folge haben. Nach einer thermischen Auslagerung bei 1000 °C unter N₂ liegt die Volumenschwindung der Systeme bei über 60 %. Dies entspricht einer linearen Schwindung von ca. 27 %. Weibelzahl [WEI02] und Kokott-Wenderoth [KOK09], welche die lineare Schwindung von monolithischen Bauteilen bzw. Fasern im System SiCN untersuchten, kamen zu ähnlichen Ergebnissen.

Eine Pyrolyse unter Luft führt im Vergleich zur Auslagerung unter Stickstoff bei beiden Systemen zu einer Reduzierung der Schwindung. Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert kommt es bei einer Auslagerung an Luft zu einem starken Einbau von Sauerstoff, was eine Massenzunahme und somit eine Verringerung der Schwindung zur Folge hat. Weiterhin ist beim PHPS die Schwindung geringer als beim ABSE. Die Ursache liegt darin, dass beim ABSE-Precursor der freie, fein verteilte Kohlenstoff an Luft zu CO₂ oxidiert, während beim PHPS ausgehend vom freien Si zusätzlich SiO₂ gebildet wird. So ist nach einer Pyrolyse an Luft bei Temperaturen über 700 °C die Volumenschwindung beim PHPS-System um ca. 15 Prozentpunkte geringer als beim ABSE (siehe Abbildung 4.16).

Das Schwindungsverhalten der Precursorschichten wurde zum anderen nach Gleichung 16 durch die Messung der Schichtdicke vor und nach der jeweiligen thermischen Auslagerung bestimmt. Als Substratwerkstoff kam Glas bzw. Quarzglas zur Anwendung, da es – im Gegensatz zu den Edelstahlsubstraten – nicht zu Wechselwirkungen zwischen den Precursorschichten und den Glassubstraten kommt. Somit kann der Einfluss des Substratwerkstoffes auf das Schwindungsverhalten der Schichten vernachlässigt werden.

Die Änderung der Schichtdicke entspricht dabei der Volumenschwindung, da aufgrund der Fixierung der Schicht auf dem Substrat ein Schrumpfen in der Schichtebene nicht möglich ist. Die Messungen wurden an riss- und porenfreien Schichten durchgeführt, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Schichtfehler ausschließen zu können. Die Riss- und Porenfreiheit der Schichten konnte vorher mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden.

In Abbildung 4.17 ist die experimentell bestimmte Volumenschwindung der Precursorschichten als Funktion der Auslagerungstemperatur und -atmosphäre gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber ist die Standardabweichung nicht mit aufgetragen. Diese liegt bei 5 bis 10 % und ist in Messfehlern bzw. Schichtdickenschwankungen begründet.

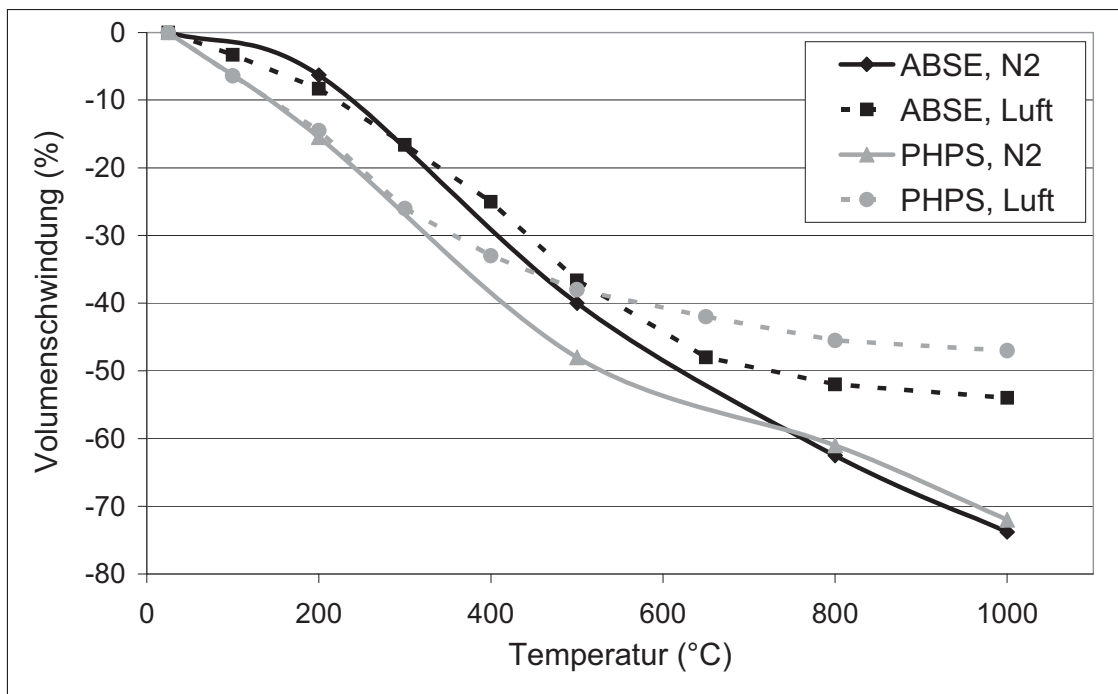


Abb. 4.17: Volumenschwindung der Precursorschichten ABSE und PHPS als Funktion der Pyrolysetemperatur und der Pyrolyseatmosphäre; thermische Auslagerung jeweils mit 1 h Haltezeit und 5 K/min Heiz-, Abkühlrate (durch Messung der Schichtdickenänderung nach Gl. 16 bestimmt)

Die experimentell bestimmte Volumenschwindung der Schichten stimmt sehr gut mit dem in Abbildung 4.16 aufgetragenen berechneten Schrumpfungsverhalten der Precursoren überein. Es ist wiederum die raschere Umwandlung der PHPS-basierten Schichten im Vergleich zu den ABSE-basierten Schichten zu erkennen. Weiterhin hat eine Auslagerung an Luft für beide Systeme eine geringere Volumenschwindung zur Folge. Motz und Ziegler [MOT98] sowie Colombo et al. [COL97] untersuchten das Schrumpfungsverhalten von Titan- und Zirkonium-modifizierten Polysilanzschichten bzw. Polycarbosilanzschichten auf Si-Wafern. In den Arbeiten wurden ähnliche Schwindungsverläufe sowie leicht unterschiedliche Schwindungswerte (bis 40 % [MOT98] bzw. bis 80 % [COL97]) festgestellt. Die teilweise abweichenden Ergebnisse können sowohl in den unterschiedlichen Substrat- und Precursormaterialien als auch in den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke begründet sein.

Aus Abbildung 4.17 geht weiterhin hervor, dass die Schwindung der ABSE- und PHPS-basierten Schichten nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff sehr groß ist. Dies deutet darauf hin, dass bei Temperaturen über ca. 900 °C eine Sublimation gasförmiger Produkte stattfindet. Zu diesem Ergebnis kommen auch Cross et al., welche die Pyrolyse von Polysilanzschichten unter Stickstoff und Ammoniak untersuchten [CRO06b]. Zum einen ist das Abdampfen von SiO möglich. Die Untersuchungen der elementaren Zusammensetzungen der Schichten (siehe Kap. 4.2.2) belegen, dass nach einer Pyrolyse unter Stickstoff Sauerstoff durch Verunreinigungen in die Oberfläche eingebaut wird. Der relativ niedrige Sauerstoffpartialdruck im Pyrolysegas (< 50 vpm) führt dabei nicht zu einer vollständigen Oxidation zu SiO₂. Das sich bildende Siliziummonoxid hat jedoch – im Gegensatz zu SiO₂ – bei diesen Temperaturen einen relativ hohen Dampfdruck [KLE96], sodass es zur Sublimation von SiO kommen kann. Zum anderen ist bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine aktive Oxidation der Si(C)N-Systeme möglich. Es bilden sich mit SiO, N₂ und CO ausschließlich gasförmige Oxidationsprodukte, sodass damit ein rascher Massenverlust verbunden ist [KOL04].

Insgesamt korreliert das Schwindungsverhalten der ABSE- und PHPS-Precursoren sehr gut mit dem bereits diskutierten Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der Systeme. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass das aus den Dichte- und Massenänderungen berechnete Schwindungsverhalten der beiden Precursoren der experimentell bestimmten Volumenschwindung der Schichten auf Glassubstraten sehr ähnlich ist. Dies deutet auf die Ausbildung von dichten und fehlerfreien Precursorschichten hin. Nach einer Pyrolyse bei 1000 °C liegt die Volumenschwindung bei Werten zwischen 45 und 75 %.

Dabei weist das PHPS-System aufgrund seines Si-Überschusses eine geringere Schrumpfung als das ABSE-System auf. Weiterhin führt eine Auslagerung an Luft im Vergleich zur Pyrolyse unter Stickstoff zu einer Reduzierung der Schwindung. Das Schwindungsverhalten stellt somit eine Summation der Verdichtungs- und Umordnungsvorgänge im Material sowie der während der Pyrolyse auftretenden Massenänderung dar.

Das Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten der beiden Systeme ABSE und PHPS, das in den vorherigen Kapiteln an Precursorpulvern und -schichten untersucht wurde, lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Umwandlung ist vor allem vom Precursorsystem, der Pyrolyseatmosphäre, der Pyrolysetemperatur sowie der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials abhängig. Für die Umwandlung des rein anorganischen PHPS-Systems in eine Keramik ist eine geringere Temperatur erforderlich als für das organische ABSE-Polycarbosilazan. Die Pyrolyse unter Stickstoff führt zur Ausbildung einer SiCN- bzw. SiN-Keramik, wobei beim ABSE ein freier C-Anteil und beim PHPS ein Si-Überschuss vorhanden ist.

Um sauerstofffreie keramische Schichten zu erreichen, müssen alle Herstellungsschritte von der Beschichtung bis zur Pyrolyse unter sehr sauberen Inertbedingungen stattfinden. So reichen beispielsweise bereits geringe Sauerstoff- und Feuchtigkeitsverunreinigungen im Pyrolysegas aus, um die precursorbasierten Schichten vollständig zu oxidieren. Dieser hohe apparative Aufwand ist für die Herstellung kompakter, sauerstofffreier Keramikbauteile aufgrund ihrer deutlich geringeren spezifischen Oberfläche nicht nötig. Bei einer Pyrolyse an Luft wird die Umwandlung zu geringeren Temperaturen hin verschoben. Es kommt bei beiden Precursoren zur Oxidation der Systeme und der Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen, wobei eine starke Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der Ausgangsmaterialien vorliegt. Prinzipiell gilt, dass mit zunehmender spezifischer Oberfläche mehr Sauerstoff in das Material eingebaut wird.

Aufgrund der grundlegend unterschiedlichen Precursorsysteme unterscheiden sich die beiden präkeramischen Polymere deutlich in ihrem Umwandlungsverhalten. So führt eine Pyrolyse an Luft bei Temperaturen über 800 °C sowohl beim feinen ABSE-Pulver (< 32 µm) als auch bei den resultierenden dünnen ABSE-Schichten zu einem Material, das in etwa eine elementare Zusammensetzung von SiO₂ besitzt. Bei den PHPS-basierten Pulvern und Schichten tritt jedoch unter diesen Pyrolysebedingungen keine vollständige Oxidation auf. Der Grund liegt darin, dass beim ABSE der freie, fein verteil-

te Kohlenstoff an Luft zu CO_2 oxidiert wird, während beim PHPS ausgehend vom freien Si zusätzlich SiO_2 gebildet wird. Dies hat eine Volumenzunahme und somit eine passivierende Wirkung zur Folge, sodass das darunterliegende Material vor der vollständigen Oxidation geschützt wird.

Auf beiden Precursoren kommt es zur Ausbildung einer dünnen, sehr gut haftenden und dichten Oxidschicht. Diese führt zur hohen thermischen Stabilität der amorphen Materialien und der guten Oxidationsbeständigkeit der Systeme. Dabei ist die Schutzwirkung aufgrund des freien Si-Anteils beim PHPS-System besser als beim ABSE. Eine thermische Behandlung an Luft hat im Vergleich zu einer Pyrolyse unter Inertbedingungen bei beiden Systemen eine höhere keramische Ausbeute zur Folge. Dies führt zu einer Reduzierung der Schwindung. Eine thermische Behandlung an Luft bietet somit folgende Vorteile:

- Für die Herstellung keramischer Schichten sind keine Inertbedingungen nötig, welche oftmals einen kommerziellen Einsatz verhindern.
- Die Umwandlung der Polymere in keramikartige Systeme findet bei geringeren Temperaturen statt, sodass die Substratmaterialien weniger thermisch belastet werden.
- Die keramische Ausbeute kann durch den Einbau von Sauerstoff gesteigert werden, was zu einer Reduzierung der Schwindung führt.
- Es kommt zur Ausbildung einer dünnen und dichten Oxidschicht an der Oberfläche, welche die hohe thermische Stabilität sowie die gute Oxidationsbeständigkeit der Precursorsysteme zur Folge hat. Wegen des freien Si-Anteils ist die passivierende Wirkung beim PHPS besser als beim ABSE.

4.3 Eigenschaften der polymerabgeleiteten Schichten

In diesem Kapitel werden wichtige Eigenschaften der ABSE- und PHPS-basierten Schichten diskutiert. Die Zielstellung der Schichtentwicklung bestand darin, gleichmäßige, dichte, rissfreie, gut haftende und möglichst dicke Schichten zu erreichen, welche hauptsächlich als Schutzschichten auf Edelstahl eingesetzt werden können.

Wichtige Einflussfaktoren auf die resultierenden Schichteigenschaften (wie z. B. Dicke, Qualität oder Barrierewirkung der Schichten) stellen dabei der Substratwerkstoff, dessen Vorbehandlung und Rauheit, die Beschichtungsparameter wie die Ziehgeschwindigkeit, die Precursorstruktur, das verwendete Lösungsmittel, die Viskosität der Be-

schichtungslösung sowie die Pyrolyseparameter wie Heiz- und Abkühlraten, Temperatur oder Atmosphäre dar. Zum besseren Verständnis sowie zur Einordnung der Precursor-schichten erfolgt daher die Darstellung der Eigenschaften in Abhängigkeit von den jeweils wesentlichen Verfahrens- und Pyrolyseparametern. Nur so ist eine Optimierung der Schichten auf gewisse Anforderungen bzw. Anwendungen hin möglich.

Als Substratwerkstoffe wurden deshalb hauptsächlich Edelstähle verwendet. Für grundlegende und vergleichende Untersuchungen zur Dicke und Topographie der Schichten kamen auch Glas- sowie ZrO_2 -Substrate zur Anwendung.

Zunächst werden die Schichtdicke, die Topographie sowie die Haftung der Precursor-schichten diskutiert. Danach erfolgt die Darstellung der Temperaturwechselbeständigkeit der Schichten. Als letztes werden die mechanischen Eigenschaften diskutiert. Hierzu wurden die Universalhärte sowie der E-Modul der Schichten und der Schicht-Stahl-Grenzflächen als Funktion der Pyrolyseparameter untersucht.

4.3.1 Schichtdicke und Topographie

Ausgehend von verdünnten Precursorlösungen in Di-n-butylether bzw. Toluol wurden über das Tauchbeschichtungsverfahren ABSE- und PHPS-basierte Beschichtungen überwiegend auf Edelstähle sowie – zu Vergleichszwecken – auf Glas- und ZrO_2 -Substrate appliziert. Um die Schichtdicke gezielt einstellen zu können, wurde deren Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern analysiert. Dabei stellen die Konzentration bzw. die Viskosität der Beschichtungslösung, deren Dichte sowie die Ziehgeschwindigkeit die wesentlichen Parameter dar [BRI90].

Zur Messung der Schichtdicke kamen das Wirbelstromverfahren, die optische Glimmentladungsspektroskopie sowie die Profilometrie mittels Tastschnittverfahren zur Anwendung. Für die dünnen Schichten ist die Methode der Profilometrie (siehe Kap. 3.5.5) aufgrund ihrer relativ einfachen Handhabbarkeit sowie der hohen Genauigkeit am besten geeignet. Zur Minimierung der Messfehler ist es wichtig, dass das Substrat eine geringe Rauheit aufweist.

Weiterhin muss beim Tauchbeschichten beachtet werden, dass durch das Nachlaufen der Lösung die Schichtdicke zum unteren Ende des Substrates hin leicht zunehmen kann. Eine solche keilförmige Ausbildung der Schichtdicke wird vor allem für Beschichtungslösungen mit einer hohen Dichte und bei schnellen Ziehgeschwindigkeiten beobachtet. Bei den verwendeten dünnflüssigen Systemen war die Schichtdicke im unteren Substratbereich lediglich um max. 20 % höher als im oberen Bereich. Die Bestim-

mung der Schichtdicke erfolgte daher in der Probenmitte. Für die Messungen wurden jeweils 5 Messpunkte aufgenommen und der Mittelwert berechnet. Die Standardabweichungen waren relativ gering und liegen bei maximal 10 %.

In Abbildung 4.18 ist die Dicke der ABSE- und PHPS-basierten Schichten nach einer thermischen Auslagerung bei 500 °C an Luft als Funktion der Ziehgeschwindigkeit sowie der Konzentration der Lösung aufgetragen.

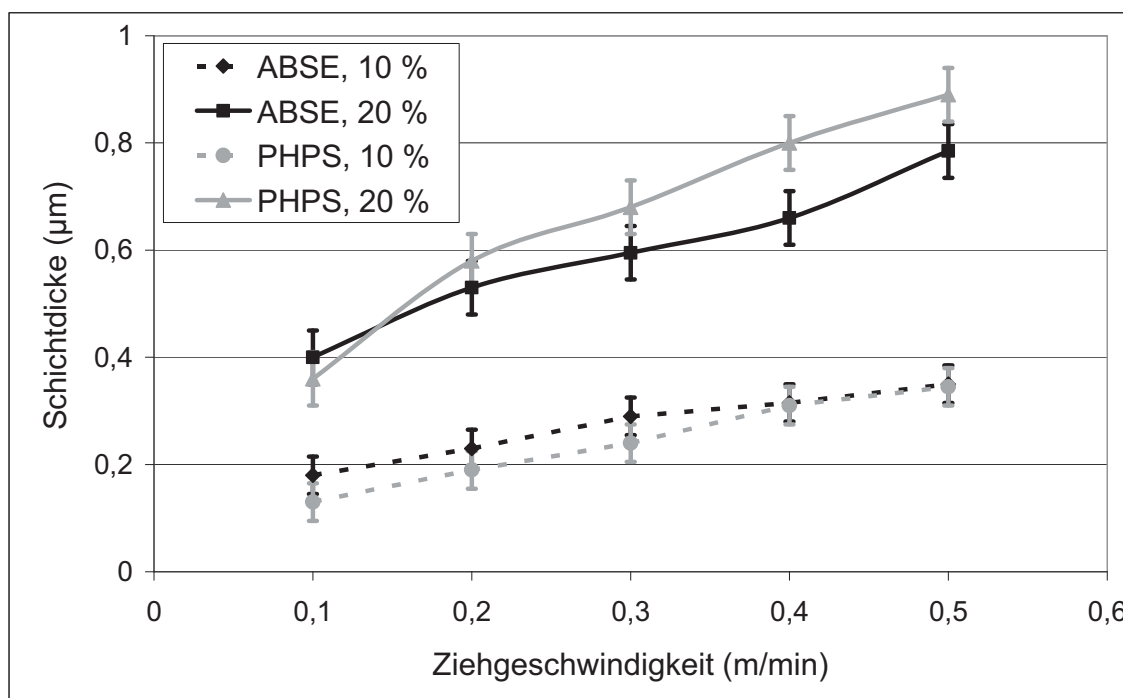


Abb. 4.18: Dicke der Precursorschichten ABSE und PHPS auf Glassubstraten als Funktion der Ziehgeschwindigkeit sowie der Konzentration der Lösung (thermische Auslagerung an Luft, 500 °C, 1 h, 5 K/min)

Es ist zu erkennen, dass ausgehend von den 10 und 20 %igen Lösungen Schichtdicken zwischen 0,15 und 1 µm eingestellt werden können. Für beide Systeme steigt die Schichtdicke mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit und zunehmender Konzentration an. Dies ist darin begründet, dass durch ein rascheres Herausziehen die Lösung nicht schnell genug ablaufen kann und der Precursor nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Substrat fixiert wird. Bei zunehmender Konzentration liegen im gleichen Volumen mehr Precursormoleküle vor, was zu einer Zunahme der Viskosität und somit zu einer Zunahme der Schichtdicke führt. Weiterhin zeigt sich, dass bei gleicher Konzentration der Ausgangslösung die ABSE- und PHPS-basierten Schichten in etwa die gleiche Dicke aufweisen. Somit ist die Schichtdicke – zumindest beim Vorliegen stark verdünnter Beschichtungslösungen – nicht von der Precursorstruktur abhängig.

Ein Einfluss der Schichtdicke vom verwendeten Lösungsmittel wurde ebenfalls nicht festgestellt. Dies ist darin begründet, dass beide untersuchten Lösungsmittel einen relativ hohen Siedepunkt (Toluol: 111 °C, Di-n-butylether: 140-142 °C) sowie ähnliche Dichtewerte (Toluol: 0,86 g/cm³, Di-n-butylether: 0,77 g/cm³) besitzen [SIG09]. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher als Lösungsmittel der weniger gesundheitsschädliche Di-n-butylether verwendet.

Zur Berechnung der Schichtdicke beim Tauchbeschichtungsverfahren existieren unterschiedliche Theorien [LAN42, BRI90, GUG92]. Bei relativ langsamen Ziehgeschwindigkeiten, einer geringen Viskosität der Beschichtungslösung sowie Newton'schem Verhalten der Flüssigkeit wird meist die Theorie von Landau und Levich verwendet.

Zum Nachweis der oben genannten Bedingungen wurden an den 20 %igen ABSE- und PHPS-Precursorlösungen (Lösungsmittel jeweils Di-n-butylether) rheologische Messungen mittels eines Rotationsviskosimeters vom Typ LS40 am Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik der Universität Bayreuth durchgeführt. Für beide Flüssigkeiten ergaben sich ein Newton'sches Verhalten und dynamische Viskositätswerte von 1,52 mPas für die ABSE- bzw. 1,6 mPas für die PHPS-Lösung (siehe Abbildung 4.19). Somit treffen die oben formulierten Annahmen für die verwendeten Beschichtungssysteme zu.

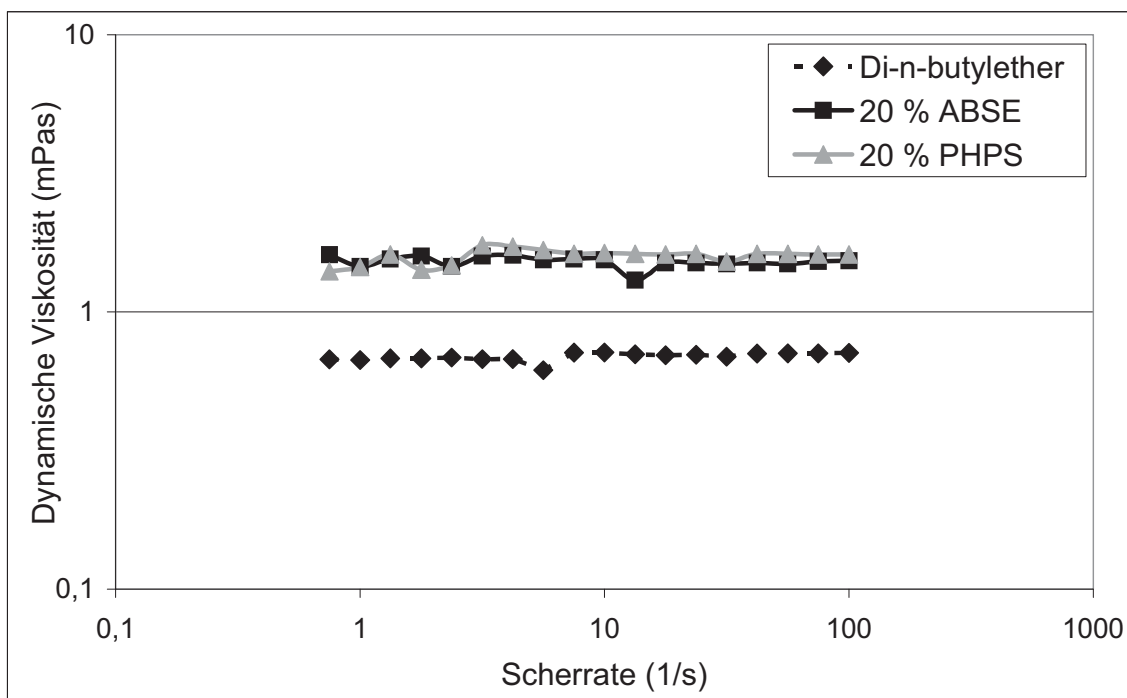


Abb. 4.19: Dynamische Viskosität der 20 %igen ABSE- und PHPS-Lösung sowie des Di-n-butylethers als Funktion der Scherrate

Durch Kenntnis der Dichte ($0,836 \text{ g/cm}_3$) [SCH98, WEI02] sowie der Oberflächenspannung ($16,65 \text{ mN/m}$) [HAN89] der beiden 20 %igen Precursorlösungen kann nach Gleichung 15 die theoretische Schichtdicke nach Landau und Levich berechnet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert die Dicke der nassen Schicht bei Raumtemperatur darstellt. Diese lässt sich jedoch experimentell nur sehr schwierig bestimmen. Um die resultierende Schichtdicke nach einer bestimmten Auslagerungstemperatur zu erhalten, muss Gleichung 15 noch um den Volumenanteil des Precursors in der Flüssigkeit V_P (14,9 % für die 20 gew.-%igen ABSE- und PHPS-Lösungen) sowie der Schwindung der Schicht $\Delta d(T)$ (siehe Kap. 4.2.3) erweitert werden und ergibt sich demnach zu:

$$d(T) = V_P * \Delta d(T) * 0,94(\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (\text{Gl. 31})$$

In Abbildung 4.20 sind die nach Gleichung 31 berechneten sowie die experimentell bestimmten Schichtdicken für die 20 %igen Precursorlösungen nach einer thermischen Auslagerung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft als Funktion der Ziehgeschwindigkeit gegenübergestellt.

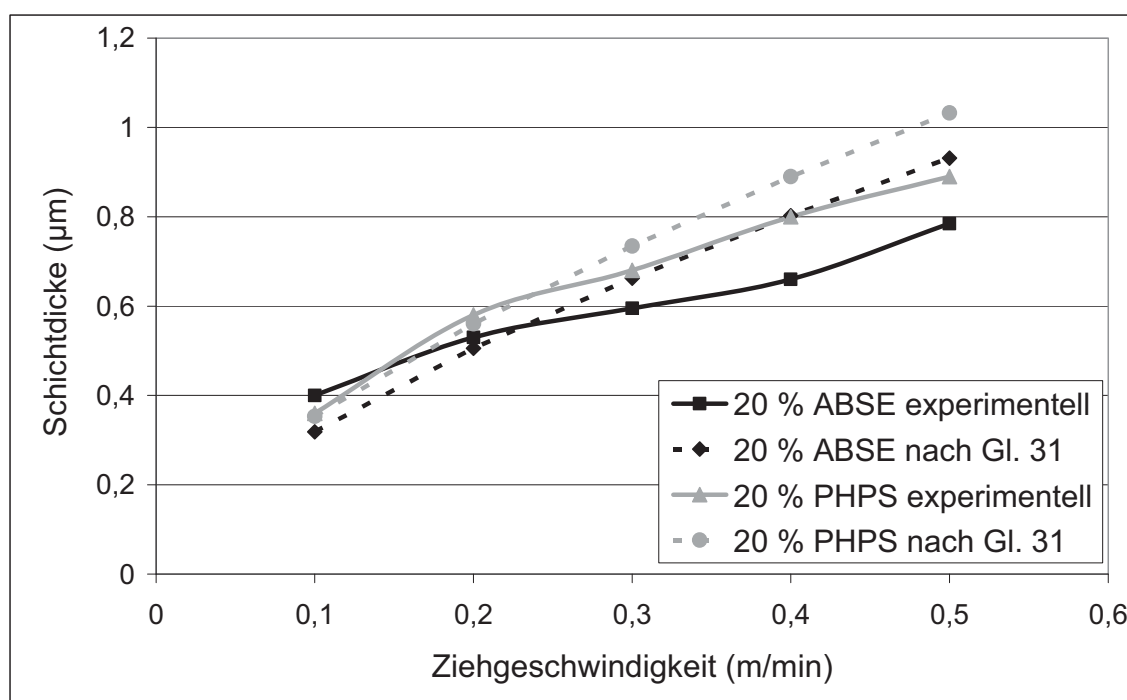


Abb. 4.20: Vergleich der experimentell bestimmten bzw. nach Gl. 31 berechneten Dicke der Precursorschichten ABSE und PHPS auf Glassubstraten als Funktion der Ziehgeschwindigkeit (thermische Auslagerung an Luft, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, 5 K/min)

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Schichtdicken festzustellen. Die Anwendbarkeit der Theorie nach Landau und Levich [LAN42] mit einer Abhängigkeit der Schichtdicke von $U^{2/3}$ kann somit für die in dieser Arbeit verwendeten Precursorsysteme nachgewiesen werden.

Aus mehreren Arbeiten ist bekannt, dass es bei vielen Schichtsystemen eine so genannte kritische Schichtdicke gibt. Dieser charakteristische Wert entspricht der Schichtdicke, bis zu der nach einer einmaligen Applikation rissfreie Schichten möglich sind. Übersteigt die Dicke diesen kritischen Wert, führen Spannungen aufgrund des Pyrolyseverhaltens sowie aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat zu Rissen und Abplatzungen [BIL96, BOR93, TOR08]. Um möglichst dicke und rissfreie Schichten zu erzielen, sind folgende Kriterien wichtig:

- Die Precursorsysteme sollten eine möglichst hohe keramische Ausbeute besitzen, was zu einer Reduzierung der Schwindung und somit zur Verringerung der Spannungen bei der Umwandlung des Polymers in die Keramik führt [KRO00, WYN84]. Eine weitere Reduzierung der Schwindung kann durch das Verwenden von aktiven oder passiven Füllstoffen erreicht werden [GRE95].
- Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat sollten möglichst nahe beieinander liegen [SCH91].
- Das Substrat sollte eine definierte Rauheit aufweisen. Die Vergrößerung des Interface ermöglicht die mechanische Verklammerung zwischen Schicht und Substrat und erschwert die Ausbreitung von Rissen. Es sollten jedoch keine spitzen oder scharfen Oberflächen vorliegen, da diese aufgrund der Kerbwirkung eine Rissbildung initiieren. Weiterhin muss die Rautiefe kleiner als die Schichtdicke sein [MUC94b, VET06].
- Durch die Reduzierung der Heiz- und Abkühlrate kann die kritische Schichtdicke erhöht werden [LOH00].

In Tabelle 4.4 sind die mittels Rasterelektronenmikroskopie gemessenen kritischen Schichtdicken der ABSE- und PHPS-basierten Precursorschichten im Vergleich zu untersuchten Sol-Gel-basierten Schichtsystemen dargestellt.

Tab. 4.4: Kritische Schichtdicken unterschiedlicher Precursor- und Sol-Gel-Systeme (TEOS: Tetraethylorthosilikat, ABO: Aluminiumbutoxid, TEOT: Tetraethylorthotitanat, ZBO: Zirkoniumbutoxid)

System	ABSE	PHPS	TEOS	ABO	TEOT	ZBO
Kritische Dicke (nm) auf Glas (500 °C, 1 h, Luft, 3 K/min)	950	1000	400	100	140	140
Kritische Dicke (nm) auf Stahl 1.4301 (800 °C, 1 h, Luft, 3 K/min)	750	800	-	-	-	-
Kritische Dicke (nm) auf Stahl 1.4301 (800 °C, 1 h, N ₂ , 3 K/min)	400	450	-	-	-	-
Kritische Dicke (nm) auf ZrO ₂ (1200 °C, 1 h, Luft, 3 K/min)	1200	1300	-	-	-	-

Wie aus Tabelle 4.4 ersichtlich ist, liegt die kritische Schichtdicke der Precursorschichten im Bereich von ca. 0,5 bis 1,5 µm und ist vom Precursorsystem, dem Substratwerkstoff sowie den Pyrolyseparametern (Temperatur, Atmosphäre) abhängig.

Der Einfluss des Precursorsystems wird in Abbildung 4.21 gezeigt, wo REM-Aufnahmen der beiden Precursorschichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer Pyrolyse an Luft bei 800 °C dargestellt sind. Während die ABSE-basierten Schichten bei einer Schichtdicke von ca. 800 nm erste Schwindungsrisse aufweisen, sind bei den gleich dicken PHPS-Schichten noch keine Risse zu erkennen.

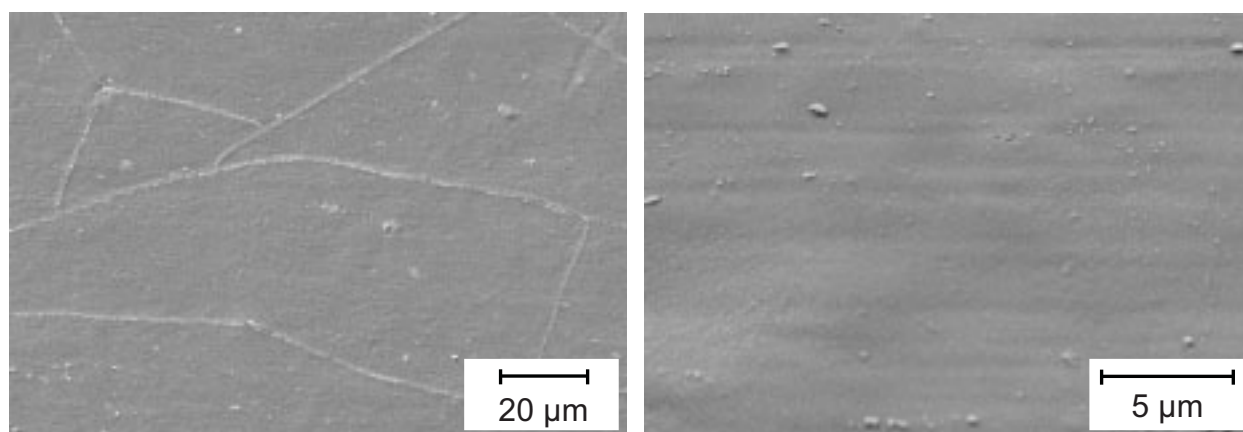


Abb. 4.21: REM-Aufnahmen von ca. 800 nm dicken ABSE- (links) und PHPS-basierten (rechts) Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer Pyrolyse an Luft bei 800 °C (1 h, 3 K/min)

Die kritischen Schichtdicken der untersuchten Sol-Gel-Systeme sind im Vergleich zu den Precursorsystemen deutlich geringer. Dies ist im größeren Organikanteil der Sol-Gel-Systeme begründet, was einen höheren Massenverlust und somit eine höhere Schwindung bei der Umwandlung in die jeweiligen oxidischen Systeme zur Folge hat.

In den Arbeiten von Kroke et al. [KRO00], Loh et al. [LOH00], Sugama et al. [SUG92], Colombo et al. [COL97] und Mucalo et al. [MUC94a, MUC94b] wurden ähnliche kritische Schichtdicken publiziert. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren auf die kritische Schichtdicke ist ein Vergleich mit Literaturwerten jedoch schwierig.

Insgesamt zeigt sich, dass die kritische Dicke der Precursorschichten im Wesentlichen von der großen Volumenschwindung der Precursoren mit Werten bis 75 % bei der Umwandlung der Polymere in keramische Systeme abhängig ist (siehe Kap. 4.2.3).

Auf Basis der Versuchsergebnisse und der oben genannten Kriterien ergeben sich folgende Schlussfolgerungen, um Schichten mit einer möglichst hohen kritischen Schichtdicke zu erzielen:

- Das PHPS-Polysilazan ist aufgrund des freien Si-Anteils und der damit verbundenen geringeren Schwindung besser geeignet als der ABSE-Precursor.
- Zur Reduzierung der Schwindung sollte die Pyrolyse an Luft bei möglichst geringen Temperaturen durchgeführt werden.
- Das Substrat sollte eine gebürstete oder strukturierte Oberfläche mit einer definierten Rauheit aufweisen, wie dies bei den Edelstahl- und ZrO_2 -Substraten der Fall ist (siehe auch nächster Abschnitt).

Als weitere wichtige Eigenschaften wurden die Topographie und Rauheit der precursorbasierten Schichten auf Edelstahl- und ZrO_2 -Substraten mittels AFM- und REM-Messungen untersucht. Es zeigt sich, dass die Rauheit der Substrate durch die Precursorschichten verringert werden kann. In Abbildung 4.22 sind AFM-Aufnahmen des unbeschichteten bzw. des mit dem PHPS-Polysilazan tauchbeschichteten und bei 300 °C an Luft ausgelagerten Stahlsubstrates 1.4301 gezeigt. Anhand der Bilder ist der Einebnungseffekt der relativ rauen, gebürsteten Seite des Stahlsubstrates deutlich sichtbar. Der arithmetische Mittenrauwert R_a beträgt 0,15 μm für das unbeschichtete bzw. 0,015 μm für das beschichtete Stahlblech. Auf der beschichteten Probe ist die Bürstrichtung des Substrates zwar noch zu erkennen, es sind jedoch keine Fehler, Risse oder unbeschichtete Stellen sichtbar.

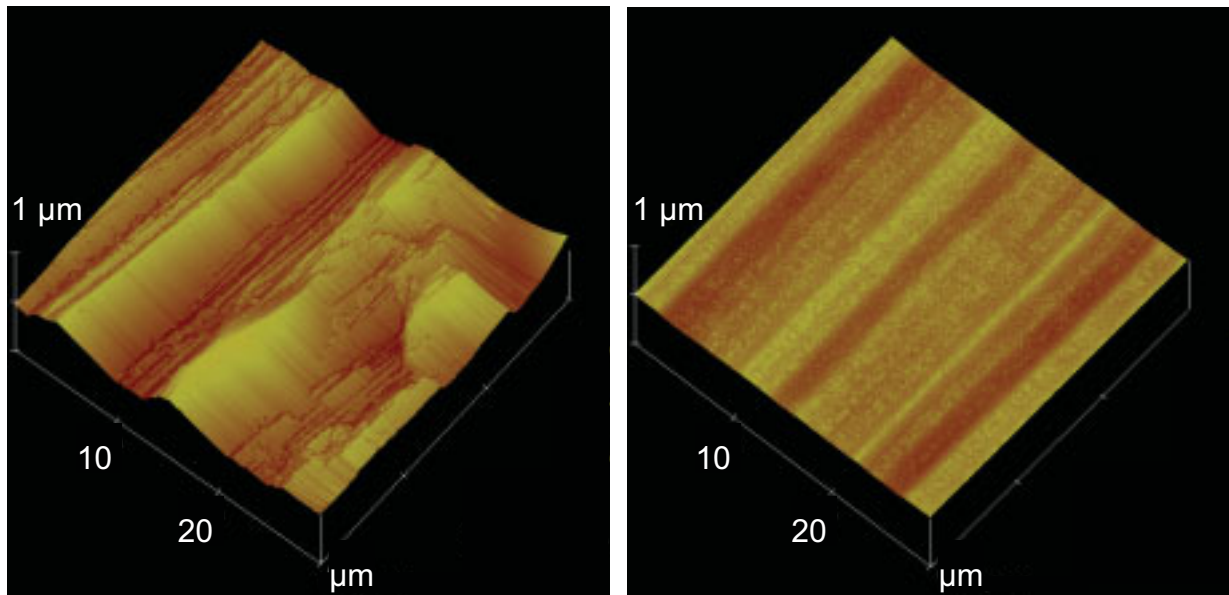


Abb. 4.22: AFM-Aufnahmen der gebürsteten Seite des Edelstahl 1.4301; links unbeschichtet; rechts mit dem PHPS-Polysilazan tauchbeschichtet und bei 300 °C an Luft ausgelagert (1 h, 3 K/min)

Dieser Einebnungseffekt kann auch mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen nachgewiesen werden. In Abbildung 4.23 ist der Schichtübergang einer PHPS-basierten Schicht auf einem ZrO_2 -Substrat nach unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen dargestellt. Hierzu wurden die Bilder am unteren Rand der Probe aufgenommen.

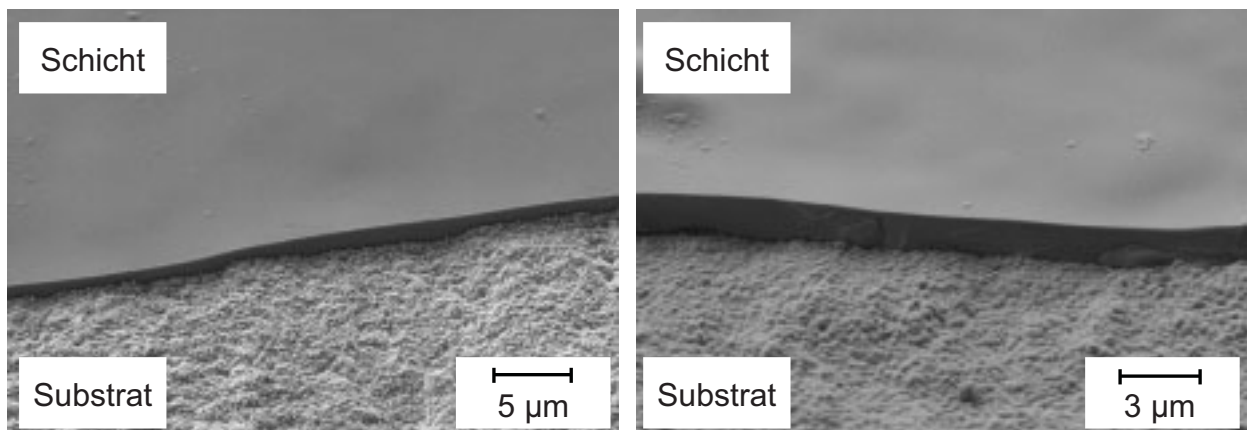


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen von PHPS-basierten Schichten auf dem ZrO_2 -Substrat nach einer Pyrolyse an Luft bei 300 °C (links) bzw. 1200 °C (rechts); (1 h, 3 K/min)

Abbildung 4.24 zeigt die ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf unterschiedlichen Substraten in noch höherer Auflösung.

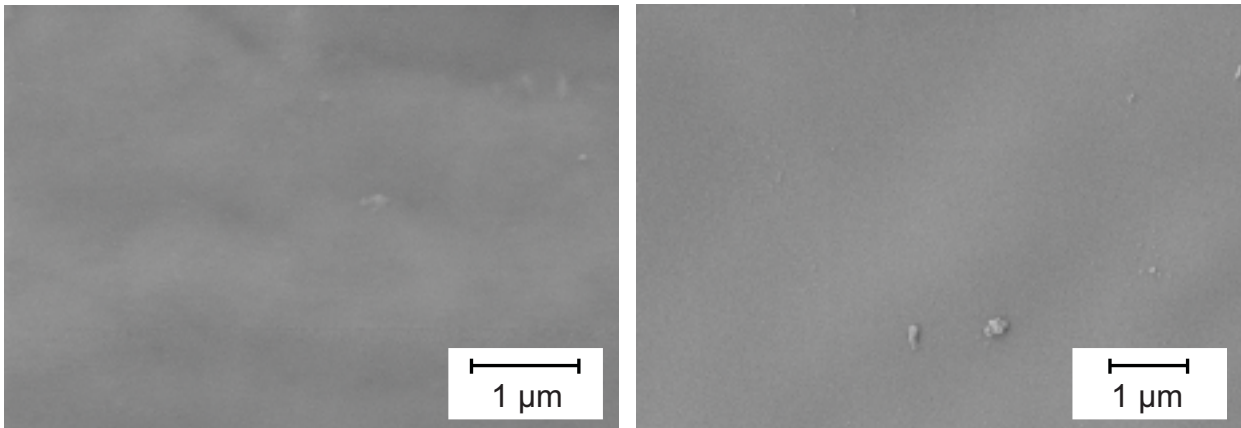


Abb. 4.24: REM-Aufnahmen von polysilazanbasierten Schichten; links: ABSE-Schicht auf dem Edelstahl 1.4301 nach einer Pyrolyse bei 800 °C; rechts: PHPS-Schicht auf dem ZrO_2 -Substrat nach einer Pyrolyse bei 1200 °C (jeweils Luft, 1 h, 3 K/min)

Aus den Aufnahmen geht hervor, dass die ca. 1 µm dicken keramischen Schichten auch nach einer Auslagerungstemperatur von 1200 °C dicht, homogen sowie riss- und fehlerfrei sind. Sie zeichnen sich durch eine amorphe und gleichmäßige Struktur aus und ebenen die Rauheit des jeweiligen Substrates ein.

Dieser Sachverhalt wird auch durch Abbildung 4.25 bestätigt, die zwei REM-Aufnahmen von PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 zeigt. Um eine realitätsgetreue Darstellung der Schichten im Querschliff zu erreichen, wurde hierzu mittels der Focused Ion Beam (FIB) Technik eine trapezförmige Geometrie aus den Proben herausgeschnitten.

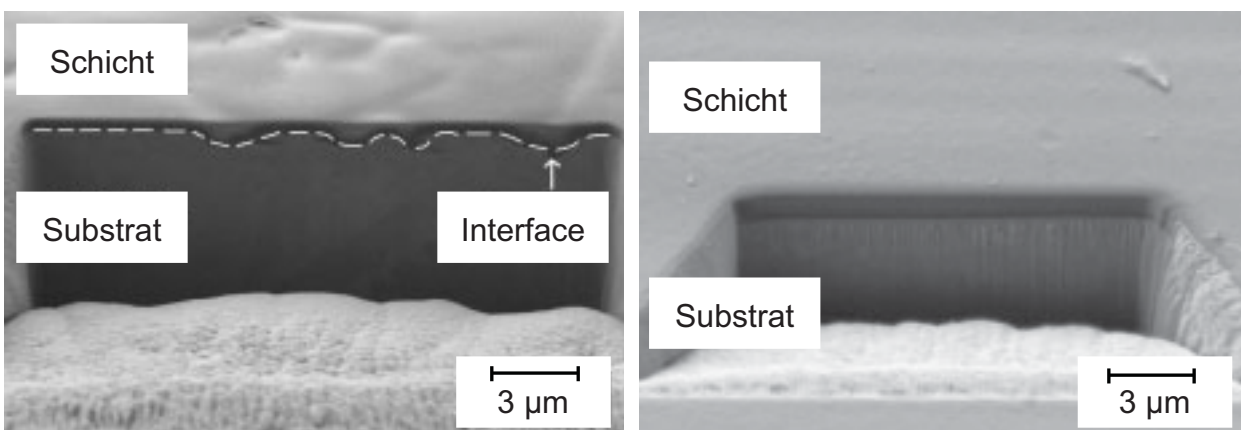


Abb. 4.25: REM-Aufnahmen von PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 (links: gebürstete Seite; rechts: polierte Seite) nach einer Auslagerung an Luft bei 500 °C (1 h, 3 K/min); mittels Focused Ion Beam (FIB) Technik präpariert [GUE09]

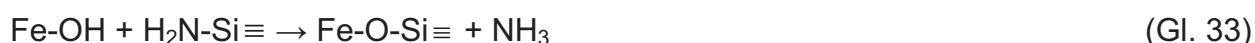
Es ist gut zu erkennen, dass die amorphen, keramikartigen Schichten das Substrat gleichmäßig benetzen und bedecken, und dass auch Unebenheiten bzw. Hinterschneidungen eingeebnet werden. Weiterhin lässt sich mit diesem Verfahren die Schichtdicke sehr genau bestimmen. Die gemessenen Schichtdicken liegen bei 513 nm (links) bzw. 1073 nm (rechts).

4.3.2 Haftfestigkeit der Precursorschichten

Die Haftung bzw. Adhäsion ist eine Systemgröße, welche sowohl die Schicht als auch das Substrat einschließt. Für eine gute Haftung der Beschichtung ist daher die Beschaffenheit der Substratoberfläche sehr wichtig. Verunreinigungen wie Öle, Fette, Staubpartikel oder schlecht haftende Oxide stellen keinen geeigneten Untergrund zur Schichtaufbringung dar und führen daher zu Schichtfehlern, Inhomogenitäten bzw. dem Ablösen der Schicht. Die Fett- und Staubfreiheit der Substrate konnte durch eine Ultraschallreinigung in verschiedenen Flüssigkeiten sowie mit Hilfe von Druckluft erreicht werden. Die Stärke der Haftung wird von den jeweils wirkenden Haftungsmechanismen bestimmt. Dabei kann man grob zwischen physikalischen und chemischen Kräften unterscheiden. Diese sind wiederum von der Substratrauheit sowie der Reaktivität zwischen Substratoberfläche und Beschichtung abhängig.

Die gute Benetzung sowie der Einebnungseffekt der Schichten konnte anhand der Abbildungen 4.22 bis 4.25 gezeigt werden. Somit ist beim Vorliegen rauer Oberflächen eine gute physikalische Anbindung zwischen der Precursorschicht und dem Substrat gewährleistet.

Zudem ist auf den meisten metallischen Substratwerkstoffen eine natürliche Oxidschicht mit OH-Gruppen an der Oberfläche vorhanden [TRO01]. Bei Temperaturen über 200 °C reagieren Polysilazane mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche nach folgenden vereinfachten Reaktionen, wobei in den Gleichungen Stahl als Substratwerkstoff gewählt wurde [BAH93a]:



Daraus kann gefolgert werden, dass es zur Ausbildung einer direkten chemischen Bindung zwischen der Schicht und der oxidischen Substratoberfläche kommt, die zu einer sehr guten Haftung führen sollte.

Die qualitative Untersuchung der Schichthaftung erfolgte an ausgewählten Proben nach dem Gitterschnittverfahren (DIN EN ISO 2409). In den Abbildungen 4.26 und 4.27 sind licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach dem Gitterschnitttest dargestellt.

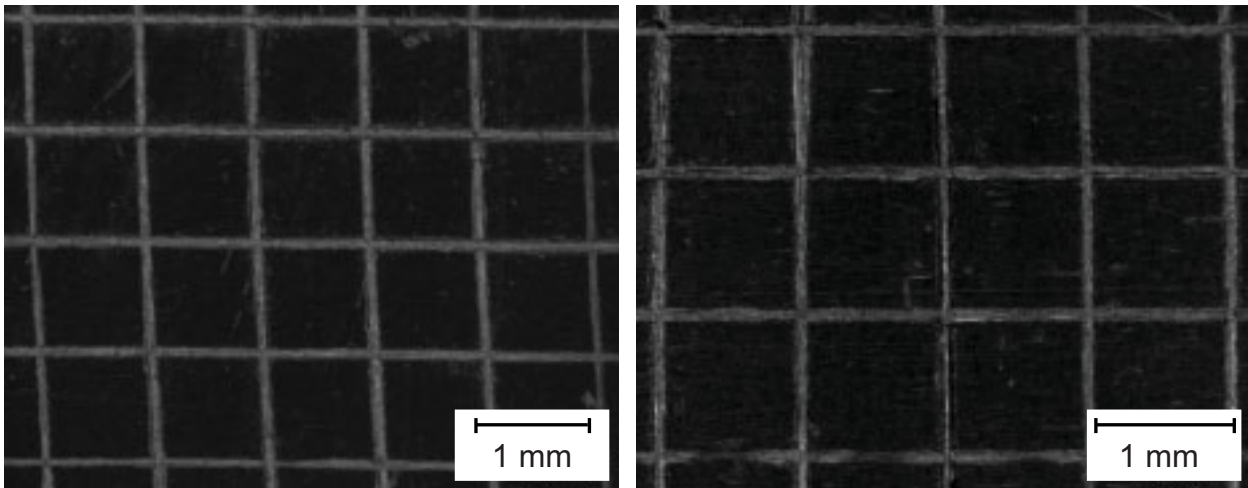


Abb. 4.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Precursorschichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach dem Gitterschnitttest; links: ABSE-Schicht nach einer thermischen Behandlung bei 400 °C; rechts: PHPS-Schicht nach einer Pyrolyse bei 900 °C (jeweils Luft, 1 h, 3 K/min)

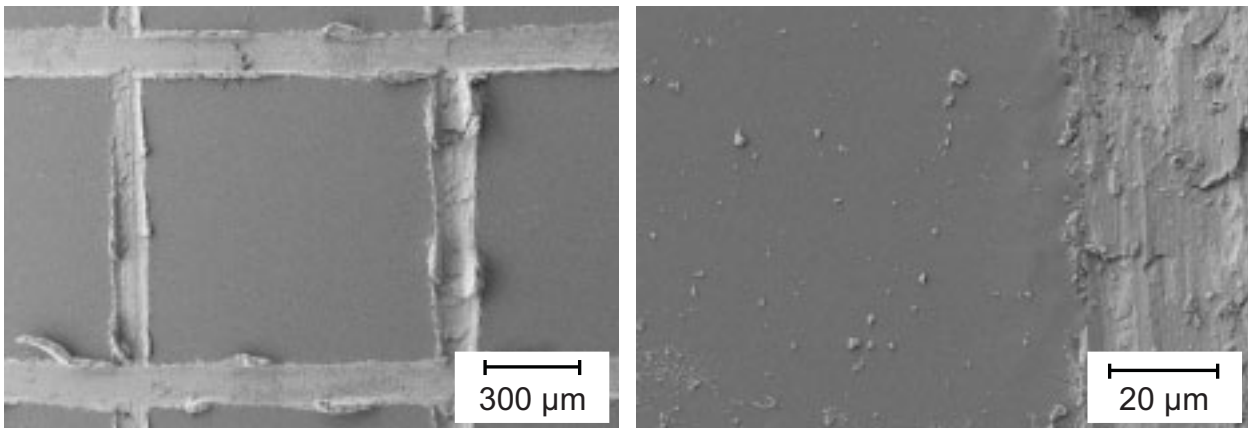


Abb. 4.27: REM-Aufnahmen von ABSE- (links) und PHPS- (rechts) basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach dem Gitterschnitttest (thermische Behandlung jeweils an Luft bei 650 °C, 1 h, 3 K/min)

Es sind in den gezeigten Aufnahmen keine Abplatzungen der Schichten erkennbar. Weiterhin sind die Schnittländer nahezu vollkommen glatt. Weitere Messungen an thermisch unterschiedlich behandelten Schichten belegen zudem, dass sich sowohl die po-

lymeren als auch die keramischen ABSE- und PHPS-Schichten in einem breiten Pyrolysetemperaturbereich von 200 bis 1000 °C an Luft durch eine sehr gute Haftung auf Edelstahl auszeichnen. Schichten bis zu einer Dicke von ca. 1 µm können alle dem Gitterschnittkennwert GT 0 zugeordnet werden, was der besten Haftungskennzahl nach der Gitterschnittmethode entspricht. Somit sind die Haftungsuntersuchungen ebenfalls ein Hinweis auf die oben beschriebene Ausbildung direkter chemischer Bindungen zwischen Schicht und Substrat.

Die sehr gute Haftung der Schichten wird auch in Abbildung 4.28 deutlich. Es werden dort ABSE- und PHPS-beschichtete und bei 800 °C pyrolysierte Edelstahlbleche gezeigt, welche anschließend einmalig umgeformt wurden. Das Biegen der Proben führt nicht zum Reißen bzw. zum Abplatzen der ca. 1 µm dicken Schichten. Somit ist eine Umformbarkeit von beschichteten Bauteilen möglich. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass ab einem kritischen Biegeradius die Schichten überdehnt werden und es folglich zu Rissen und Abplatzungen kommt.

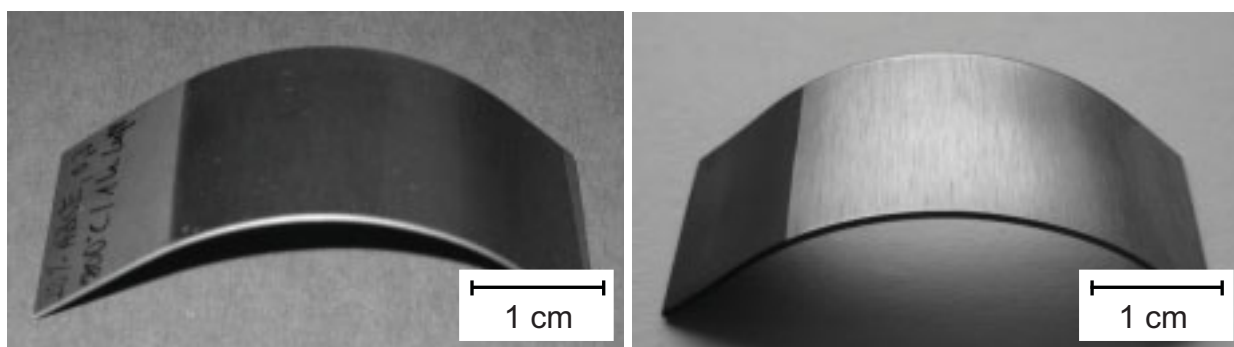


Abb. 4.28: Aufnahmen von ABSE- (links) und PHPS- (rechts) basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4301 (Pyrolyse jeweils an Luft bei 800 °C, 1 h, 3 K/min) nach dem Umformen (linker Bereich jeweils unbeschichtet)

Die gute Haftung der Schichten stellt weiterhin die wichtigste Voraussetzung für die Diffusion von Elementen an der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Edelstahlsubstrat dar. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt, diffundiert nach einer Pyrolyse an Luft bei Temperaturen über 800 °C vor allem Cr aus dem Stahlsubstrat in Richtung der Oberfläche, so dass es zur Ausbildung einer Diffusionszone mit der Zusammensetzung SiOCr an der Grenzfläche kommt (siehe Abbildungen 4.14 und 4.15).

Dies konnte auch durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einem mit PHPS beschichteten und bei 800 °C an Luft ausgelagerten Edelstahlsubstrat bestätigt werden (siehe Abbildung 4.29).

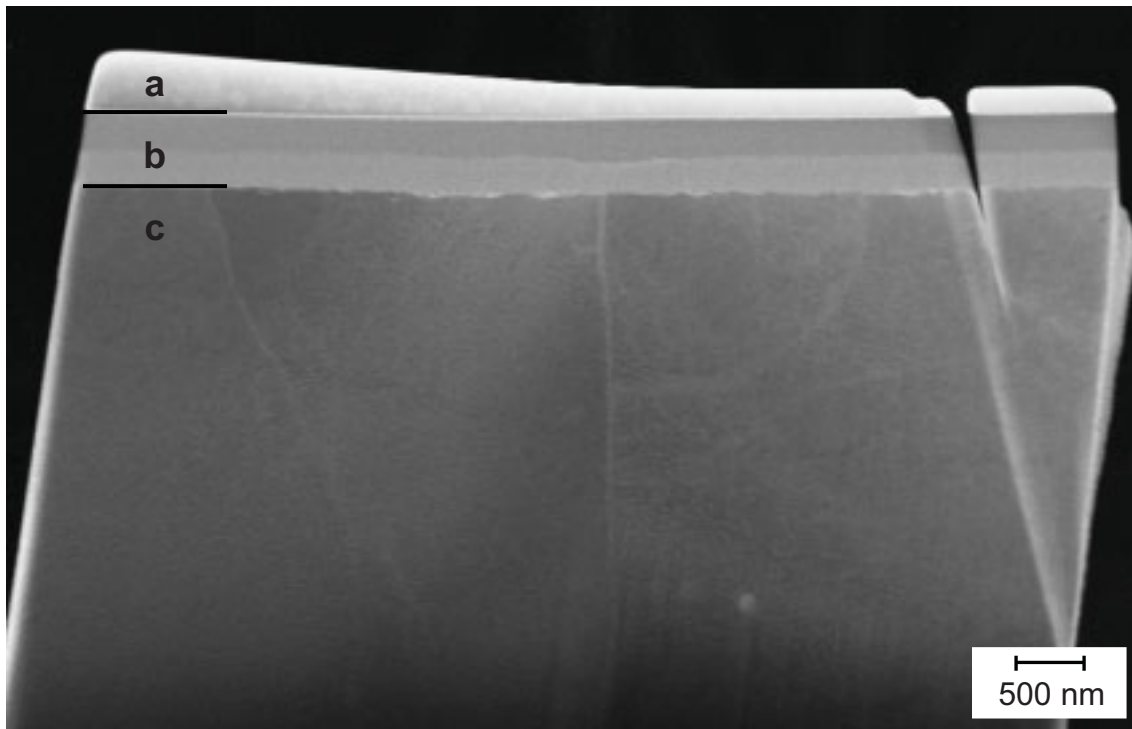


Abb. 4.29: TEM-Dunkelfeldaufnahme einer PHPS-basierten Schicht auf dem Edelstahl 1.4016 im Querschliff (Pyrolyse an Luft bei 800 °C, 1 h, 3 K/min); a: Schutzschicht aus Wolfram für Präparation, b: keramische Schicht mit Diffusionszone (hellerer Bereich), c: Stahlsubstrat [GUE09]

Die PHPS-basierte Schicht setzt sich – wie im Querschliff sichtbar wird – aus zwei unterschiedlichen Phasen zusammen. Der obere, etwas dunklere Bereich entspricht der SiO(N)-Oberflächenschicht. Darunter ist die etwas hellere Diffusionszone zu erkennen, welche zusätzlich Chrom enthält. Der Riss am rechten Seitenrand resultiert aus der Präparation der TEM-Lamelle durch das Focused Ion Beam Verfahren.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich sowohl die polymeren als auch die keramischen Schichten durch eine sehr gute Haftung auf den getesteten Edelstahlsubstraten auszeichnen. Dies beruht zum einen auf der Einebnung der Substrate beim Vorliegen rauer Oberflächen und zum anderen auf der Ausbildung direkter chemischer Bindungen zwischen Schicht und Substrat. Zusätzlich kommt es auf den Edelstahlsubstraten bei Temperaturen über 800 °C zur Ausbildung einer Diffusionsschicht, welche die Haftung zusätzlich verbessert und so die Umformbarkeit beschichteter Bauteile ermöglicht.

4.3.3 Temperaturwechselbeständigkeit der Schichten

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Schichten stellt die Thermoschockbeständigkeit dar. Diese kennzeichnet das Verhalten bei mehrmaligen Temperaturwechseln und erlaubt Aussagen darüber, ob hohe Aufheiz- und Abkühlraten sowie mehrmalige Temperaturzyklen realisierbar sind. Es werden hierbei sehr hohe Anforderungen an die Haftfestigkeit der Schichten gestellt, da unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat zu thermischen Spannungen führen. Keramische Systeme versagen dabei vor allem bei auftretenden Zugspannungen.

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der pyrolysierten Schichten sind von der jeweiligen elementaren Zusammensetzung abhängig und liegen bei Werten von $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Si_3N_4 , ca. $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für SiCN [WEI02] sowie $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für SiO_2 [HER09]. Die Werte sind somit geringer als die Ausdehnungskoeffizienten der meisten verwendeten Substratmaterialien (siehe Tabelle 3.1). Daher resultieren beim Aufheizen der Proben Zugspannungen in den Schichten, welche bei Überschreiten eines kritischen Spannungswertes zu Rissen und Abplatzungen der Schichten führen.

Während die kritische Schichtdicke (siehe Kap. 4.3.1) im Wesentlichen durch die erste thermische Auslagerung der Schichten und die damit verbundene Umwandlung der Precursoren in die jeweiligen Keramiken bestimmt wird, kennzeichnet die Temperaturwechselbeständigkeit das Verhalten bei den anschließenden thermischen Beanspruchungen.

Für die Thermoschockuntersuchungen wurden ABSE- und PHPS-beschichtete Edelstahlbleche an Luft mehrmals mit einer Heizrate von 20 K/min bis zu Temperaturen von maximal 1000 °C aufgeheizt und anschließend in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Dies entspricht einer Abkühlrate von ca. 1000 K/s. Die Versuche wurden bis zu fünf Mal wiederholt.

Abbildungen 4.30 und 4.31 zeigen ein Digitalbild sowie REM-Aufnahmen von ABSE- und PHPS-beschichteten Edelstahlproben nach unterschiedlichen Thermoschockversuchen.

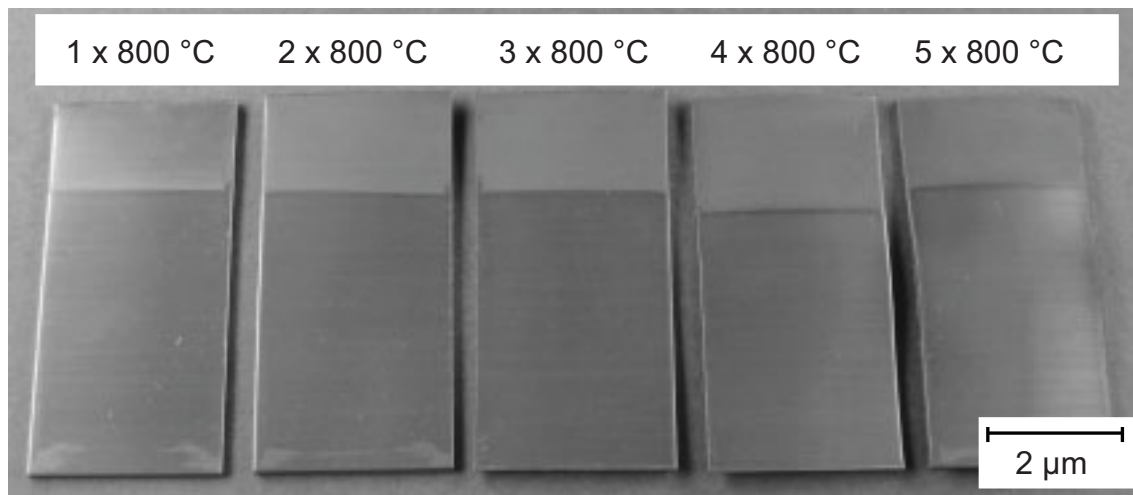


Abb. 4.30: Digitalbild von ABSE-beschichteten 1.4301 Edelstahlproben nach wiederholten Thermoschockuntersuchungen bei 800 °C an Luft (oberer Bereich jeweils unbeschichtet)

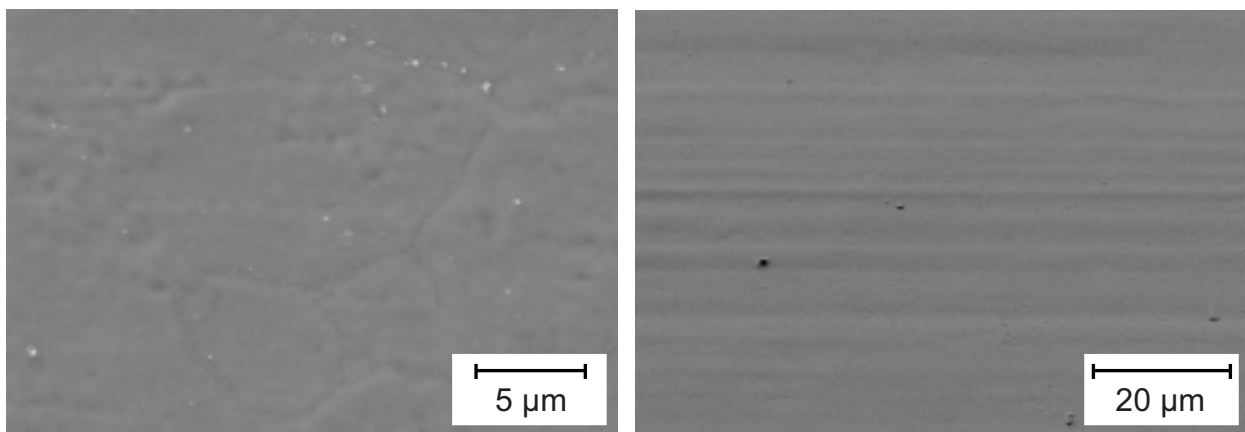


Abb. 4.31: Precursorschichten auf dem Edelstahl 1.4301 nach unterschiedlichen Thermoschockuntersuchungen; links: ABSE, 5 x 800 °C; rechts: PHPS, 1 x 1000 °C

Es ist zu erkennen, dass die Precursorschichten nach den Versuchen – mit Ausnahme der Tropfkanten im unteren Probenbereich – keine Risse oder Abplatzungen aufweisen. Dies gilt sowohl nach einem fünfmaligen Aufheizen und Abschrecken bis zu einer Maximaltemperatur von 800 °C (siehe Abb. 4.31, links) als auch nach einem einmaligen Test bis 1000 °C (siehe Abb. 4.31, rechts), obwohl die Längenänderung des Stahls bei einem Temperaturwechsel von 1000 °C ca. 2 % beträgt.

Es konnte festgestellt werden, dass die Schichten unter den gewählten Thermoschockbedingungen bis zu Dicken von ca. 1 μm rissfrei sind. Die Werte liegen im Bereich der ermittelten kritischen Schichtdickenwerte (siehe Kap. 4.3.1). Ein Unterschied zwischen den ABSE- und PHPS-basierten Schichten war nicht zu erkennen. Die Temperatur-

wechselbeständigkeit der Schichten ist in der sehr guten Haftung der Systeme auf Edelstahl begründet. Dabei führt die oben diskutierte Ausbildung einer Diffusionszone an der Grenzfläche zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen Schicht und Substrat (siehe Abb. 4.14 und 4.15) und verringert so die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Schichten sind daher auch für thermisch stärker beanspruchte Anwendungen mit mehrmaligen Temperaturwechseln sowie hohen Heiz- und Abkühlraten geeignet.

4.3.4 Mechanische Eigenschaften

Keramische Werkstoffe zeichnen sich durch herausragende mechanische Eigenschaften wie hohe Härte oder Festigkeit aus. Zum Abschätzen des Einsatzpotentials der Precursorschichten für mechanisch beanspruchte Bauteile wurden daher Härte- und E-Modulmessungen an den Schichten durchgeführt.

4.3.4.1 Universalhärte

Mittels der Nanoindentation wurde die Härte der ca. 1 μm dicken ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4016 als Funktion der Eindringtiefe, der Pyrolysetemperatur und der Pyrolyseatmosphäre ermittelt.

In Abbildung 4.32 sind ausgewählte Härteverläufe von PHPS-basierten Schichten als Funktion der Auslagerungstemperatur aufgetragen. Die Kurven stellen die Mittelwerte aus jeweils 15 Einzelmessungen dar. Aufgrund der Übersichtlichkeit sind die Standardabweichungen, welche bei maximal 15 % liegen, nicht mit abgebildet. Wie erwartet, sind die Abweichungen bei sehr geringen Eindringtiefen relativ groß, da dort Oberflächeneffekte wie die Rauheit oder Verunreinigungen sowie Abweichung der Spitzengeometrie des Identers von der idealen Form zu Messfehlern führen. Deshalb wurden direkt an der Oberfläche relativ geringe Härtewerte gemessen.

In den Härteverläufen sind keine Sprünge oder Unstetigkeiten vorhanden, sodass Ablplatzungen der Schichten oder andere fehlerhafte Effekte während der Messungen ausgeschlossen werden können. Die gleichmäßigen Härteverläufe sowohl der polymeren, als auch der keramischen Schichten verdeutlichen die sehr gute Haftung der Schichten auf Edelstahl.

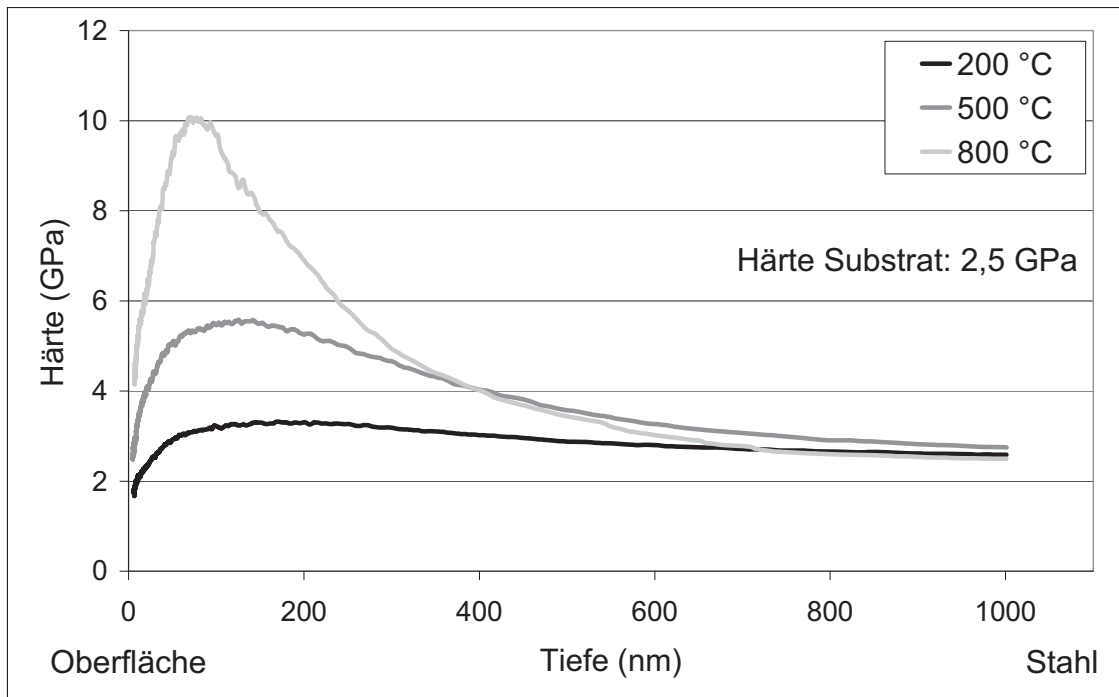


Abb. 4.32: Härteverläufe von PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4016 als Funktion der Auslagerungstemperatur (jeweils Luft, 1 h, 3 K/min)

Nach einer Pyrolyse bei 800 °C nimmt die Härte ab einer Tiefe von ca. 100 nm kontinuierlich in Richtung des Substrates hin ab. Dieser Verlauf deutet auf die Diffusion von Chrom an der Grenzfläche hin. Durch diesen kontinuierlichen Übergang der Härte zwischen Schicht und Substrat wird das Einbrechen der dünnen Schichten auf dem relativ weichen Substrat (Eierschaleneffekt) verhindert.

Weiterhin ist zu erkennen, dass ab einer Tiefe von 100 bis 200 nm die Härtewerte der Schichten vom Substrat beeinflusst werden (Härte Edelstahl: 2,5 GPa). Nach der Norm ISO TR 14577 sollte zur Messung der Schichthärte die Eindringtiefe maximal 10 % der Schichtdicke, in diesem Fall also maximal 100 nm betragen. Für die Auftragung der Schichthärte als Funktion der Auslagerungstemperatur und -atmosphäre (siehe Abb. 4.33) wurden daher die Härtewerte bei Eindringtiefen zwischen 50 und 100 nm verwendet, was Prüfkräften von ca. 0,5 bis 5 mN entspricht.

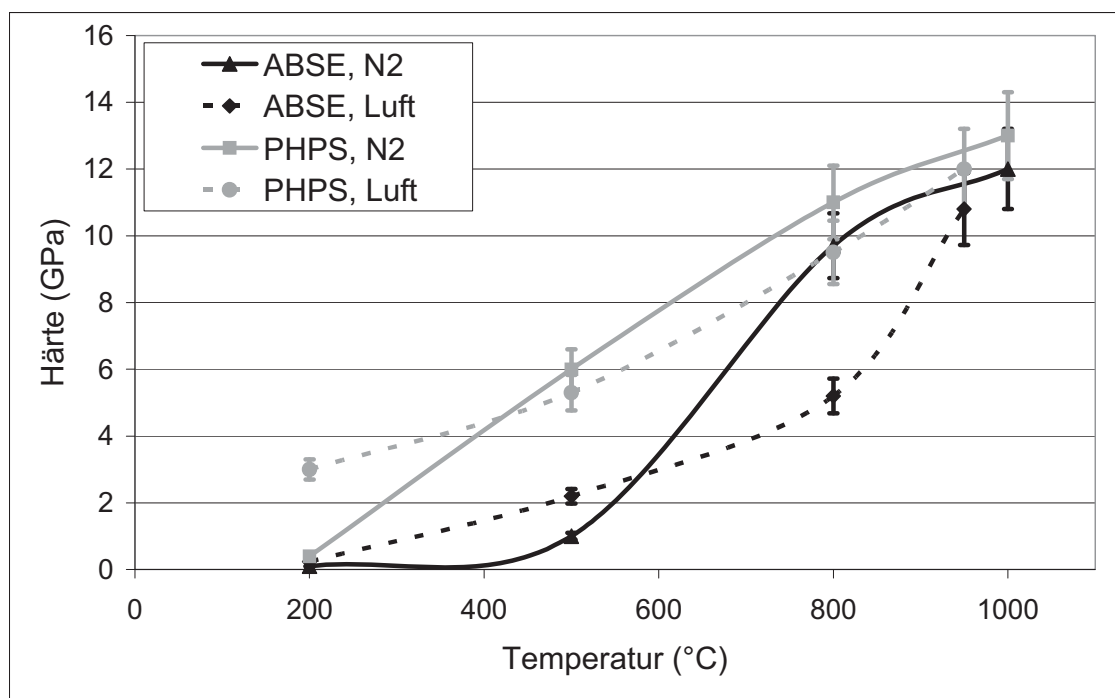


Abb. 4.33: Härte der ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4016 als Funktion der Auslagerungstemperatur und -atmosphäre (jeweils 1 h, 3 K/min)

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Härte der beiden Precursorschichten mit zunehmender Auslagerungstemperatur deutlich ansteigt.

Beim ABSE-Precursor liegen die Härte der vernetzten Schichten nach Auslagerungstemperaturen bis 500 °C lediglich bei ca. 1 GPa (Pyrolyse unter N₂) bzw. 2 GPa (Pyrolyse an Luft). Durch die Umwandlung des Polymers in eine amorphe Keramik steigt die Härte dann nach einer Pyrolyse bis 1000 °C auf maximal 12 GPa an.

Das PHPS-System besitzt aufgrund seiner Organikfreiheit, der früheren Vernetzung und des rascheren und geringeren Massenverlustes im Temperaturbereich bis 700 °C deutlich höhere Härte. So beträgt die Universalhärte nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C bereits bis zu 6 GPa (Pyrolyse unter N₂). Der weitere Anstieg der Härte auf einen Wert von ca. 13 GPa nach der Pyrolyse bei 1000 °C ist etwas flacher als beim ABSE-Polycarbosilazan. Im oberen Temperaturabschnitt nähern sich die Härte der Schichten wieder an, was darin begründet ist, dass für beide Precursoren die Umwandlung der Polymere in keramische Systeme durch die Abspaltung organischer Bestandteile abgeschlossen ist.

Die Pyrolyseatmosphäre hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Härte der Precursorschichten. Eine Auslagerung an Luft führt im polymeren Bereich bis ca. 400 °C für beide Systeme zu höheren Härte, da die Vernetzung durch den Ein-

bau von Sauerstoff rascher abläuft als durch eine thermische Behandlung unter Stickstoff. Bei höheren Temperaturen sind die Härtewerte nach einer Auslagerung unter Stickstoff jedoch höher als für Schichten, welche an Luft pyrolysiert wurden. Dies ist darin begründet, dass es bei einer Auslagerung an Luft zu einem starken Einbau von Sauerstoff kommt. Es bilden sich an der Oberfläche oxidische Schichten aus, welche in etwa eine chemische Zusammensetzung von SiO_2 besitzen und daher eine geringere Härte als die Si(C)NO -Schichten aufweisen. Die Härtewerte der an Luft ausgelagerten Schichten nähern sich deshalb mit zunehmender Pyrolysetemperatur in etwa der Härte von Quarzglas (8 bis 10 GPa) an. Die etwas höheren Härtewerte der Precursorschichten nach einer Pyrolyse an Luft bei 950 °C deuten darauf hin, dass in den Schichten zusätzlich Heteroatome wie C, N oder Cr vorhanden sind.

Die Abhängigkeit der Härte von der Atmosphäre ist beim ABSE-Precursor größer als beim PHPS. Dies liegt daran, dass sich beim ABSE-System die elementaren Zusammensetzungen der Pyrolyseprodukte nach einer Auslagerung unter Stickstoff bzw. Luft (siehe Kap. 4.1.2 und 4.2.2) stärker voneinander unterscheiden als beim PHPS.

Kern und Gadow [KER02] ermittelten die Vickershärte von ABSE-basierten Schichten auf Graphitsubstraten unter Stickstoff bis zu Temperaturen von maximal 1300 °C im Mikrolastbereich (HV 0,005 und HV 0,025). Die Werte steigen von 500 HV 0,005 bei 800 °C über 2000 HV 0,005 bei 1000 °C auf fast 4000 HV 0,025 nach einer Pyrolyse bei 1300 °C an. Weibelzahl [WEI02] gibt die Härte für monolithische Keramiken aus den SiCN -Precursoren HVNG und HPS mit 8 GPa nach der Pyrolyse bei 1000 °C und ca. 13 GPa nach der Pyrolyse bei 1300 °C (jeweils unter Stickstoff) an. Somit nimmt die Härte bei Auslagerungstemperaturen über 1000 °C durch Umordnungs- und Kristallisationsvorgänge noch weiter zu.

Ein Vergleich der eigenen Härtemessungen mit den Ergebnissen aus der Literatur bestätigt, dass die Härte der untersuchten Precursorsysteme mit zunehmender Pyrolysetemperatur deutlich ansteigt. Die quantitativen Härtewerte sind von der jeweiligen Messmethode, der Prüfkraft, der Probengeometrie oder der Probenvorbehandlung abhängig. Zusätzlich spielen bei Precursoren die Herstellungsbedingungen wie die Pyrolysetemperatur und -atmosphäre, strukturelle Inhomogenitäten wie Poren oder C-Cluster sowie die chemische Zusammensetzung eine wichtige Rolle [KER02, MUC94a]. Daher unterscheiden sich die in dieser Arbeit gemessenen Härtewerte teilweise deutlich von den in der Literatur zitierten Werten.

Insgesamt lässt sich die Härte der Schichten vor allem über die Pyrolysetemperatur, welche jedoch meist durch das Substratmaterial beschränkt wird, einstellen. Nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff kann für die untersuchten Precursorschichten eine Härte bis 13 GPa erreicht werden.

Zum Vergleich der ermittelten Daten werden in Tabelle 4.5 die Härte- und E-Modulwerte unterschiedlicher Werkstoffe und Schichten gezeigt. Die gemessenen Härtewerte der Precursorschichten liegen deutlich über der Härte der meisten Metalle oder von Glas. Die sehr hohen Härtewerte von kristallinen keramischen Werkstoffen oder von Hartstoffschichten, welche meist über PVD- und CVD-Verfahren aufgebracht werden, lassen sich jedoch nicht erreichen (siehe auch Kap. 2.1.1).

Daher sind die dünnen und amorphen Schichten für mechanisch stark beanspruchte Bauteile nur bedingt geeignet. Auf Substratmaterialien mit relativ geringen Härtewerten wie beispielsweise auf dem untersuchten Edelstahl kann jedoch eine signifikante Härtesteigerung erreicht werden, sodass ein Einsatz der Precursorschichten als Kratzschutz möglich ist.

Tab. 4.5: Härte und E-Moduli unterschiedlicher Werkstoffe

Werkstoff	Härte (GPa)	E-Modul (GPa)	Literatur
Edelstahl 1.4016	2,5	210	eigene Messungen
Quarzglas SiO ₂	8,6 - 9,8	72,5	[HER09]
Si ₃ N ₄ , gesintert, dicht	15 - 18	250 - 330	[FCT09, KOL04]
SiC, gesintert, dicht	25 - 26	370 - 450	[FCT09, KOL04]
SiCN, kristallin, 1800 °C	16 - 18		[KRO00]
SiCNO, amorph, 1000 °C	12	97	[CRO06a]
SiCN, amorph, 1000 °C	8	100	[WEI02]
SiCN, amorph	13	121	[GAL01]
SiCN-Schicht (PVD), amorph	6 - 12	74 - 118	[SUN04]
SiCN-Schicht (PVD), amorph	20	210	[ALL07]
SiCN-Schicht (CVD), amorph	12 - 19	113 - 181	[PRO05]
Si _x N _y -Schicht, amorph, 1100 °C	4	71	[MUC94a]

4.3.4.2 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul ist als Verhältnis zwischen Festigkeit und Dehnung im elastischen Bereich beim Anlegen einer mechanischen Belastung definiert. Er stellt somit den elastischen Formänderungswiderstand dar. Dieser ist umso größer, je höher die Festigkeit der atomaren Bindungen im Festkörper ist. Somit ist der E-Modul von der Art der Bindung, der Struktur, der chemischen Zusammensetzung und von Inhomogenitäten wie Poren oder Rissen im Material abhängig [KOL04].

Der Elastizitätsmodul wurde mittels der Nanoindentationsmessungen bestimmt. Er wird dabei aus der Steigung der Entlastungskurve im Kraft-Weg-Diagramm nach den Gleichungen 19 und 20 ermittelt. In Abbildung 4.34 sind die E-Modulwerte der ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4016 als Funktion der Auslagerungstemperatur und der -atmosphäre aufgetragen. Die Werte stellen – analog zur Auswertung der Härtemessungen – Mittelwerte aus 15 Einzelmessungen bei Eindringtiefen zwischen 50 und 100 nm dar.

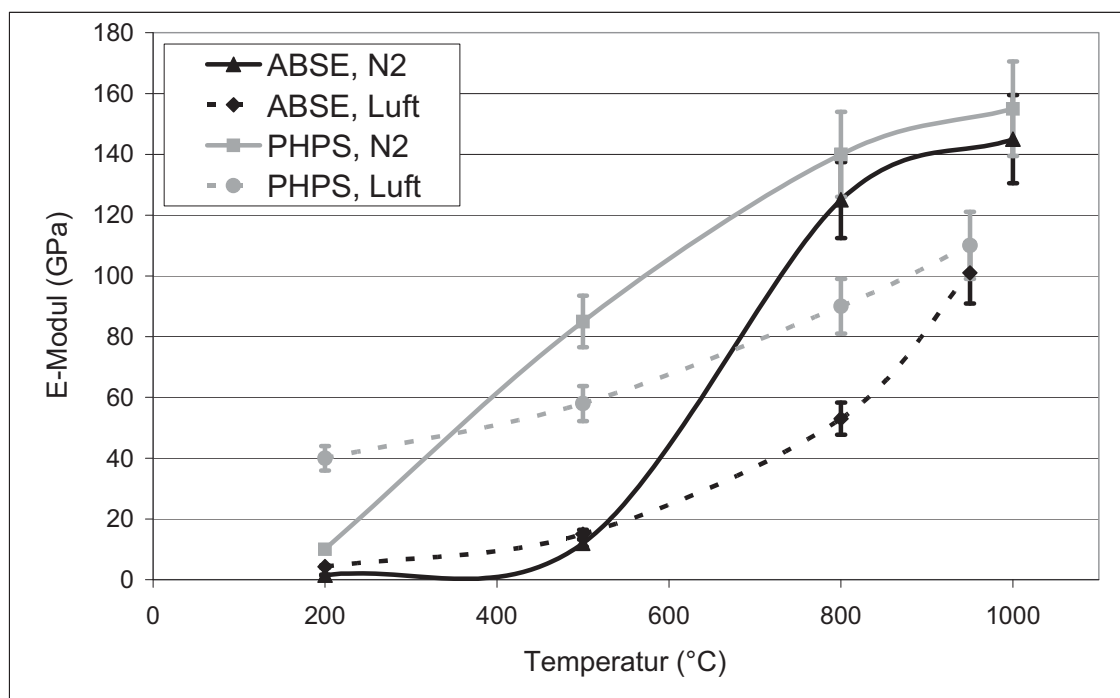


Abb. 4.34: E-Moduli der ABSE- und PHPS-basierten Schichten auf dem Edelstahl 1.4016 als Funktion der Auslagerungstemperatur und -atmosphäre (jeweils 1 h, 3 K/min)

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die E-Modulwerte mit zunehmender Auslagerungstemperatur deutlich ansteigen.

So liegen die E-Modulwerte der noch polymeren ABSE-Schichten nach einer Auslagerungstemperatur von 500 °C lediglich bei 15 GPa. Bei höheren Temperaturen führt die Keramisierung des Polycarbosilazans zu einem deutlichen Anstieg der Werte auf bis zu 140 GPa nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff.

Die PHPS-basierten Schichten weisen aufgrund des früheren Übergangs des anorganischen Polymers in eine Keramik im Temperaturbereich bis ca. 800 °C deutlich höhere E-Modulwerte als die ABSE-Schichten auf. Nach Pyrolysetemperaturen von 950 bzw. 1000 °C gleichen sich die E-Moduli der beiden Precursorsysteme an. Die Werte der PHPS-Schichten sind dabei um ca. 10 GPa größer als die der ABSE-Systeme. Der Grund für den geringeren E-Modul der ABSE-basierten Schichten könnte zum einen im etwas höheren Sauerstoffgehalt der ABSE-Schichten bei einer Tiefe von 100 nm liegen (siehe Abb. 4.12 bis 4.15). Zum anderen kommt es beim PHPS-System durch die bei tieferen Temperaturen stattfindende Umwandlung zur Ausbildung von sehr kompakten Schichten [SCH98].

Weiterhin ist eine sehr große Abhängigkeit der Pyrolyseatmosphäre auf den E-Modul der Schichten erkennbar. Im polymeren Zustand bis ca. 300 °C beim PHPS bzw. ca. 500 °C beim ABSE lassen sich durch eine Auslagerung an Luft höhere E-Modulwerte erzielen. Oberhalb dieser Temperaturen sind die Werte nach einer Pyrolyse unter Stickstoff jedoch deutlich höher als nach einer Pyrolyse an Luft. So liegen die E-Modulwerte der bei 1000 °C unter Stickstoff ausgelagerten Schichten im Bereich von 150 GPa, während nach einer Pyrolyse an Luft bei 950 °C maximal 110 GPa erreicht werden.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die E-Modul- und auch die Härtewerte oxidischer Systeme (z. B. Quarzglas) teilweise deutlich von denen der nichtoxidischen Keramiken (SiC , Si_3N_4) unterscheiden (siehe Tab. 4.5). Während Oxidkeramiken vor allem ionische Bindungsanteile besitzen, überwiegen bei den Nichtoxiden die kovalenten Bindungen, welche höhere Bindungskräfte aufweisen [KOL04].

Die E-Modulwerte von ca. 100 GPa nach einer Pyrolyse an Luft bei 950 °C belegen zudem, dass sich die Precursoren auf dem Edelstahl nicht in reine SiO_2 -Schichten umwandeln. Der im Vergleich zu Quarzglas um ca. 30 GPa höhere E-Modul ist auf das Vorhandensein von Heteroatomen wie C, N und Cr in den Schichten zurückzuführen. Dieser Sachverhalt konnte ebenfalls durch die Härtemessungen gezeigt werden (siehe Kap. 4.3.4.1).

Die ermittelten E-Modulwerte der keramischen Schichten – vor allem nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff – sind relativ hoch. Wie ein Vergleich mit anderen publi-

zierten Ergebnissen verdeutlicht (siehe Tab. 4.5), liegen die gemessenen Werte deutlich über denen von monolithischen amorphen SiCN-Keramiken. Es werden teilweise die E-Modulwerte der über PVD- und CVD-Verfahren abgeschiedenen SiCN-Schichten erreicht. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren auf die quantitativen Werte sind die Unterschiede der E-Modulwerte in den Literaturangaben jedoch relativ groß.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die gemessenen Härte- und E-Modulverläufe gut mit dem Umwandlungsverhalten der Precursoren korrelieren. Die mechanischen Eigenschaften der Schichten sind vor allem vom Precursorsystem, der Pyrolyseatmosphäre und der Pyrolysetemperatur abhängig. Bei einer Auslagerung an Luft werden im Vergleich zu einer Pyrolyse unter Stickstoff aufgrund des Einbaus von Sauerstoff in die Schichten geringere Härte- und E-Modulwerte erreicht. Ein geringerer E-Modul führt jedoch zu einer höheren Nachgiebigkeit der Schichten bei mechanischer Beanspruchung. Dies stellt nach Jacobson et al. [JAC01] ein wichtiges Kriterium für die Auswahl von Schutzschichtsystemen dar. Die keramischen Systeme zeichnen sich insgesamt durch relativ hohe Härte- und E-Modulwerte aus, was auf die Ausbildung dichter, homogener und fehlerfreier Schichten hinweist. Daher können die Schichten als Kratzschutz auf Substraten mit relativ geringer Härte wie beispielsweise auf dem untersuchten Edelstahl eingesetzt werden.

4.4 Polymerabgeleitete Schutzschichten auf Edelstahl

Eine wesentliche Zielstellung der Arbeit war es, keramische Schutzschichten zur Verbesserung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl zu entwickeln. Hauptanforderungen an effektive Schutzschichten stellen dabei eine gute Haftung, die chemische, thermische und mechanische Kompatibilität zum Substrat sowie die chemische und thermodynamische Stabilität in den jeweiligen Umgebungsmedien dar (siehe auch Kap. 2.2.4). Die bisherige Schichtentwicklung und -optimierung zielte daher auf die Herstellung möglichst dicker, dichter, riss- und fehlerfreier sowie gut haftender Schutzschichten vorwiegend auf Edelstahlsubstraten ab. Die Wirksamkeit dieser Schichten hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit und des Korrosionsverhaltens auf dem Edelstahl 1.4301 wird in diesem Kapitel diskutiert, um das Einsatzpotential der Systeme als Schutzschichten abschätzen zu können.

4.4.1 Oxidationsverhalten

Wie bereits in der Einleitung dargestellt, werden nichtrostende Edelstähle aufgrund ihrer guten chemischen und mechanischen Eigenschaften auch für Anwendungen bei höheren Temperaturen – wie z. B. für Abgasanlagen oder in der chemischen Industrie – eingesetzt. Durch Zunderbildung und Oxidation ist ihre Einsatztemperatur und -dauer jedoch begrenzt. Als Substratwerkstoff für die Oxidationsuntersuchungen wurde der am häufigsten verwendete austenitische Edelstahl 1.4301 ausgewählt, welcher eine Zundergrenztemperatur von 800 °C besitzt. Dieser Wert wird aus Oxidationsversuchen bestimmt, wobei als Kriterium für die Grenztemperatur eine zulässige Gewichtsänderung von maximal 0,1 mg/cm²*h festgelegt wird [THY09].

Um den Einfluss der Pyrolyse auf das Substratmaterial zu untersuchen, wurden zunächst die mechanischen Eigenschaften sowie das Gefüge des unbeschichteten Edelstahls nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen an Luft bestimmt. In Tabelle 4.6 sind die Messergebnisse der mechanischen Charakterisierung mittels Zugprüfung an jeweils fünf Schulterstäben zusammengefasst.

Tab. 4.6: Mechanische Eigenschaften des Edelstahls 1.4301 bei Raumtemperatur im Ausgangszustand sowie nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen an Luft

Stahl 1.4301	Zugfestigkeit (MPa)	E-Modul (GPa)	Bruchdehnung (%)
Ausgangszustand [THY09, STA07]	> 520	210	> 45
Ausgangszustand	606 ± 9,9	202 ± 5,9	50,7 ± 2,2
nach Auslagerung bei 800 °C, 1 h	612 ± 12,0	206 ± 10,2	51,8 ± 0,8
nach Auslagerung bei 1000 °C, 10 h	567 ± 6,4	207 ± 5,5	63,3 ± 2,1

Es ist zu erkennen, dass sich durch eine thermische Auslagerung an Luft bis 1000 °C die mechanischen Eigenschaften des Edelstahls nur geringfügig ändern. Nach einer Auslagerung bei 1000 °C ist eine Verringerung der Zugfestigkeit um 6 % sowie eine Erhöhung der Bruchdehnung um 25 % festzustellen. Insgesamt liegen die Zugfestigkeit sowie die Bruchdehnung jedoch deutlich über den vom Hersteller angegebenen Mindestwerten [THY09, STA07].

In Abbildung 4.35 sind Gefügebilder des unbeschichteten Edelstahl 1.4301 nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen an Luft gezeigt. Die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an geätzten Proben im Querschliff angefertigt.

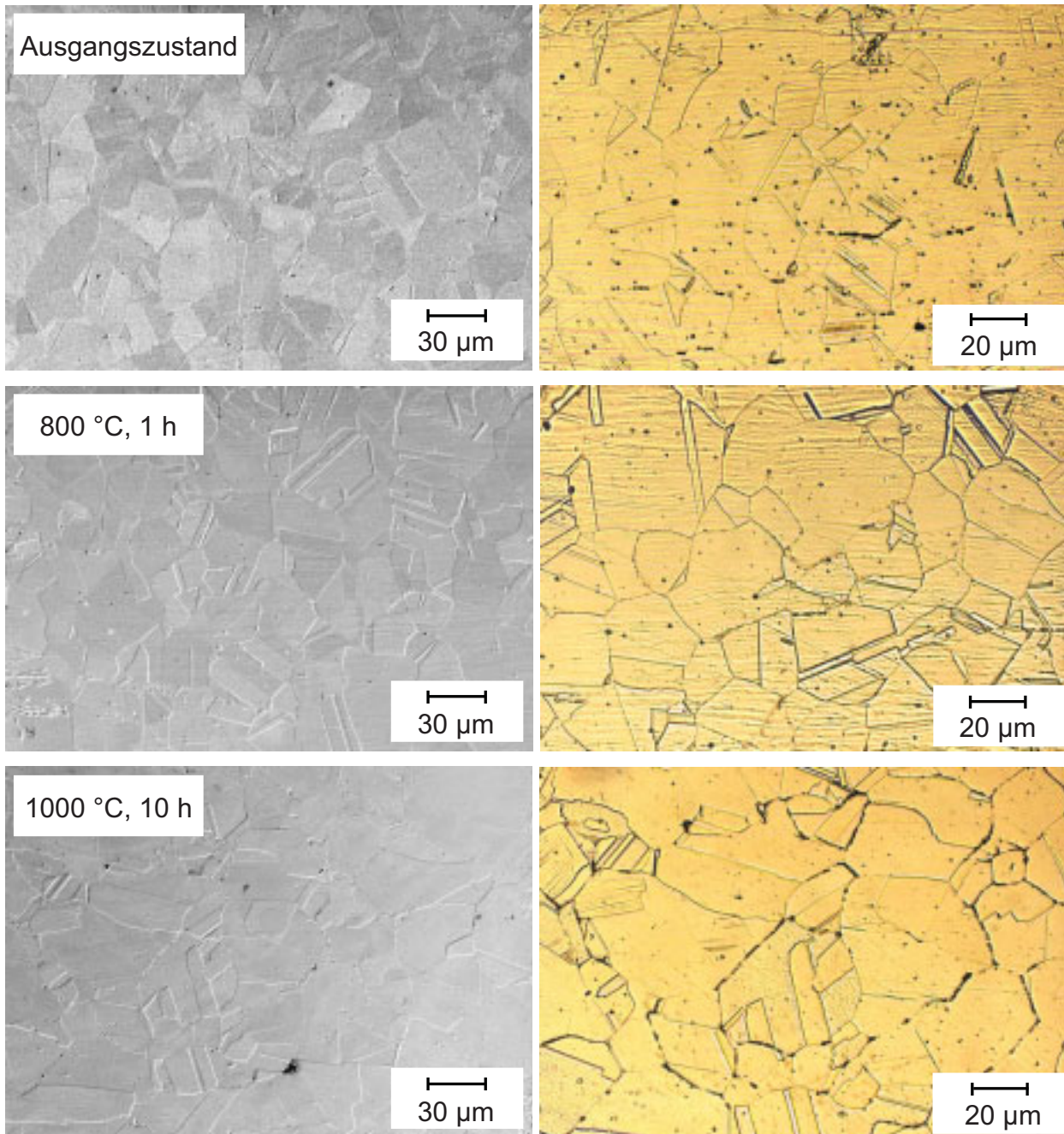


Abb. 4.35: Gefüge des Edelstahl 1.4301 nach unterschiedlichen thermischen Behandlung an Luft (links REM-, rechts LM-Aufnahmen)

Der umwandlungsfreie nichtrostende Edelstahl 1.4301 lag im lösungsgeglühten und warmgewalzten Zustand vor und zeigt ein typisches austenitisches Gefüge mit einigen Zwillingen. Nach einer Auslagerung bei 800 °C ist keine Gefügeveränderung zu erken-

nen. Die Ausscheidung von Chromcarbiden an den Korngrenzen wurde ebenfalls nicht beobachtet. Durch eine thermische Behandlung bei 1000 °C kommt es zu einer Kornvergrößerung (siehe Abb. 4.35). Dies ist darin begründet, dass die thermische Behandlung bei 1000 °C dem Schritt des Lösungsglühens entspricht. Das Lösungsglügen stellt das für nichtrostende austenitische Edelstähle am häufigsten verwendete Wärmebehandlungsverfahren dar und wird zwischen 1000 und 1100 °C durchgeführt, um Chromcarbide aufzulösen und das Gefüge zu homogenisieren [BAR05]. Damit ist eine Rekristallisation und Kornvergrößerung verbunden, was ebenfalls zu der beobachteten Reduzierung der Festigkeit (siehe Tab. 4.6) führt.

Die Untersuchungen an dem unbeschichteten Stahl 1.4301 zeigen, dass es durch eine Wärmebehandlung bis 1000 °C zu einer Veränderung des Gefüges sowie zu einer leichten Reduzierung der Festigkeit des Stahls kommt. Die guten chemischen und mechanischen Eigenschaften ermöglichen jedoch die Verwendung des Stahls auch bei hohen Einsatztemperaturen [BAR05, TYS09]. Weiterhin liegt der Stahl meist im lösungsgeglühten Zustand vor, sodass die Pyrolyse der Polysilanzschichten in den Herstellungsprozess integriert werden könnte.

Um die Schutzfunktion der precursorbasierten Schichten auf dem Edelstahl zu untersuchen, wurden in Vorversuchen unterschiedliche Parameter – vor allem das Precursor-system, die Schichtdicke sowie die Pyrolysetemperatur und -atmosphäre – variiert. Durch die Verwendung unterschiedlicher Polysilanzsysteme und Pyrolysebedingungen konnte daraufhin der Einfluss des Precursors und der Herstellungsparameter auf die Oxidationsschutzwirkung von Edelstählen bestimmt werden. Als Kriterien für die Schutzfunktion wurden die Massenänderung beschichteter Stahlproben sowie raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen herangezogen.

Die Vorversuche bestätigten die bisher diskutierten Ergebnisse bezüglich des Umwandlungsverhaltens sowie bezüglich der untersuchten Eigenschaften der Schichten.

Die beste Schutzfunktion konnte durch eine vorherige Auslagerung an Luft erreicht werden, da durch den Einbau von Sauerstoff im Vergleich zur Pyrolyse unter Stickstoff der Massenverlust und die Schwindung reduziert und so dickere Schichten ohne Risse oder Abplatzungen möglich sind (siehe Kap. 4.2.3 und 4.3.1).

Für die Pyrolyse ist eine Temperatur von 800 °C am besten geeignet, da bereits bei dieser Temperatur die Diffusion von Chrom an der Grenzfläche zwischen Schicht und Edelstahl zu einer sehr guten Haftung der Schichten führt (siehe Abb. 4.14, 4.15 und

4.29). Zudem ist oberhalb dieser Temperatur der Massenverlust durch die Umwandlung der Polymere in keramische Systeme weitgehend abgeschlossen (siehe Abb. 4.4), so dass auftretende Massenänderungen bei den Oxidationsversuchen der Verzunderung der Proben zugeordnet werden können.

Über das Tauchbeschichtungsverfahren erfolgte das Einstellen der Schichtdicke auf einen Wert von ca. 600 nm (nach der Pyrolyse bei 800 °C), was knapp unterhalb der kritischen Schichtdicken der Systeme liegt (siehe Tab. 4.4).

Im Folgenden wird daher das Oxidationsverhalten der nach den oben genannten Kriterien optimierten ABSE- und PHPS-basierten Schichten, welche vorher bei 800 °C für 1 h an Luft mit einer Heiz- und Abkühlrate von 3 K/min pyrolysiert wurden, auf dem Edelstahl 1.4301 diskutiert.

Hierzu wurden statische isotherme Oxidationsuntersuchungen an Luft bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C und Haltezeiten zwischen 1 h und 100 h durchgeführt.

In Abbildung 4.36 ist ein mit PHPS beschichtetes Edelstahlblech, welches bei 1000 °C für 1 h an Luft oxidiert wurde, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich auf dem unbeschichteten Stahl eine dunkle Oxidschicht ausbildet, während durch die transparente Precursorschicht der ursprüngliche metallische Glanz des Edelstahls bis zu einer Temperatur von 1000 °C erhalten werden kann.

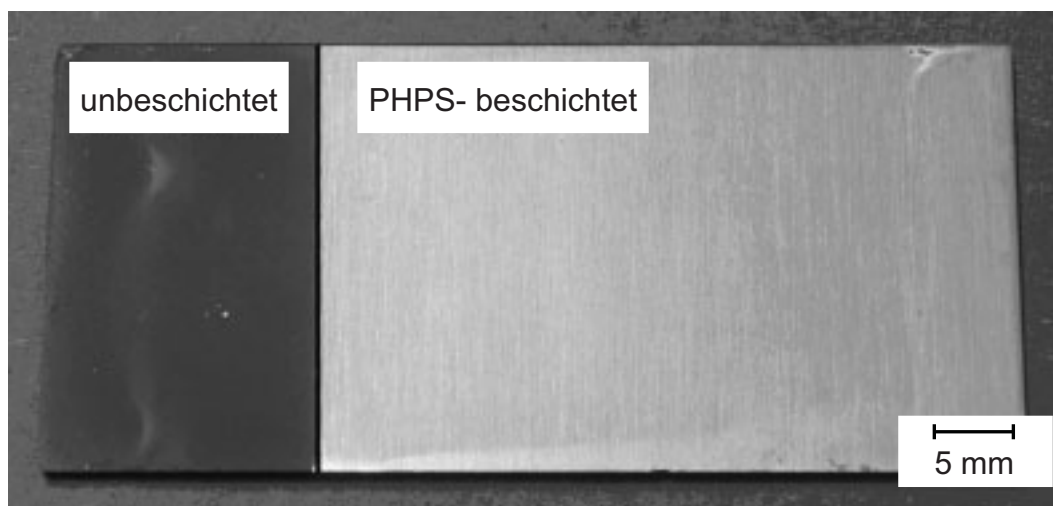


Abb. 4.36: PHPS-beschichtete Edelstahlprobe 1.4301 nach einem Oxidationsversuch bei 1000 °C für 1 h an Luft

Den Übergang zwischen dem PHPS-beschichteten und unbeschichteten Bereich zeigt die REM-Aufnahme in Abbildung 4.37. Im unbeschichteten Bereich sind kristalline Oxidationsprodukte erkennbar, während die PHPS-Schicht eine Oxidation des Substrates an der Oberfläche verhindert.

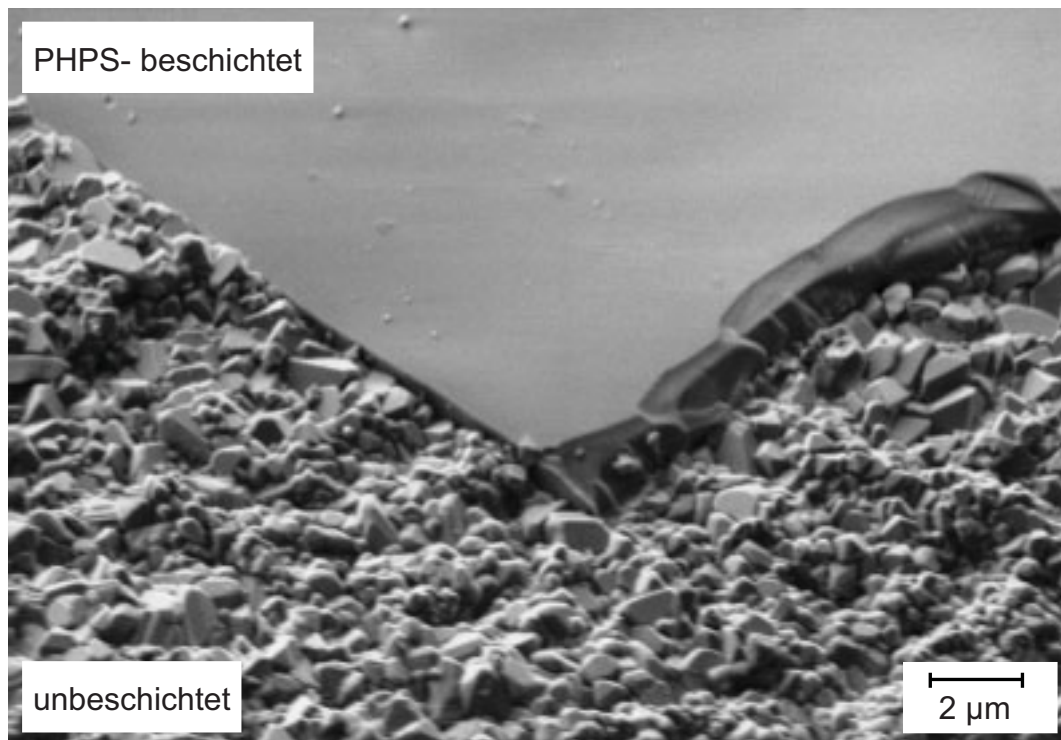


Abb. 4.37: REM-Aufnahme einer oxidierten 1.4301 Stahlprobe (1000 °C, 1 h, Luft) am Übergang zwischen dem PHPS-beschichteten und unbeschichteten Bereich [GUE09]

Insgesamt verdeutlichen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an mehreren Stahlproben, dass die optimierten ABSE- und PHPS-basierten Schichten bis zu einer Oxidationstemperatur von 1000 °C dicht, nahezu riss- und porenfrei sowie gut haftend sind. Auf dem unbeschichteten Edelstahl kommt es hingegen ab einer Temperatur von 800 °C zur Bildung kristalliner Oxidationsprodukte.

Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden an den unbeschichteten bzw. precursorbeschichteten und bei 1000 °C für 10 h oxidierten 1.4301 Stahlsubstraten Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt (siehe Abb. 4.38).

Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei den kristallinen Phasen auf dem unbeschichteten Stahl hauptsächlich um Cr_2O_3 und Fe_3O_4 handelt. Durch eine PHPS-Schicht kann die Bildung kristalliner Oxidationsprodukte verhindert werden. Hier liegen nur die charakteristischen Peaks des 1.4301 Substratwerkstoffes vor. Aufgrund der Eindringtiefe des Röntgenstrahls von ca. 380 µm (u. a. abhängig von der Beschleunigungsspannung,

dem Absorptionskoeffizienten des Materials sowie dem Beugungswinkel) [MUC91, PAR54] kann zudem gefolgert werden, dass es auch unterhalb der PHPS-Schicht nicht zu einer Oxidation des Stahls kommt.

Auf der mit ABSE beschichteten und bei 1000 °C oxidierten Probe sind die Cr_2O_3 - und Fe_3O_4 -Signale in abgeschwächter Intensität vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die ABSE-Schichten eine etwas schlechtere Oxidationsschutzwirkung besitzen als die PHPS-basierten Schichten.

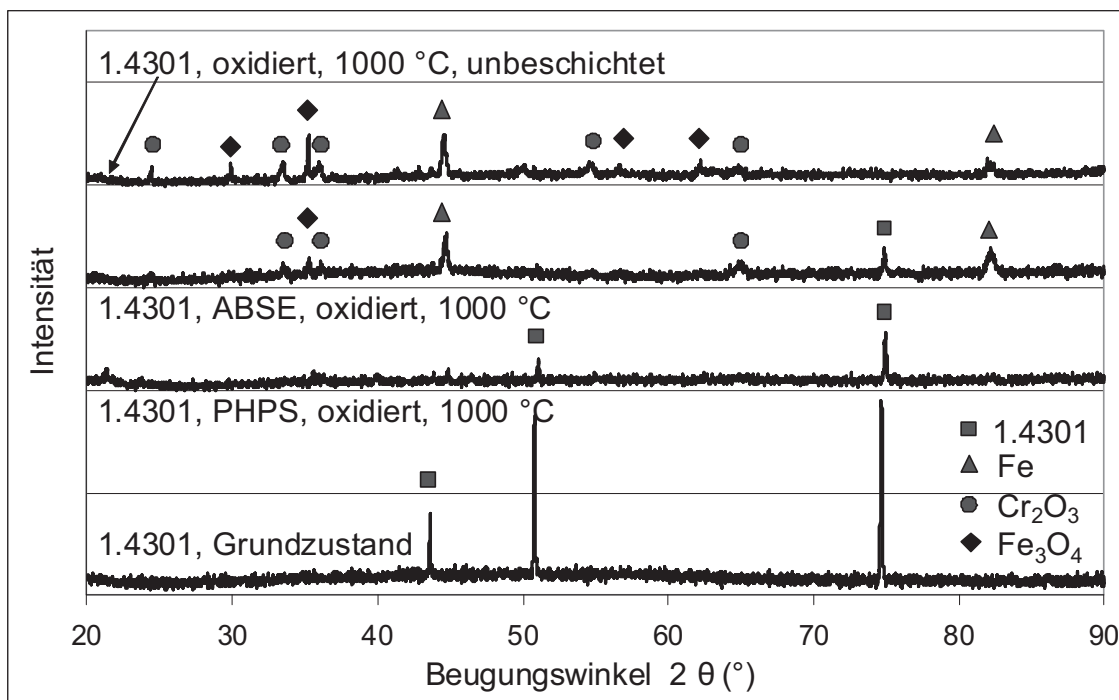


Abb. 4.38: Röntgenographische Analyse unterschiedlicher 1.4301 Stahlproben im Ausgangszustand bzw. nach einer Oxidation bei 1000 °C für 10 h an Luft

Für die Ermittlung der Oxidationskinetik muss die Massenänderung bzw. die Dicke der Oxidschicht als Funktion der Oxidationsdauer bestimmt werden. In Abbildung 4.39 ist die Massenzunahme unterschiedlich behandelte Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer nach einer isothermen Oxidation bei 1000 °C dargestellt.

Die Massenzunahme durch Oxidation ist bei den polysilazanbeschichteten Proben deutlich geringer als bei den unbeschichteten Edelstahlproben. Weiterhin ergibt sich aus den Messwerten eine parabolische Oxidationskinetik (Massenzunahme durch Oxidation ist proportional zur Wurzel der Zeit). Auf den precursorbeschichteten Stahlproben ist dies in der Ausbildung einer gut haftenden und passivierend wirkenden SiO_2 -Deckschicht begründet, sodass die Diffusion von Elementen durch die langsam und

dicht aufwachsende Oxidschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [AN04, KOL04, SCH91].

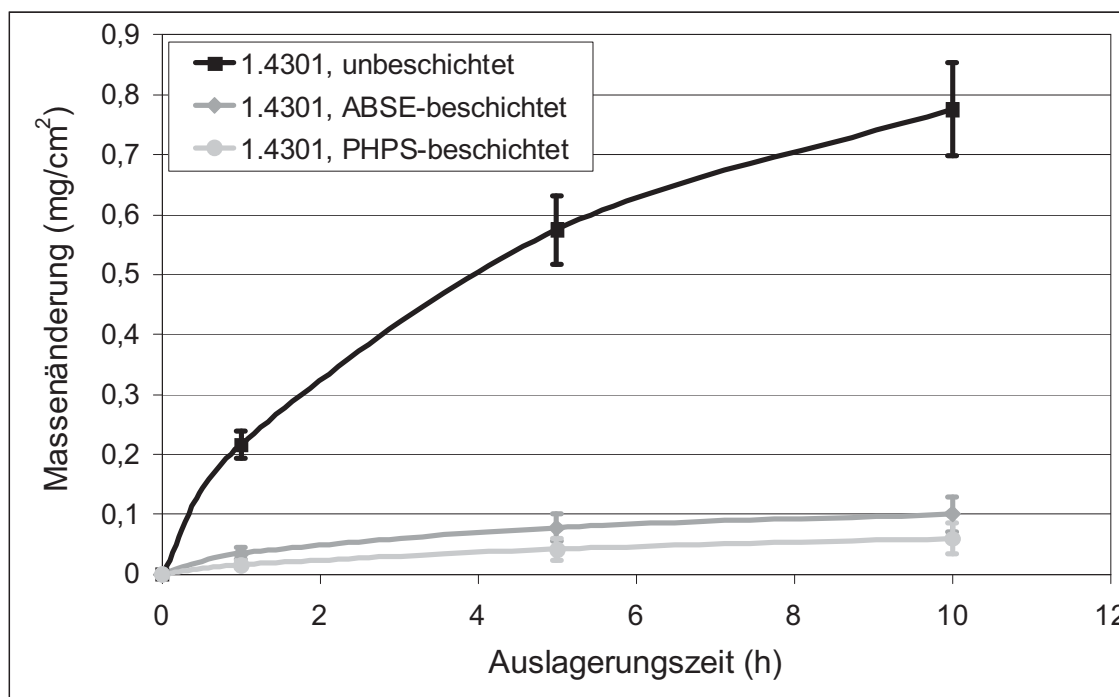


Abb. 4.39: Massenänderung unterschiedlich behandelter 1.4301 Stahlproben (unbeschichtet, ABSE- bzw. PHPS-beschichtet und vorher jeweils bei 800 °C für 1 h an Luft pyrolysiert) als Funktion der Auslagerungszeit nach einer Oxidation an Luft bei 1000 °C

Zur besseren Auswertbarkeit und Vergleichbarkeit der Oxidationskinetik ist die Bestimmung der Oxidschichtdicke besser geeignet als die Ermittlung der Massenzunahme, da die Oxidation unterschiedlicher Materialsysteme zu unterschiedlichen Massenänderungen führt [NIC99]. Daher wurden zur Ermittlung der Oxidschichtdicke GDOES-Tiefenprofilmessungen durchgeführt.

Abbildung 4.40 zeigt die Sauerstofftiefenprofile einer unbeschichteten, einer ABSE- und einer PHPS-beschichteten Stahlprobe, welche jeweils bei 1000 °C für 10 h an Luft oxidiert wurden.

Wie aus dem Diagramm hervorgeht diffundiert Sauerstoff in das unbeschichtete Blech bis in eine Tiefe von ca. 7 μm ein. Die Oxidationstiefen der beiden beschichteten Substrate sind hingegen deutlich geringer. Aufgrund des steileren Abfalls der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche ist beim PHPS-System eine bessere Schutzwirkung erkennbar als beim ABSE.

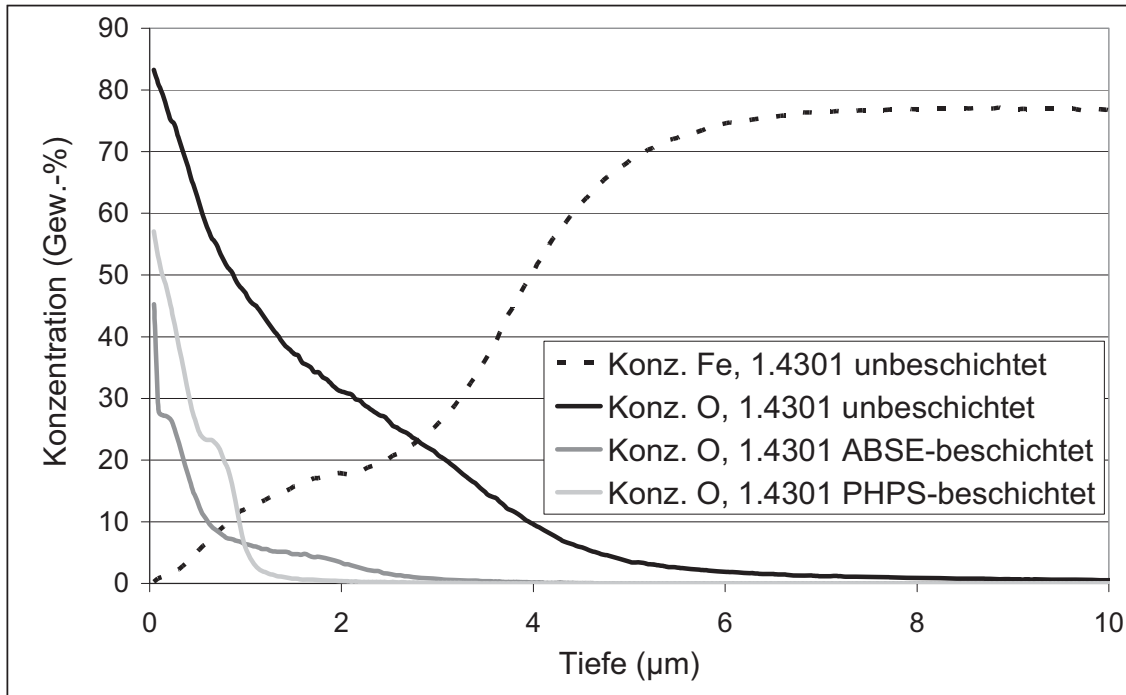


Abb. 4.40: GDOES-Tiefenprofile unterschiedlich behandelter 1.4301 Stahlproben (unbeschichtet, ABSE- bzw. PHPS-beschichtet und vorher jeweils bei 800 °C für 1 h an Luft pyrolysiert) nach einer Oxidation bei 1000 °C für 10 h an Luft [GUE09]

Zur Berechnung der Oxidationskinetik muss aus den Tiefenprofilen die Oxidschichtdicke bestimmt werden. Da es keine Standardmethode zur Ermittlung der Oxiddicke aus GDOES-Tiefenprofilmessungen gibt, wurde als Oxidschichtdicke der Tiefenwert gewählt, bei dem die Sauerstoffkonzentration einen Wert von 5 Gew.-% aufweist. Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Querschliffen bestätigen die auf diese Weise bestimmten Oxidschichtdicken. Weiterhin muss die anfängliche Oxidschichtdicke berücksichtigt werden. Diese liegt sowohl für die ABSE- als auch für die PHPS-beschichteten Proben, die vorher bei 800 °C für 1 h an Luft pyrolysiert wurden, bei einem Wert von 600 nm (siehe Abb. 4.14 und 4.15).

Die so ermittelten Oxidschichtdicken der verschiedenen Edelstahlproben nach einer Oxidation an Luft bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C sind in Abbildung 4.41 dargestellt.

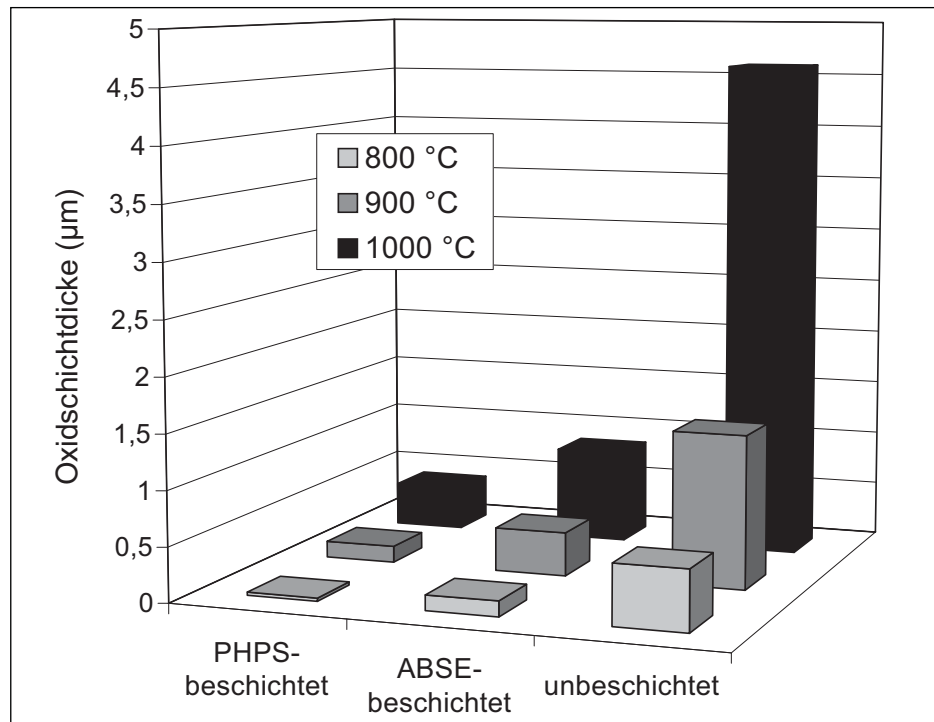


Abb. 4.41: Oxidschichtdicken unterschiedlich behandelter 1.4301 Stahlproben (unbeschichtet, ABSE- bzw. PHPS-beschichtet und vorher jeweils bei 800 °C für 1 h an Luft pyrolysiert) nach Oxidationsversuchen an Luft für 10 h und Temperaturen bis 1000 °C [GUE09]

Die parabolische Oxidationskonstante K_p , welche für die Geschwindigkeit der Oxidationsvorgänge charakteristisch ist, kann aus der Oxidschichtdicke $x(t)$ nach folgender Gleichung berechnet werden [CHO00, KOL04, SCH91]:

$$x^2(t) - x_0^2 = K_p \cdot t \quad (\text{Gl. 34})$$

Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich nach dem Arrhenius-Gesetz zu [CHO00]:

$$\ln K_p = \ln K_0 - E_a/RT \quad (\text{Gl. 35})$$

In Abbildung 4.42 wird die thermische Abhängigkeit der Oxidationskonstanten für die unterschiedlichen Stahlproben gezeigt. Bei der graphischen Darstellung handelt es sich um ein Arrhenius-Diagramm, bei dem die Oxidationskonstante K_p logarithmisch als Funktion des Kehrwertes der Temperatur aufgetragen wird.

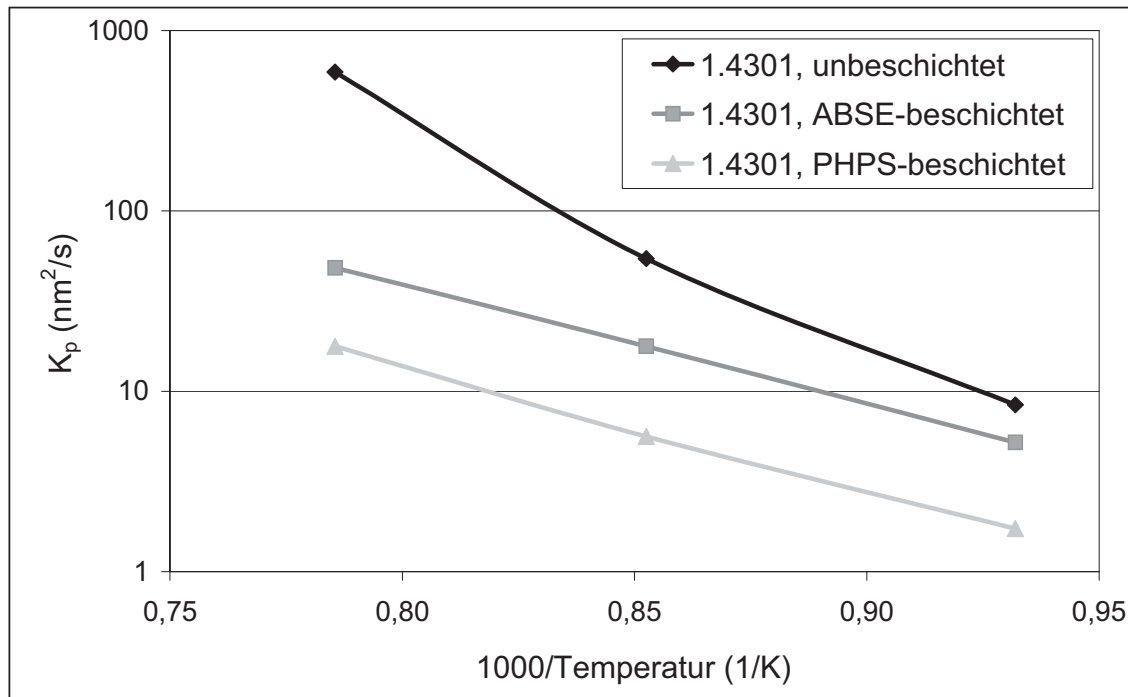


Abb. 4.42: Thermische Abhängigkeit der parabolischen Oxidationskonstanten K_p unterschiedlich behandelter 1.4301 Stahlproben (unbeschichtet, ABSE- bzw. PHPS-beschichtet und vorher jeweils bei 800 °C für 1 h an Luft pyrolysiert) [GUE09]

Es ist zu erkennen, dass die parabolische Oxidationskonstante der PHPS-beschichteten Probe um bis zu zwei Größenordnungen kleiner ist als beim unbeschichteten V2A-Edelstahl. Vor allem der starke Anstieg von K_p für die unbeschichtete Probe bei Oxidationstemperaturen über 900 °C kann durch die Precursorschichten deutlich reduziert werden.

Insgesamt verdeutlichen die Oxidationsversuche, dass die beiden Precursoren ABSE und PHPS gut dafür geeignet sind, den untersuchten Edelstahl vor Oxidation zu schützen. Eine vorherige thermische Auslagerung an Luft führt zur Bildung einer amorphen, sehr gut haftenden und passivierend wirkenden Si(N)CrO-Oberflächenschicht. Diese stellt eine effektive Barriere gegen die Diffusion von Sauerstoff dar.

Untersuchungen zur Oxidationskinetik ergaben – ähnlich zu Oxidationsversuchen von Chollon an keramischen SiCNO-Fasern [CHO00] – ein parabolisches Oxidationsverhalten. Im Vergleich zu unbeschichteten Stahlproben kann durch eine Precursorschicht die Massenzunahme bzw. die parabolische Oxidationskonstante bis zu einer Temperatur von 1000 °C um bis zu zwei Größenordnungen reduziert werden.

PHPS-basierte Schichten zeigen eine etwas bessere Schutzwirkung als ABSE-basierte Schichten. Wie in Kapitel 4.1.2 diskutiert, weist der ABSE-Precursor nach der Pyrolyse

einen freien C-Anteil, der PHPS hingegen einen Si-Überschuss auf. Während beim ABSE der freie, fein verteilte Kohlenstoff an Luft zu CO_2 oxidiert, wird beim PHPS ausgehend vom freien Si zusätzlich SiO_2 gebildet. Dies hat eine Volumenzunahme zur Folge. Dadurch können feine Poren geschlossen werden, sodass sich dichtere und kompaktere Barrierschichten als beim ABSE bilden.

Weiterhin weisen SiN-Systeme eine höhere Oxidationsbeständigkeit auf als SiC-Keramiken. Dies liegt daran, dass die Aktivierungsenergie zur Oxidation einer Si-N-Bindung ($E_a = 330\text{-}490$ kJ/mol) im Vergleich zu Si-C-Bindungen ($E_a = 90\text{-}140$ kJ/mol) höher ist [CHO00]. Deshalb ist die Oxidationsbeständigkeit des PHPS-Systems tendenziell besser als beim ABSE. Es muss jedoch beachtet werden, dass durch die vorherige Pyrolyse an Luft ein Großteil der Si-N- und Si-C-Bindungen in Si-O-Bindungen umgewandelt wurde, sodass dieser Effekt eine geringere Rolle spielt.

Wie oben dargestellt liegt die Grenztemperatur für die Zunderbeständigkeit für den Edelstahl 1.4301 bei 800 °C. Diese Temperatur stellt die maximale Einsatztemperatur des jeweiligen Stahls an Luft dar, wobei als Kriterium eine Gewichtsänderung von maximal $0,1$ mg/cm²*h festgelegt ist [TYS09]. Aus Abbildung 4.39 geht hervor, dass für die polysilazanbeschichteten Proben nach einer Oxidation bei 1000 °C die Gewichtszunahme deutlich unter dem Grenzwert von $0,1$ mg/cm²*h liegt. Somit lässt sich durch die ABSE- und vor allem PHPS-basierten Schichten die Einsatztemperatur des Edelstahls an Luft auf 1000 °C steigern.

4.4.2 Korrosionsuntersuchungen in Salzsäure

Nichtoxidische Precursoren im System Si(C)N und auch oxidische Systeme wie SiO_2 zeichnen sich durch eine sehr gute Säurebeständigkeit aus [FAN91, HAC05, HER09, WEI02]. Stähle neigen hingegen vor allem in sauren Umgebungsmedien zu Korrosion [TYS09]. Die chemische Beständigkeit precursorbeschichteter Stahlproben gegenüber Flüssigkeiten wurde daher durch Korrosionsversuche in einer 1n Salzsäure bei Raumtemperatur untersucht.

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich die PHPS-basierten Schichten durch eine bessere Schutzfunktion auszeichnen als die ABSE-Schichten. Daher wurden die Versuche lediglich an mit PHPS beschichteten und an Luft ausgelagerten 1.4301 Stahlproben durchgeführt. Um den Einfluss der Auslagerungstemperatur

auf die Korrosionsbeständigkeit zu bestimmen, erfolgte die vorherige thermische Behandlung der PHPS-basierten Schichten bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C. In Abbildung 4.43 ist der Massenverlust der unterschiedlichen Stahlproben als Funktion der Korrosionszeit in einer 1n Salzsäure dargestellt. Für die Auswertung wurde lediglich die abtragende Flächenkorrosion, nicht jedoch lokale Korrosionsarten wie die Loch-, Spalt- oder Spannungsrisskorrosion berücksichtigt.

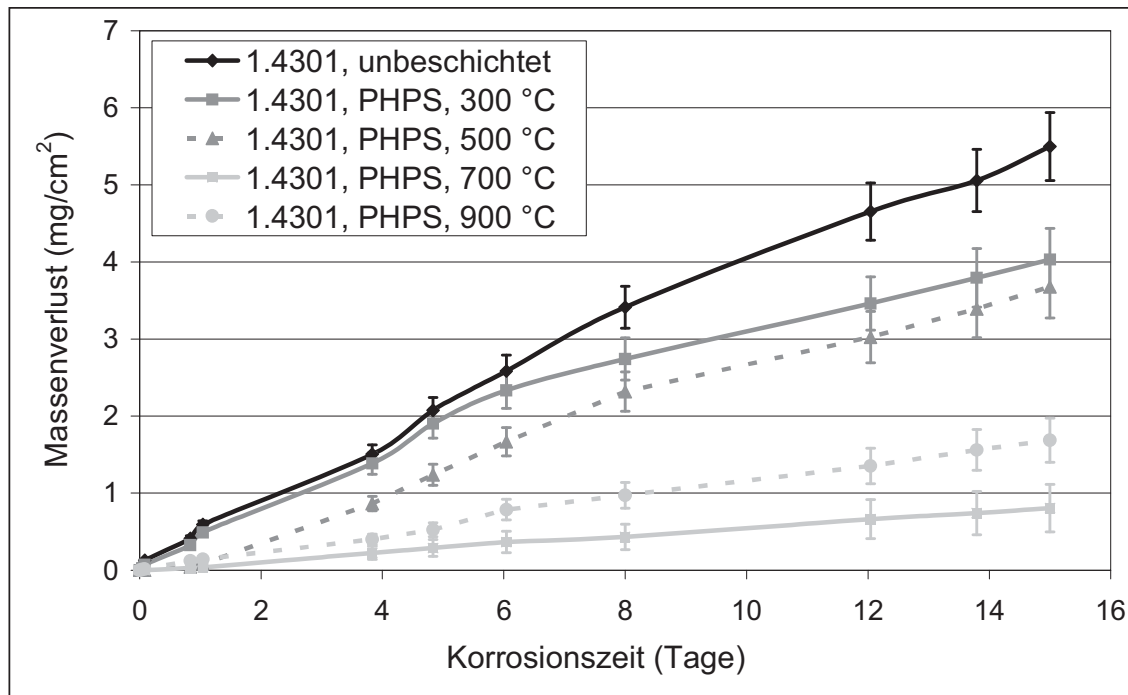


Abb. 4.43: Massenverlust unterschiedlich behandelte 1.4301 Stahlproben (unbeschichtet, PHPS-beschichtet und vorher bei 300, 500, 700 oder 900 °C an Luft ausgelagert) in Abhängigkeit von der Korrosionszeit in einer 1n Salzsäure bei 20 °C

Es ist zu erkennen, dass der unbeschichtete austenitische Edelstahl 1.4301 bereits eine gute Korrosionsbeständigkeit in der Säure besitzt. So beträgt die flächenbezogene Massenabnahme nach einer Korrosionszeit von 15 Tagen lediglich ca. 5,5 mg/cm². Die gute Korrosionsstabilität ist in der Bildung einer sehr dünnen (einige nm), dichten und passivierend wirkenden Chromoxidschicht an der Oberfläche begründet [BER91].

Durch eine PHPS-Beschichtung kann das Korrosionsverhalten des Edelstahls z. T. nochmals deutlich verbessert werden. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Korrosionsbeständigkeit der Precursorschichten tendenziell mit zunehmender Pyrolysetemperatur zunimmt. Dies liegt an der höheren chemischen Stabilität und Bindungsstär-

ke sowie der dichteren und kompakteren Struktur des resultierenden keramischen Systems im Vergleich zum polymeren Precursor.

Eine vorherige Auslagerung der Schichten bei 700 °C an Luft führt zur geringsten Massenabnahme der Proben und somit zur größten Steigerung der Korrosionsbeständigkeit des Stahls in einer 1n Salzsäure. Das etwas schlechtere Korrosionsverhalten der bei 900 °C pyrolysierten Stahlprobe kann sowohl in Schichtfehlern wie Rissen oder Abplatzungen als auch in der Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit des Edelstahlsubstrates begründet sein.

Es ist bekannt, dass eine Wärmebehandlung nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Stähle bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C oftmals zur Bildung von Chromcarbiden führt. Dies hat eine Chromverarmung an den Korngrenzen sowie eine erhöhte Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion zur Folge.

Durch die Reduzierung des C-Gehaltes im Stahl unter 0,03 Gew.-% (ELC- (Extra Low-Carbon) Stähle), durch die Zugabe von Stabilisatoren wie Titan, Tantal oder Niob, welche sehr stabile Carbide bilden oder durch ein Lösungsglühen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 °C kann die Chromcarbiddbildung jedoch deutlich vermindert bzw. rückgängig gemacht werden [BAR05]. Diese Maßnahmen erlauben es somit, hohe Wärmebehandlungs- bzw. Pyrolysetemperaturen bis ca. 1000 °C zu realisieren, ohne dass es zu einer wesentlichen Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit des Stahls kommt.

Wegen einer möglichen Chromcarbiddbildung bei höheren Temperaturen sollte der Beschichtungswerkstoff ebenfalls keinen Kohlenstoff enthalten. Auch aus diesem Grund ist das anorganische PHPS-System für die Beschichtungen besser geeignet als der ABSE-Precursor.

Insgesamt zeigen die Korrosionsuntersuchungen, dass die dünnen PHPS-basierten Schichten zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls in sauren Umgebungsmedien führen. Sowohl die polymeren, als auch die keramischen Schichten sind somit säurebeständig, dicht, weitgehend riss- und fehlerfrei sowie gut haftend. Die polysilazanbasierten Schichten eignen sich daher aufgrund ihrer Schutzwirkung auch sehr gut zum Korrosionsschutz von austenitischen Edelstählen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Entwicklung, Herstellung, Charakterisierung und Optimierung polysilazanbasierter Beschichtungen. Die Schichtentwicklung und -optimierung zielte dabei auf die Herstellung möglichst dicker, dichter und gut haftender Schutzschichten auf Edelstahlsubstraten ab, da durch polymerabgeleitete Schichten bisher noch kein effektiver Korrosions- und Oxidationsschutz von Edelstahl erreicht werden konnte. Hierfür war es notwendig, polysilazanbasierte Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten reproduzierbar herzustellen sowie deren Eigenschaften grundlegend zu untersuchen. So wurden das Umwandlungsverhalten, wesentliche Eigenschaften wie die Schichtdicke, die Haftfestigkeit oder die Härte sowie die Oxidations- und Korrosionsschutzwirkung polymerabgeleiteter Schichten in Abhängigkeit vom Precursorsystem sowie den Herstellungs- und Pyrolyseparametern diskutiert. Von besonderem Interesse war dabei, ob die gesamte Prozesskette von der Applikation bis zur thermischen Behandlung an Luft erfolgen kann, da auf diese Weise der Herstellungsprozess polymerabgeleiteter Schichten deutlich vereinfacht werden könnte.

Als Ausgangsmaterialien wurden die sich strukturell stark unterscheidenden Precursoren ABSE und PHPS ausgewählt, da beide Systeme wie ein gewöhnlicher Lack verarbeitet werden können, großtechnisch herstellbar bzw. erhältlich sind und eine hohe keramische Ausbeute besitzen. Zudem haben eigene Voruntersuchungen überwiegend auf Leichtmetallen gezeigt, dass die beiden Precursoren für eine Anwendung als Beschichtungsmaterial sehr gut geeignet sind. Das ABSE-Polycarbosilazan, das am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth entwickelt und bereits im technischen Maßstab (ca. 50 kg) hergestellt wurde, ist ein schmelzbarer und in unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslicher Feststoff. Beim Precursor PHPS (Clariant Advanced Materials GmbH) handelt es sich um ein rein anorganisches Polysilazan, das als 20 %ige Lösung in Di-n-butylether oder Xylol erhältlich ist. Die Verwendung zweier grundlegend unterschiedlicher Ausgangsprecursoren ermöglichte es zudem, Unterschiede im Umwandlungsverhalten sowie in den Eigenschaften der resultierenden Schichten zu untersuchen.

Die Ergebnisse der spektroskopischen und analytischen Messungen an den Pulvern und Schichten verdeutlichen, dass das Umwandlungsverhalten nicht nur vom jeweils verwendeten Precursorsystem, sondern auch von der Pyrolyseatmosphäre, der Pyrolysetemperatur sowie den Oberflächeneigenschaften des Ausgangsmaterials abhängig ist.

Als wichtiges und neues Ergebnis ist festzuhalten, dass die Herstellung und thermische Auslagerung der Schichten an Luft erfolgen kann. Dies bietet im Vergleich zu einer Auslagerung unter Inertbedingungen folgende Vorteile:

- Für die Herstellung keramischer Schichten sind keine Inertbedingungen nötig, welche oftmals einen kommerziellen Einsatz erschweren oder verhindern. Der Prozess wird dadurch einfacher, kostengünstiger und wirtschaftlicher.
- Die Umwandlung der Polymere in keramikartige Systeme findet bei tieferen Temperaturen statt, sodass die Substratmaterialien weniger thermisch belastet werden.
- Die keramische Ausbeute kann durch den Einbau von Sauerstoff gesteigert werden, was zu einer Reduzierung der Schwindung führt. Daher lassen sich dickere Schichten ohne Risse oder Fehler realisieren.
- Durch die Reaktion der Polysilazane mit oxidischen Oberflächen kommt es zur Ausbildung direkter chemischer Bindungen zwischen Schicht und Substrat, was eine sehr gute Haftung auf allen untersuchten Substratmaterialien zur Folge hat.
- Im Vergleich zur Auslagerung unter Inertbedingungen sind die Härte- und E-Modulwerte der sauerstoffreichen Schichten niedriger. Dies führt zu einer höheren Nachgiebigkeit der Schichten bei mechanischer Beanspruchung.
- Bei Pyrolysetemperaturen über 800 °C kommt es auf nichtrostenden Edelstählen zur Diffusion von Chrom an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Daraus resultieren eine sehr gute Haftung und Thermoschockbeständigkeit.

Über das Tauchbeschichtungsverfahren können ausgehend von dünnflüssigen ABSE- und PHPS-Lösungen gleichmäßige, gut haftende und homogene Schichten auf den unterschiedlichsten Substraten appliziert werden. Die resultierende Schichtdicke lässt sich unter Berücksichtigung der Schwindung nach der Theorie von Landau und Levich berechnen. Es konnte gezeigt werden, dass neben der Precursorstruktur auch der jeweilige Substratwerkstoff, dessen Vorbehandlung und Rauheit, die Beschichtungsparameter wie die Ziehgeschwindigkeit, das verwendete Lösungsmittel, die Viskosität der Beschichtungslösung sowie die Pyrolysetemperatur und -atmosphäre wichtige Einflussfaktoren auf die resultierenden Schichteigenschaften darstellen.

Die polymeren Systeme wandeln sich durch eine Pyrolyse bei Temperaturen über 700 °C in keramikartige Schichten um. Nach einer Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff werden Härtewerte von 13 GPa und E-Moduli bis 150 GPa erreicht.

Die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl lässt sich durch optimierte Precursorschichten deutlich verbessern. Dabei beruht die Oxidationsbeständigkeit auf der Ausbildung einer amorphen, dichten, sehr gut haftenden und passivierend wirkenden Si(N)CrO-Schutzschicht an der Oberfläche. Die Oxidationskinetik folgt daher einem parabolischen Oxidationsgesetz. Im Vergleich zu unbeschichteten Stahlproben kann durch eine dünne Precursorschicht die Massenzunahme bzw. die parabolische Oxidationskonstante bei Oxidationstemperaturen bis 1000 °C um bis zu zwei Größenordnungen reduziert werden.

Auf Basis der vorliegenden Arbeit ergeben sich weitere Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsarbeiten. Durch die einfache Applizierbarkeit und die spezifischen Eigenschaften der Precursorschichten sollten auch Substratwerkstoffe wie Kupfer, Glas oder Kunststoffe beschichtet und untersucht werden. Forschungsbedarf ist auch hinsichtlich der Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften – beispielsweise mittels Stift-Scheibe-Tribometer – vorhanden. Zur Erweiterung des Anwendungspotentials ist es auch sinnvoll, das Oxidations- und Korrosionsverhalten der Beschichtungen unter extremen Bedingungen wie in Verbrennungsgasen oder Salzschnmelzen zu untersuchen. Es muss berücksichtigt werden, dass das Potential polymerbasierter Beschichtungen noch nicht ausgereizt ist. Zukünftige Forschungsarbeiten an precursorbasierten Schichten sollten vor allem eine weitere Steigerung der Schichtdicke zum Ziel haben. Dies ist zum einen durch eine mehrfache Beschichtung und thermische Auslagerung und zum anderen durch die Zugabe von Füllstoffen realisierbar. Durch den Einbau unterschiedlichster Füllstoffe besteht zusätzlich die Möglichkeit, sowohl die mechanischen als auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der polymerbasierten Werkstoffe in weiten Grenzen zu beeinflussen. Eine Umwandlung der Schichten mittels Mikrowellen- oder Laserbehandlung ist ebenfalls vorteilhaft. Auf diese Weise könnten zum einen die Temperaturbelastung der Substratwerkstoffe und zum anderen die Herstellungszeiten bzw. -kosten reduziert werden.

Insgesamt stellen siliziumbasierte Precursoren eine vielversprechende Werkstoffklasse für Beschichtungen dar. Da es sich bei den Poly(carbo)silazanen um präkeramische Polymere handelt, kann der gesamte Bereich von polymeren bis zu keramischen Beschichtungen abgedeckt werden. Die industrielle Verfügbarkeit, die Applizierbarkeit über einfache Beschichtungsverfahren aus der Lackiertechnik sowie die Verarbeitbarkeit an Luft sind gute Voraussetzungen für eine zunehmende Verbreitung der Precursorschichten und die Erschließung neuer Anwendungsgebiete.

5 Summary and outlook

This work focused on the development, production, characterisation and optimisation of polysilazane-based coatings. The development and optimisation of the coatings aimed at producing preferably thick, dense and well-adherent barrier coatings on stainless steel substrates, since an effective corrosion and oxidation protection of stainless steel has not been achieved with polymer-derived coatings. It was important to be able to reproduce the production process of polysilazane-based coatings on different substrates as well as to conduct a basic investigation of the properties. Factors considered here were the conversion behaviour, essential properties such as layer thickness, adherence or hardness, as well as the oxidation and corrosion protection of polymer-derived coatings in dependence of the precursor system and the production and pyrolysis parameters. A special focus was on determining whether the entire process chain from the application to the thermal treatment can take place in air, as this could considerably simplify the manufacturing process of polymer-derived coatings.

ABSE and PHPS precursors have a fundamentally different structure and were selected as the base materials because both systems can be processed like a common varnish system, are commercially producible or available, and have a high ceramic yield. Furthermore, preliminary investigations mainly on light metals have shown that both precursors are very well suited as coating materials. The ABSE polycarbosilazane was developed at the Chair of Ceramic Materials Engineering (CME) at the University of Bayreuth and has already been produced on an industrial scale (approx. 50 kg). It is a meltable solid that is very soluble in nonpolar organic solvents. The precursor PHPS (Clariant Advanced Materials GmbH) is a pure inorganic polysilazane, which is available as a solution of 20 % by weight in di-n-butylether or xylene. Moreover, the application of two fundamentally different precursors enables an investigation of the differences in the conversion behaviour and the properties of the resulting coatings.

The results of the spectroscopic and analytic measurements on powders and coatings show that the conversion behaviour depends not only on the precursor system in use but also on the pyrolysis atmosphere, the pyrolysis temperature, and the surface properties of the base material.

An important, new finding to note here is that production and thermal treatment of the coatings can be carried out in air. This offers the following advantages when compared to a thermal treatment in inert atmospheres:

- Unlike under inert conditions, which often complicate or inhibit commercial applications, no inert conditions are necessary for the production of ceramic-like coatings, making the process simpler, more cost effective and more economical.
- The conversion of the polymers into ceramic-like systems takes place at lower temperatures, minimizing the thermal stress on the substrate materials.
- The ceramic yield can be increased by incorporating oxygen, leading to reduced shrinkage and making it possible to create thicker coatings without cracks or defects.
- Direct chemical bonds between the coating and the substrate are formed by the reaction of the polysilazanes with oxidic surfaces, leading to excellent adhesion of the coatings on all investigated substrates.
- The hardness and Young's moduli of the oxygen-rich coatings are lower compared to pyrolysis in an inert atmosphere, resulting in superior compliance of the coatings under mechanical stresses.
- Chromium diffusion at the interface between the coating and the stainless steel substrate is observable at pyrolysis temperatures above 800 °C. Excellent adhesion and thermal shock resistance of the coatings is the result.

Based on the low viscosity of ABSE and PHPS solutions, uniform, well-adherent and homogeneous coatings can be applied on different substrates using the dip-coating method. Taking shrinkage into account it is possible to calculate the resulting coating thickness according to the theory of Landau and Levich. In addition to the precursor structure, it was also possible to show that the respective substrate material, its pretreatment and roughness, the coating parameters such as the drawing speed, the solvent uses, the viscosity of the coating solution as well as the pyrolysis temperature and the pyrolysis atmosphere all represent important factors influencing the resulting coating properties.

The polymer systems change into ceramic-like coatings during pyrolysis at temperatures higher than 700 °C. After pyrolysis at 1000 °C in nitrogen, hardness values of 13 GPa and Young's moduli up to 150 GPa are reached.

Optimised precursor coatings greatly improve the oxidation and corrosion resistance of stainless steel. The oxidation resistance is based on the development of an amorphous, dense, well-adherent and passivating Si(N)CrO protective coating on the surface. The oxidation kinetics therefore follow a parabolic oxidation law. Compared to uncoated

steel samples, a thin precursor coating can reduce the increase in mass and the kinetic constant at oxidation temperatures up to 1000 °C by as much as two orders in magnitude.

Further starting points for future research arise from this present work. Due to the simple application and the specific properties of precursor coatings, other substrate materials such as copper, glass or plastics should also be coated and investigated. There is also a need for further research on the characterisation of tribological properties – for instance with the pin-on-disk test. To increase the application potential it would also be appropriate to investigate the oxidation and corrosion behaviour of the coatings under extreme conditions such as in combustion environments or in molten salts.

It must be considered that the potential of polymer-derived coatings has not yet been exhausted. Future investigations on precursor-based coatings should concentrate on further increasing coating thicknesses. This can be realised with multiple coating and thermal treatment steps or by incorporating filler materials. Through the introduction of different fillers it is also possible to influence both the mechanical and the physical-chemical properties of the polymer-derived materials within wide limits. The conversion of the coatings by means of microwave or laser treatment is also advantageous. This method may make it possible to reduce both the thermal stresses on the substrate materials as well as the production time and costs.

All in all, silicon-based precursors exhibit a promising material class for coatings. As poly(carbo)silazanes are preceramic polymers, the whole field from polymer to ceramic coatings can be covered. The industrial availability, the possible application using simple coating methods, and the processability in air are good conditions for an increasing propagation of precursor coatings and the development of new application fields.

6 Anhang

6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
ABO	Aluminiumbutoxid
ABSE	Ammonolyseprodukt des Bis-Dichlormethylsilylethans
a_c	Kontaktradius in nm
AFCOD	Active Filler Controlled Pyrolysis
AFM	Rasterkraftmikroskopie
$A(h)$	projizierte Kontaktfläche des Indenters als Funktion von h in m^2
A_{ker}	keramische Ausbeute
$Al(OBu)_3$	Aluminiumbutylat
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
c_1	Proportionalitätskonstante, ca. 0,8 für Newton'sche Flüssigkeiten
CMC	Ceramic Matrix Composite
CME	Ceramic Materials Engineering (Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth)
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Schichtdicke in m
d_0	Schichtdicke im Ausgangszustand in m
d_1	Schichtdicke nach der thermischen Auslagerung in m
E	E-Modul, Elastizitätsmodul
E_1	E-Modul der Probe in GPa
E_2	E-Modul des Indenters (Diamant: 1140 GPa)
E_A	Aktivierungsenergie in J/mol
EBC	Environmental Barrier Coating
EB-PVD	Electron-Beam Physical Vapour Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_r	reduzierter E-Modul in GPa
F	Kraft in N
FIB	Focused Ion Beam
F_{max}	maximale Kraft in N
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
g	Erdbeschleunigung in m/s^2
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung

GT	Gitterschnitt-Kennwert
h	Eindringtiefe in nm
H	Härte in N/mm ²
HAADF	High Angle Annular Dark Field
h _c	Kontakttiefe in nm
h _f	Tiefe des verbleibenden Eindrucks in nm
h _{max}	maximale Eindringtiefe in nm
HPS	Hydridopolysilazan
HV	Härte nach Vickers in GPa
IR	Infrarotspektroskopie
K ₀	Präexponentieller Faktor in nm ² /s
Kap.	Kapitel
K _p	Parabolische Oxidationskonstante in nm ² /s
LM	Lichtmikroskopie
LPI	Liquid Polymer Infiltration
m ₀	Masse im Ausgangszustand in g
m ₁	Masse nach der thermischen Auslagerung in g
MeHSiCl ₂	Dichlormethylsilan
MeViSiCl ₂	Dichlormethylvinylsilan
MS	Massenspektrometrie
OLED	Organische Leuchtdiode
PHPS	Perhydropolysilazan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical Vapour Deposition
R	ideale Gaskonstante = 8,314 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Steifigkeit in N/m
Si(OEt) ₄	Tetraethylorthosilikat
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
SiAlCN	Siliziumaluminiumcarbonitrid
SiBCN	Siliziumborcarbonitrid
SiC	Siliziumcarbid
SiCN	Siliziumcarbonitrid
SiCNO	Siliziumoxycarbonitrid
SiCO	Siliziumoxycarbid
-Si-C-Si-	Polycarbosilan
-Si-N-Si -	Polysilazan

-Si-O-Si-	Polysiloxan, Silikon
SiO ₂	Siliziumdioxid
-Si-Si-	Polysilan
SiTiCO	Siliziumtitanoxycarbid
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
T	absolute Temperatur in K
t	Zeit in s
Tab.	Tabelle
TBC	Thermal Barrier Coating
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TEOT	Tetraethylorthotitanat
TG	Thermogravimetrie
TZP	Tetragonales polykristallines Zirkoniumoxid
u	atomare Masseneinheit
U	Ziehgeschwindigkeit in m/s
V ₀	Volumen im Ausgangszustand in cm ³
V ₁	Volumen nach der thermischen Auslagerung in cm ³
V _P	Volumenanteil des Precursors in der Beschichtungslösung in %
vpm	volume parts per million
x(t)	Oxidschichtdicke nach der Zeit t in μm
x ₀	Oxidschichtdicke für die Zeit t = 0 s in μm
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Y ₂ O ₃ stabilisiertes ZrO ₂
ZBO	Zirkoniumbutoxid
Zr(OPro) ₄	Zirkonpropylat
γ _{LV}	Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas in N/m
η	dynamische Viskosität in Pa*s
ν ₁	Querkontraktionszahl der Probe (0,18)
ν ₂	Querkontraktionszahl des Indenters (Diamant: 0,07)
π	Kreiszahl π
ρ	Dichte in g/cm ³
ρ ₀	Dichte im Ausgangszustand in g/cm ³
ρ ₁	Dichte nach der thermischen Auslagerung in g/cm ³

6.2 Literaturverzeichnis

- [AEG04] M. A. Aegerter, M. Mennig, "Sol-gel technologies for glass producers and users", Kluwer, Boston (2004)
- [ALL07] D. Allebrandt (Probst), H. Hoche, H. Scheerer, E. Broszeit, C. Berger „Oxidation resistance of SiAlCN: H-coatings“, Surf. Coat. Technol. **201** (2007), 5172-5175
- [AN04] L. An, Y. Wang, L. Bharadwaj, L. Zhang, Y. Fan, „Silicoaluminium carbonitride with anomalously high resistance to oxidation and hot corrosion“, Adv. Eng. Mater. **6** (2004), 337-340
- [ASA00] T. Asam, „Schnelle Tiefenprofilanalytik mit der Glimmentladungsspektroskopie“, VDI-Seminar: Angewandte Oberflächen-, Grenzflächen- und Dünnschichtanalytik (2000)
- [AZE09] Herstellerangaben AZ Electronic Materials (2009)
- [BAB05] Z. Babiak, T. Wenz, "Grundlagen der thermischen Spritztechnik, Flamm- und Lichtbogenspritzen", in: Moderne Beschichtungsverfahren, Wiley-VCH, Weinheim (2005), 131-150
- [BAC05] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, „Moderne Beschichtungsverfahren“, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [BAH92] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, "Silicon carbonitride derived from an organometallic precursor: Influence of the microstructure on the oxidation behaviour", Ceram. Int. **18** (1992), 1-9
- [BAH93a] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, "Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: I, Thermal decomposition of the cross-linked polysilazane", J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993), 1156-1162
- [BAH93b] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, "Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: II, Thermal behavior at high temperatures under argon", J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993), 1163-1168
- [BAR05] H.-J. Bargel, G. Schulze, "Werkstoffkunde", 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2005)
- [BAS08] S. N. Basu, T. Kulkarni, H. Z. Wang, V. K. Sarin, „Functionally graded chemical vapor deposited mullite environmental barrier coatings for Si-based ceramics“, J. Europ. Ceram. Soc. **28** (2008), 437-445
- [BAU05] F. Bauer, U. Decker, A. Dierdorf, H. Ernst, R. Heller, H. Liebe, R. Mehnert, „Preparation of moisture curable polysilazane coatings Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy“, Prog. Org. Coat. **53** (2005), 183-190
- [BEH93] H.-H. Behncke, "Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten", HTM **48** (1993), 3-10
- [BER91] W. Bergmann, „Werkstofftechnik Teil 2: Anwendungen“, 2. Auflage, München (1991)

- [BER98] H. W. Bergmann, „Grundlagen der Materialwissenschaft (Metalle)“, Vorlesungsskript, Universität Bayreuth (1998)
- [BER01] T. Berlind, N. Hellgren, M. P. Johansson, L. Hultman, „Microstructure, mechanical properties, and wetting behavior of Si-C-N films grown by reactive magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.* **141** (2001), 145-155
- [BER05] S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, F. Aldinger, „Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion“, *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 289-299
- [BER06] E. Bernardo, P. Colombo, „SiAlON-based ceramics from filled preceramic polymers“, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006), 3839-3842
- [BIL95] J. Bill, F. Aldinger, „Precursor-derived covalent ceramics“, *Adv. Mater.* **7** (1995), 775-787
- [BIL96] J. Bill, D. Heimann, „Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites“, *J. Europ. Ceram. Soc.* **16** (1996), 1115-1120
- [BIL98] J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger, „Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes“, *Phys. Stat. Solidi (a)* **166** (1998), 269-296
- [BIL01] J. Bill, T. W. Kamphowe, A. Müller, T. Wichmann, A. Zern, A. Jalowiecki, J. Mayer, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, F. Aldinger, „Precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization“, *Appl. Organomet. Chem.* **15** (2001), 777-793
- [BLU89] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, „Preceramic polymer pyrolysis. Part 1. Pyrolytic properties of polysilazanes“, *J. Mater. Sci.* **24** (1989), 1707-1718
- [BLU90] Y. D. Blum, R. M. Platz, E. J. Crawford, „Glass strengthening by polymer-derived ceramic coatings“, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990), 170-172
- [BLU01] Y. D. Blum, B. Macqueen, „Modification of hydrosiloxane polymers for coating applications“, *Surf. Coat. Int. Part B: Coat. Trans.* **84** (2001), 27-33
- [BOR93] R. K. Bordia, A. Jagota, „Crack growth and damage in constrained sintering films“, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [10] (1993), 2475-2485
- [BRA07a] S. Brahmamdam, R. Raj, „Novel composites constituted from hafnia and a polymer-derived ceramic as an interface: phase for severe ultrahigh temperature applications“, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007), 3171-3176
- [BRA07b] S. Brand, A. Dierdorf, H. Liebe, F. Osterod, G. Motz, M. Günthner, „Polysilazane enthaltende Beschichtungen zur Vermeidung von Zunderbildung und Korrosion“, DE 10 2006 008 308 A1 (2007)

- [BRE48] S. D. Brever, C. P. Haber, „Alkylsilazanes and some related compounds“, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948), 3888-3891
- [BRI90] C. J. Brinker, G. W. Scherer, „Sol-gel science“, Academic Press, Boston (1990)
- [BUN09] Herstellerangaben Bungard Elektronik GmbH & Co. KG (2009)
- [BUT01] E. Butchereit, K. G. Nickel, A. Müller, “Precursor-derived Si-B-C-N ceramics: Oxidation kinetics”, J. Am. Ceram. Soc. **84** [101] (2001), 2184-2188
- [CAB91] A. L. Cabrera, J. F. Kirner, J. N. Armor, „Oxidation protection for a variety of transition metals and copper via surface silicides formed with silane containing atmospheres“, J. Mater. Res. **6** [1] (1991), 71-79
- [CAO04] X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, J. Europ. Ceram. Soc. **24** (2004), 1-10
- [CHA95] R. Chatterjee-Fischer et al., „Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen Nitrieren und Nitrocarburieren“, 2. Auflage, Renningen-Malmsheim (1995)
- [CHE01] D. Chen, “Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review”, Solar Energy Materials & Solar Cells **68** (2001), 313-336
- [CHO92] N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, “Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds”, Chem. Mater. **4** (1992), 141-146
- [CHO00] G. Chollon, “Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems”, J. Europ. Ceram. Soc. **20** (2000), 1959-1974
- [CHO03] K. L. Choy, “Chemical vapour deposition of coatings”, Prog. Mater. Sci. **48** (2003), 57-170
- [CIN01] M. K. Cinibulk, T. A. Parthasarathy, “Characterization of oxidized polymer-derived SiBCN fibers”, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001), 2197-2202
- [CLA09] Herstellerangaben Clariant Advanced Materials GmbH (2009)
- [COL94] P. Colombo, T. E. Paulson, C. G. Pantano, “Atmosphere effects in the processing of silicon carbide and silicon oxycarbide thin films and coatings”, J. Sol-Gel Sci. & Tech. **2** (1994), 601-604
- [COL97] P. Colombo, T. E. Paulson, C. G. Pantano, “Synthesis of silicon carbide thin films with polycarbosilane (PCS)”, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997), 2333-2340
- [COL99] P. Colombo, M. Modesti, “Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer”, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999), 573-578
- [COL01] P. Colombo, A. Martucci, O. Fogato, P. Villoresi, “Silicon carbide films by laser pyrolysis of polycarbosilane”, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001), 224-226
- [COL03] P. Colombo, E. Bernardo, “Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers”, Compos. Sci. Tech. **63** (2003), 2353-2359

- [COR00] R. J. P. Corriu, "Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen", *Angew. Chem.* **112** (2000), 1432-1455
- [CRO06a] T. J. Cross, R. Raj, S. V. Prasad, T. E. Buchheit, D. R. Tallant, "Mechanical and tribological behaviour of polymer-derived ceramics constituted from $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **89** [12] (2006), 3706-3714
- [CRO06b] T. J. Cross, R. Raj, S. V. Prasad, D. R. Tallant, "Synthesis and tribological behavior of silicon oxycarbonitride thin films derived from poly(urea)methyl vinyl silazane", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3** (2006), 113-126
- [DAV01] J. R. Davis, „Surface Engineering for corrosion and wear resistance“, ASM International (2001), 110-116
- [DEL94] O. Delverdier, M. Monthieux, D. Mocaer, R. Pailler, "Thermal behavior of polymer-derived ceramics. IV. Si-C-N-O fibers from an oxygen-cured polycarbosilazane", *J. Europ. Ceram. Soc.* **14** (1994), 313-325
- [DER00] O. Dernovsek, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, W. Acchar, P. Greil, "Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures", *J. Mater. Sci.* **35** (2000), 2201-2207
- [DES90] O. De Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Duran, "Protective glass coatings on metallic substrates", *J. Non-Cryst. Sol.* **121** (1990), 338-343
- [DIM96] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. Scardi, "Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ films", *Thin Solid Films* **286** (1996), 127-135
- [DRA98] E. Drabarek, K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, D. Mitchell, „Sol-gel preparation of thick $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ films on stainless steel“, in *Ceramic Transactions, Sol-gel processing of advanced materials*, **81** (1998), 119-132
- [DUR04] K. Durst, M. Göken, "Nanoindentierung – Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften“, in: *Met. Sonderband 36 (Metallographietagung Bochum)*, Ed. M. Pohl (2004), 319-328
- [ECK87] H.-J. Eckstein, „Technologie der Wärmebehandlung von Stahl“, 2. Auflage, Leipzig (1987)
- [FAN91] I. Fanderlik, „Silica glass and its application“, Elsevier, Amsterdam (1991)
- [FCT09] Herstellerangaben FCT Ingenieurkeramik GmbH (2009)
- [FER02] C. Fernandez-Ramos, J. C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsonnet, A. Fernandez, "Tribological behaviour and chemical characterisation of Si-free and Si-containing carbon nitride coatings", *Diamond and Related Materials* **11** (2002), 169-175
- [FER03] „Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung“, DIN 8580, Beuth Verlag, Berlin (2003), 1-13

- [FUN94] O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda, "Conversion mechanism of perhydropolysilazane into silicon nitride-based ceramics", *J. Mater. Sci.* **29** (1994), 4883-4888
- [GAL01] D. Galusek, F. L. Riley, R. Riedel, "Nanoindentation of a polymer-derived amorphous silicon carbonitride ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [5] (2001), 1164-1166
- [GRE00] P. Greil, „Polymer derived engineering ceramics“, *Adv. Eng. Mater.* **2** (2000), 339-348
- [GRE95] P. Greil, „Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers“, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995), 835-848
- [GUE04] M. Günthner, „Neuartige Gradientenschichten auf Metallen durch Reaktion mit SiCN-Precursoren“, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2004)
- [GUE09] M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz, "Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation", *J. Europ. Ceram. Soc.* **29** (2009), 2061-2068
- [GUG92] M. Guglielmi, P. Colombo, F. Peron, L. Mancinelli Degli Esposti, "Dependence of thickness on the withdrawal speed for SiO₂ and TiO₂ coatings obtained by the dipping method", *J. Mater. Sci.* **27** (1992), 5052-5056
- [HAC05] J. Hacker, "Entwicklung einer preiswerten keramischen Faser für den Anwendungsbereich bis 1400 Grad Celsius auf der Basis eines spinnfähigen siliciumorganischen Polymers", Dissertation, Universität Bayreuth (2005)
- [HAL00] C. Haluschka, H.-J. Kleebe, R. Franke, R. Riedel, „Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties“, *J. Europ. Ceram. Soc.* **20** (2000), 1355-1364
- [HAN89] "Handbook of chemistry and physics", Eds. R. C. West, D. R. Lide, M. J. Astle, W. H. Beyer, CRC Press Inc., Boca Raton, **70** (1989-1990)
- [HAS83] Y. Hasegawa, K. Okamura, "Synthesis of continuous silicon carbide fibre", *J. Mater. Sci.* **18** (1983), 3633-3648
- [HAU96] R. Haug, D. Heimann, J. Bill, F. Aldinger, „Keramische Oxidationsschutzschichten aus polymeren Vorstufen“, in: *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Ed. G. Ziegler (1996), 429-432
- [HAU99] R. Hauk, G. H. Frischat, K. Ruppert, „Sol-gel preparation of scratch-resistant Al₂O₃ coatings on float glass“, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **72** (1999), 386-392
- [HCS09] Herstellerangaben H.C.Starck (2009)
- [HEI05] F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer, „A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization“, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **16** (2005), 883-888
- [HER09] Herstellerangaben Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG (2009)

- [HES95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [HIL05] A. Hilbig, E. Müller, R. Wenzel, G. Roewer, E. Brendler, G. Irmer, G. Schreiber, „The microstructure of polymer-derived amorphous silicon carbide layers“, *J. Europ. Ceram. Soc.* **25** (2005), 151-156
- [HOE03] F. Hönacker, R. Riedel, „Influence of Ti-based fillers on the thermal decomposition and phase development of polysiloxane derived materials“, *Adv. Eng. Mater.* **5** (2003), 122-125
- [HUA02] Y. Z. Huang, S. Lozano-Perez, R. M. Langford, J. M. Titchmarsh, M. L. Jenkins, „Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens of crack tips using focused ion beam milling“, *Journal of Microscopy* **207** (2002), 129-136
- [ISO92] T. Isoda, H. Kaya, H. Nishii, O. Funayama, T. Suzuki, Y. Tashiro, „Perhydropolysilazane precursors to silicon nitride ceramics“, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2** (1992), 151-160
- [IWA01] Y. Iwamoto, W. Völger, E. Kroke, R. Riedel, „Crystallization behavior of amorphous silicon carbonitride ceramics derived from organometallic precursors“, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001), 2170-2178
- [IZU98] K. Izumi, N. Minami, Y. Uchida, „Sol-gel-derived coatings on steel sheets“, *Key Engineering Materials* **150** (1998), 77-88
- [JAC01] N. S. Jacobson, E. J. Opila, K. N. Lee, „Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5** (2001), 301-309
- [JED04] P. Jędrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, „Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD“, *Thin Solid Films* **447-448** (2004), 201-207
- [JON89] R. W. Jones, „Fundamental principles of sol-gel technology“, Brookfield (1989)
- [KAM04] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, „Ordered mesoporous ceramics stable up to 1500 °C from diblock copolymer mesophases“, *J. Am. Ceram. Soc.* **126** (2004), 14708-14709
- [KAM07] M. Kamperman, P. Du, R. O. Scarlat, E. Herz, U. Werner-Zwanziger, R. Graf, J. W. Zwanziger, H. W. Spiess, U. Wiesner, „Composition and morphology control in ordered mesostructured high-temperature ceramics from block copolymer mesophases“, *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007), 2096-2108
- [KER02] F. Kern, R. Gadow, „Liquid phase coating process for protective ceramic layers on carbon fibers“, *Surf. Coat. Technol.* **151-152** (2002), 418-423
- [KER04] F. Kern, R. Gadow, „Deposition of ceramic layers on carbon fibers by continuous liquid phase coating“, *Surf. Coat. Technol.* **180-181** (2004), 533-537

- [KIO09] Herstellerangaben Kion Corporations (2009)
- [KLE96] H.-D. Klein, F. König, „Production, properties and applications of silicon monoxide“, in: Tailor-made silicon-oxygen compounds, Eds. R. Corriu, P. Jutzi (1996), 141-145
- [KOE08] U. König, „Nachhaltige Oberflächentechnik – Trends und Herausforderungen“, Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., Vortrag, Duisburg (2008)
- [KOJ02] A. Kojima, S. Hoshii, T. Muto, „Characteristics of polysilazane compound and its application as coating for carbon material“, J. Mater. Sci. Lett. **21** (2002), 757-760
- [KOK07] S. Kokott, G. Motz, „Cross-linking via electron beam treatment of a tailored polysilazane (ABSE) for processing of ceramic SiCN-fibers“, Soft Materials **4** (2007), 165-174
- [KOK09] S. Kokott-Wenderoth, „Herstellung und Charakterisierung Multiwall-Carbon-Nanotube-verstärkter keramischer SiCN-Fasern“, Dissertation, Universität Bayreuth (2009)
- [KRA02] H.-J. Krauss, G. Motz, „Laser pyrolysis of polysilazane A new technique for the generation of ceramic-like coatings and structures“, Key Eng. Mater. **206-213** (2002), 467-470
- [KRE08] W. Krenkel, „Ceramic matrix composites“, Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- [KRO00] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, „Silazane derived ceramics and related materials“, Mater. Sci. Eng. **R 26** (2000), 97-199
- [KUB04] T. Kubo, E. Tadaoka, H. Kozuka, „Formation of silica coating films from spin-on polysilazane at room temperature and their stability in hot water“, J. Mater. Res. **19** (2004), 635-642
- [KUB06] T. Kubo, H. Kozuka, „Conversion of perhydropolysilazane-to-silica thin films by exposure to vapour from aqueous ammonia at room temperature“, J. Ceram. Soc. Jap. **114** (2006), 517-523
- [LAB93] M. Labrousse, M. Nanot, P. Boch, E. Chassagneux, „Ex-polymer SiC coatings with Al₂O₃ particulates as filler materials“, Ceram. Int. **19** (1993), 259-267
- [LAN42] L. D. Landau, B. G. Levich, Acta Physiochim, U.R.S.S. **17** (1942), 42-54
- [LAV91] A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat, N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Lecerq, H. Mutin, A. Vioux, „Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride“, J. Europ. Ceram. Soc. **8** (1991), 221-227
- [LEE00] K. N. Lee, „Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics“, Surf. Coat. Technol. **133-134** (2000), 1-7
- [LI01] Y.-L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, F. Babonneau, „Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics“, Appl. Organomet. Chem. **15** (2001), 820-832

- [LOH00] P. P. Loh, X. Bao, M. R. Nangrejo, M. J. Edirisinghe, "Coating with amorphous silicon carbide using polymeric precursors", *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000), 587-589
- [LUE97] J. Lücke, J. Hacker, D. Suttor, G. Ziegler, „Synthesis and characterization of silazane-based polymers as precursors for ceramic matrix composites“, *Appl. Organomet. Chem.* **11** (1997), 181-194
- [LUG05] E. Lugschneider, K. Bobzin M. Maes, A. Erdle, „Innovation in der PVD-Technologie für Hochleistungsanwendungen“, in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim (2005), 57-70
- [LUK07] A. Lukacs, "Polysilazane precursors to advanced ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86** (2007), 9301-9306
- [MEN04] M. Mennig, M. Schmitt, C. Fink-Straube, H. Schmidt, „Colored coatings on glass based on noble metal colloids“, in: *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Kluwer, Boston (2004), 161-168
- [MEN09] Herstellerangaben Menzel-Gläser (2009)
- [MER03] M. Merkel, K.-H. Thomas, „Taschenbuch der Werkstoffe“, 6. Auflage, Leipzig (2003)
- [MIL97] D. V. Miller, D. L. Pommell, G. H. Schiroky, "Fabrication and properties of SiC/SiC composites derived from cerasetTM SN preceramic polymer", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **18** (1997)
- [MIY95] K. Miyazawa, K. Suzuki, M. M. Y. Wey, "Microstructure and oxidation-resistant property of sol-gel-derived ZrO₂-Y₂O₃ films prepared on austenitic stainless steel substrates", *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995), 347-355
- [MOC93] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain, C. Richard, J. P. Pillot, J. Donogues, C. Gerardin, F. Taulelle, "Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors Part I The organic/inorganic transition", *J. Mater. Sci.* **28** (1993), 2615-2631
- [MOH05] M. Mohaupt, „Oberflächentechnik, Bericht zur Branche“, IKB Information (2005)
- [MOT98] G. Motz, G. Ziegler, "Herstellung polymerer und keramischer Schichten über modifizierte Polysilazane“, *Proc. 'Werkstoffwoche 98'*, München, Symp. 9, Keramik, Eds. G. Ziegler, W. Hermel und H. Riedel, VII (1998), 667-671
- [MOT00] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler, „Special modified silazanes for coatings, fibers and CMC's“, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **21** [4] (2000), 307-314
- [MOT02a] G. Motz, G. Ziegler, "Simple processability of precursor-derived SiCN coatings by optimised precursors", *Proc. 7th conference of the European Ceramic Society, Key Engineering Materials* **206-213** (2002), 475-478
- [MOT02b] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler, „New SiCN-fibers from the ABSE polycarbosilazane“, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **23** [3] (2002), 255-260

- [MOT03] G. Motz, T. Kabelitz, G. Ziegler, „Polymeric and ceramic-like coatings for protection of (light) metals against oxidation and corrosion”, Proc. 8th Conf. & Exhibition of the Europ. Ceram. Soc., Istanbul (2003)
- [MOT04] G. Motz, Y. Albrecht, M. Günthner, G. Ziegler, „Direct and hard gradient coatings on the basis of SiCN precursors for protection of (light) metals”, Proc. 4th Int. Conf. The Coat. in Manuf. Engineering, Eds. K.-D. Bouzakis, B. Denkena, M. Geiger, H.-K. Tönshoff, F.-W. Bach, U. Popp (2004), 149-156
- [MUC91] MUCAL, Programm zur Berechnung von Absorptionsquerschnitten, <http://www.csrii.iit.edu/periodic-table.html>, (1991)
- [MUC94a] M. R. Mucalo, N. B. Milestone, I. C. Vickridge, M. V. Swain, “Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors, Part I SiC and “Si₃N₄/Si₂N₂O” coatings on alumina substrates”, J. Mater. Sci. **29** (1994), 4487-4499
- [MUC94b] M. R. Mucalo, N. B. Milestone, “Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors, Part II SiC on metal substrates”, J. Mater. Sci. **29** (1994), 5934-5946
- [MUE03] K.-P. Müller, „Praktische Oberflächentechnik“, Vieweg, Braunschweig (2003)
- [MUE97] E. Müller, H.-P. Martin, „Nichtoxidkeramik aus siliciumorganischen Polymeren“, J. prakt. Chem. **339** (1997), 401-413
- [NIC99] K. G. Nickel, “Corrosion: No problem for precursor-derived covalent ceramics?”, in Precursor Derived Ceramics, Eds. J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, Wiley VCH, Weinheim (1999), 188-196
- [NYQ97] R. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leugers, R. O. Kagel, „Handbook of infrared and raman spectra of inorganic and organic salts, Vol. 4: Infrared spectra of inorganic compounds”, Academic press (1997)
- [OLI92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, J. Mater. Res. **7** (1992), 1564-1583
- [OLI04] P. W. Oliveira, M. Mennig, M. A. Aegerter, H. Schmidt, “Interference coatings”, in: Sol-gel technologies for glass producers and users, Kluwer, Boston (2004), 195-206
- [PAR54] L. G. Parrat, “Surface studies of solids by total reflection of X-rays”, Phys. Rev. **95** [2] (1954), 359-369
- [PAR02] I.-W. Park, K. H. Kim, „Coating materials of TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N by plasma-enhanced chemical vapor deposition for mechanical applications”, J. Mater. Proc. Technol. **130-131** (2002), 254-259
- [PET01] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, W. A. Kaysser, “Status and development of EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines”, Adv. Eng. Mater. **3** (2001), 193-204

- [PEU90] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, "Ceramics from organometallic polymers", *Adv. Mater.* **2** (1990), 398-404
- [PRI09] Herstellerangaben Prinz Optics GmbH (2009)
- [PRO05] D. Probst, H. Hoche, Y. Zhou, R. Hauser, T. Stelzner, H. Scheerer, E. Broszeit, C. Berger, R. Riedel, H. Stafast, E. Koke, „Development of PE-CVD Si/C/N:H films for tribological and corrosive complex-load conditions“, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005), 355-359
- [RAE00] E. Rädlein, "Microscopy of coatings", in: *Encyclopedia of analytical chemistry*, Ed. R. A. Meyers, Chichester (2000), 1787-1825
- [RIE92] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, „Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures“, *Nature* **355** (1992), 714-717
- [RIE06] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, "Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications – A review", *J. Ceram. Soc. Japan* **114** (2006), 425-444
- [SCH88] H. Scholz, „Glas“, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- [SCH91] M. Schütze, „Die Korrosionsschutzwirkung oxidischer Deckschichten unter thermisch-chemisch-mechanischer Werkstoffbeanspruchung“, *Materialkundlich-Technische Reihe 10*, Eds. G. Petzow, F. Jeglitsch, Stuttgart (1991)
- [SCH98] S. T. Schwab, R. C. Gräf, C. R. Blanchard, S. F. Dec, G. G. Maciel, „The pyrolytic conversion of perhydropolysilazane into silicon nitride“, *Ceram. Int.* **24** (1998), 411-414
- [SCH03a] M. Scheffler, O. Dernovsek, D. Schwarze, A. H. A. Bressiani, J. C. Bressiani, W. Achchar, P. Greil, "Polymer/filler derived NbC composite ceramics", *J. Mater. Sci.* **38** (2003), 4925-4931
- [SCH03b] W. Schäfer, W. D. Vogel, „Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration“, in: *Keramische Verbundwerkstoffe*, Ed. W. Krenkel, Wiley-VCH, Weinheim (2003), 76-94
- [SCH04] M. Schulz, M. Börner, J. Göttert, T. Hanemann, J. Haußelt, G. Motz, „Cross linking behavior of preceramic polymers effected by UV- and synchrotron radiation“, *Adv. Eng. Mater.* **6** (2004), 676-680
- [SCH05a] M. Scheffler, P. Colombo, "Cellular Ceramics", Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [SCH05b] M. Schem, „Mikrostrukturierung von Lanthanoid-dotierten, Sol-Gel-basierten dünnen Schichten“, Dissertation, Universität Münster (2005)
- [SEI96] J. Seitz, J. Bill, "Production of compact polysilazane-derived Si/C/N-ceramics by plastic forming", *J. Mat. Sci. Lett.* **15** (1996), 391-393
- [SEY83] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, "A liquid silazane precursor to silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983), C13-C14

- [SEY84] D. Seyferth, G. H. Wiseman, "High-yield synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane", *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984), C132-C133
- [SEY89] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, "Stoichiometric and catalytic ring opening of hexaalkylcyclodisilazanes by organoalkali reagents", *Organometallics* **8** (1989), 1980-1986
- [SEY91] D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, C. A. Sobon, "Pre-ceramic polymers as "reagents" in the preparation of ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 2687-2689
- [SHA05] S. R. Shah, R. Raj, "Nanodevices that explore the synergies between PDCs and carbon nanobubes", *J. Europ. Ceram. Soc.* **25** (2005), 243-249
- [SIG09] Herstellerangaben Sigma-Aldrich® (2009)
- [SPE09] Herstellerangaben Spectrum Analytik GmbH (2009)
- [STA07] *Stahlschlüssel*, 21. Auflage (2007)
- [STO21] A. Stock, K. Somieski, "Siliciumwasserstoffe, X.: Stickstoffhaltige Verbindungen", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **54** (1921), 740-758
- [SUG92] T. Sugama, N. Carciello, "Pre-ceramic polysilazane coatings for cold-rolled steels", *Mater. Lett.* **14** (1992), 322-328
- [SUN04] K. B. Sundaram, Z. Alizadeh, R. M. Todi, V. H. Desai, "Investigations on hardness of rf sputter deposited SiCN thin films", *Mater. Sci. Eng.* **A368** (2004), 103-108
- [SUN05] I.-K. Sung, M. M. Christian, D.-P. Kim, P. J. A. Kenis, "Tailored macroporous SiCN and SiC structures for high temperature fuel reforming", *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005), 1336-1342
- [SUR09] Herstellerangaben Surface systems & technology GmbH & Co KG (2009)
- [SZA05] A. Szabo, „Entwicklung und Stand der thermischen CVD-Hartstoffbeschichtung“, in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim (2005), 71-94
- [THY09] Herstellerangaben ThyssenKrupp AG (2009)
- [TOR90] W. Toreki, C. D. Batich, M. D. Sacks, A. A. Morrone, "Synthesis and applications of a vinylsilazane pre-ceramic polymer", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **11** (1990), 1371-1386
- [TOR06] J. D. Torrey, R. K. Bordia, C. H. Henager Jr, Y. Blum, Y. Shin, W. D. Samuels, "Composite polymer derived ceramic system for oxidizing environments", *J. Mater. Sci.* **41** (2006), 4617-4622
- [TOR07] J. D. Torrey, R. K. Bordia, "Phase and microstructural evolution in polymer-derived composite systems and coatings", *J. Mater. Res.* **22** (2007), 1959-1966
- [TOR08] J. D. Torrey, R. K. Bordia, "Processing of polymer-derived ceramic composite coatings on steel", *J. Am. Ceram. Soc.* **91** [1] (2008), 41-45
- [TRA00] S. Traßl, D. Suttor, G. Motz, E. Rößler, G. Ziegler, "Structural characterization of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors", *J. Europ. Ceram. Soc.* **20** (2000), 215-225

- [TRA01] S. Traßl, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler, "Characterization of the free carbon phase in precursor-derived SiCN-ceramics", *J. Non-Cryst. Sol.* **293-295** (2001), 231-267
- [TRA02a] S. Traßl, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler, "Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived Si-C-N ceramics: I, Spectroscopic methods", *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002), 239-244
- [TRA02b] S. Traßl, H.-J. Kleebe, H. Störmer, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler, "Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived Si-C-N ceramics: II, Comparison of different polysilazane precursors", *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002), 1268-1274
- [TRA02c] S. Traßl, „Spektroskopische Charakterisierung des Einflusses der Precursorstruktur auf das Pyrolyseverhalten von Si-C-N Precursorkeramiken“, Dissertation, Universität Bayreuth (2002)
- [TRO01] K.-H. Trostmann, „Korrosion“, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- [VER73] W. Verbeek (Bayer AG), German Patent 2218960 (1973), US Patent 3853567
- [VER74] W. Verbeek, G. Winter (Bayer AG), German Patent 2236078
- [VET06] J. Vetterlein, A. Mehner, B. Felde, „Partielles Niederdruckaufkohlen durch lokale Aufbringung von Diffusionssperrschichten im Sol-Gel-Verfahren“, *Journal of Heat Treatment and Materials* (2006), 178-185
- [WAN05] Y. Wang, L. An, Y. Fan, L. Zhang, S. Burton, Z. Gan, „Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005), 3075-3080
- [WEG98] C. W. Wegst, „Stahlschlüssel“, 18. Auflage, Marbach (1998)
- [WEI81] J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, H. Krieg, „Calculation of heterogeneous phase equilibria in oxide-nitride systems“, *Calphad* **5** (1981), 125-140
- [WEI02] W. Weibelzahl, „Herstellung und Eigenschaften von polymerabgeleiteten SiCN-Precursorkeramiken“, Dissertation, Universität Bayreuth (2002)
- [WYN84] K. Wynne, R. Rice, "Ceramics via polymer pyrolysis", *Ann. Rev. Mater. Sci.* **14** (1984), 297-334
- [YAJ78] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, „Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor“, *Nature* **273** (1978), 525-527
- [YAJ81] S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, Y. Hasegawa, "Synthesis of polytitano carbosilane and its conversion to inorganic compounds", *J. Mater. Sci.* **16** (1981), 1349-1355
- [YAM88] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, K. Okamura, "Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor", *J. Mater. Sci.* **23** (1988), 2589-2594

- [ZES02] J. Zeschky, S. H. J. Lo, M. Scheffler, H.-W. Höppel, M. Arnold, P. Greil, „Polysiloxane-derived ceramic foam for the reinforcement of Mg alloy”, *Int. J. Mater. Res.* **93** (2002), 812-818
- [ZES03] J. Zeschky, F. Götz-Neunhöffer, J. Neubauer, S. H. J. Lo, B. Kummer, M. Scheffler, P. Greil, „Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics”, *Compos. Sci. Tech.* **63** (2003), 2361-2370
- [ZHU07] Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan, D. Jiang, “Fabrication 2.5D SiC_f/SiC composite using polycarbosilan/SiC/Al mixture for matrix derivation”, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007), 969-972
- [ZIE99] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Traßl, W. Weibelzahl, „Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers“, *Mater. Chem. Phys.* **61** (1999), 55-63
- [ZIM05] H. Zimmermann, H.-M. Höhle, „Triplex II – Die Entwicklung eines wirtschaftlichen Hochleistungsplasmaspritzsystems für höchste Qualitätsansprüche selbst unter extremen Produktionsbedingungen“, in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim (2005), 177-198

6.3 Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen

G. Motz, Y. Albrecht, M. Günthner, G. Ziegler

“Direct and hard gradient coatings on the basis of SiCN precursors for protection of (light) metals”, Proc. 4th Int. Conf. The Coatings in Manuf. Engineering, Erlangen/Germany, 5.-7. April 2004, Eds. K.-D. Bouzakis, B. Denkena, M. Geiger, H.-K. Tönshoff, Fr.-W. Bach, U. Popp (2004), 149-156

M. Günthner, Y. Albrecht, G. Motz

“Polymeric and ceramic-like coatings on the basis of SiN(C) precursors for protection of metals against corrosion and oxidation”, Cer. Eng. Sci. Proc., Eds. A. Wereszczak, E. Lara-Curzio, 22.-27. January 2006, Cocoa Beach, Florida, USA 27 [3] (2007), 277-284

S. Brand, A. Dierdorf, H. Liebe, F. Osterod, G. Motz, M. Günthner

„Polysilazane enthaltende Beschichtungen zur Vermeidung von Zunderbildung und Korrosion“, DE 10 2006 008 308 A1 (2007)

G. Motz, M. Günthner

„Eigenschaften und Anwendungen polymerer und keramikartiger Schichten auf Polysilazanbasis“, in: Beschichtungstechnik, Tagungsband zum 11. Werkstofftechnischen Kolloquium, TU Chemnitz, Ed. B. Wielage (2008), 200-208

O. J. U. Flores, M. Günthner, W. Krenkel, G. Motz

„BN-filled preceramic polymers as barrier coatings on steel“, International Symposium for Research Scholars on Metallurgy, Materials Science & Engineering (ISRS-2008), 10.-12. December, IIT Madras, Chennai, India (2008)

M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz

“Particle-filled PHPS silazane-based coatings on steel“, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **6** [3] (2009), 373-380

M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz

“Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation“, J. Europ. Ceram. Soc. **29** (2009), 2061-2068

T. Kraus, M. Günthner, W. Krenkel, G. Motz

„cBN-particle-filled SiCN-precursor coatings“, Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics **108** [8] (2009), 476-482

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth angefertigt. Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe.

Herrn Prof. Dr. Scheffler danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Herrn Dr. Günter Motz möchte ich für die hervorragende fachliche Betreuung, für seine Unterstützung bei allen auftretenden Problemen, für seine Offenheit und Geduld sowie für das angenehme Klima im Büro ganz besonders Dank sagen.

Für die Unterstützung und Hilfestellung bei technischen Problemen danke ich Herrn Bernd Martin sowie Herrn Sven Scheler.

Ein herzlicher Dank gilt Herrn Hanspeter Adelhardt und Herrn Werner Reichstein für die Einweisung und Unterstützung am REM sowie am Röntgendiffraktometer.

Herrn Hans Lassner, Herrn Bernd Deuerling, Herrn Johannes Preußner, Frau Elisa Guimaraens, Herrn Dr. Holger Laukant und Frau Dr. Adelheid Schütz vom Lehrstuhl Metallische Werkstoffe danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei metallkundlichen Fragestellungen sowie für die Unterstützung bei den Härte-, GDOES-, REM- und TEM-Untersuchungen.

Vielen Dank auch Frau Dr. Ulrike Deisinger, Herrn Dr. Achim Goller und Frau Sabine Hamisch vom Friedrich-Baur-Forschungsinstitut für die Hilfe bei den TG- und ATR-IR-Messungen.

Herrn Hans Jürgen Deerberg vom Lehrstuhl Funktionsmaterialien sowie Frau Dr. Kristin Schmidt vom Lehrstuhl Physikalische Chemie II möchte ich für die Unterstützung bei den Profilometer- und AFM-Messungen Dank sagen.

Herrn Dr. Holger Pfaff danke ich für die Durchführung und Auswertung der Nanoindentationsuntersuchungen sowie für die freundliche Hilfe bei allen diesbezüglichen Fragen.

Ein besonderer Dank gilt den damaligen Studenten Katharina Strobel, Dominic Schäfczuk, Matthias Braunersreuther, Andreas Wagner und Octavio Flores für die gute und interessierte Mitarbeit bei den studentischen Arbeiten.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Wolfgang Wirth vom Projektpartner Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG sowie Herrn Dr. Daniel Decker, Herrn Dr. Andreas Dierdorf und Frau Dr. Anita Müller von Clariant Advanced Materials GmbH für die gute Zusammenarbeit.

Der Stiftung Industrieforschung möchte ich für die finanzielle Förderung meines Stipendiums – gerade in der schwierigen wirtschaftlichen Situation der Stiftung – danken. Ein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Wolfgang Lerch, Herrn Dr. Peter Weirich sowie Frau Michaela Mackert für die gute und reibungslose Zusammenarbeit sowie das freundliche Klima innerhalb der Stiftung.

Nicht zuletzt danke ich ganz besonders meinen Eltern für die Unterstützung während meiner Ausbildung sowie meiner Frau für ihr Verständnis und ihre Rücksicht.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Günthner
Anschrift: Gütterner Str. 20, 95689 Fuchsmühl
Geburtsdatum: 12.12.1978
Geburtsort: Tirschenreuth
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung

1985 – 1989: Grundschule Fuchsmühl
1989 – 1998: Gymnasium Marktredwitz

Wehrdienst

09/1998 – 06/1999 Grundwehrdienst in Ebern und Weiden

Hochschulstudium

1999 – 2004 Studium der Materialwissenschaft an der Universität Bayreuth
mit Vertiefung im Hauptfach Keramik und Glas
Abschluss „Diplom-Ingenieur (Univ.) Materialwissenschaft“

Berufstätigkeit

seit 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth