



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ceramic
Materials
Engineering



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe

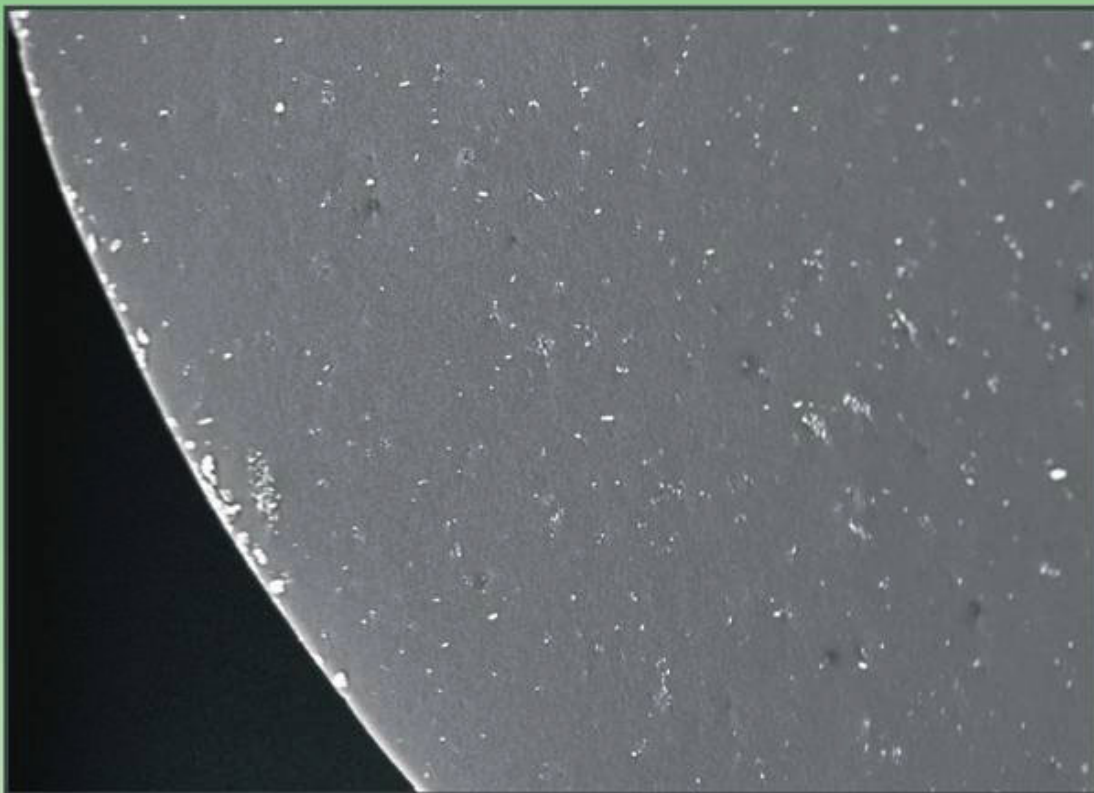
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 1

Sylvia Kokott-Wenderoth

Einfluss von Multiwall Carbon Nanotubes auf die Herstellung und Eigenschaften keramischer SiCN-Fasern



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Einfluss von Multiwall Carbon Nanotubes auf die Herstellung und Eigenschaften keramischer SiCN-Fasern

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Sylvia Kokott-Wenderoth,
geb. 30.04.1977 in Ruda/Oberschlesien

Rudolstadt, den 12.10.2008,
angefertigt am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Bayreuth, Univ. Diss., 2009

978-3-86955-127-2

Als Dissertation genehmigt von der
Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der
Universität Bayreuth

Tag der Einreichung	14.10.2008
Tag der Promotion:	25.06.2009
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr.-Ing. G. Fischerauer
Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. W. Krenkel
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. G. Grathwohl

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

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, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 978-3-86955-127-2

ISSN 1869-4780

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
Formelzeichen	9
1 Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung	11
2 Stand der Technik.....	16
2.1 Precursorkeramik.....	16
2.2 Keramische Fasern	18
2.2.1 Kohlenstofffasern.....	20
2.2.2 Oxidische Keramikfasern.....	21
2.2.3 Nichtoxidische Keramikfasern: SiC.....	21
2.2.4 Nichtoxidische Keramikfasern: SiCN	22
2.3 Herstellungsmethoden keramischer Fasern	26
2.3.1 Kristallzuchtverfahren	26
2.3.2 Nassspinnverfahren.....	27
2.3.3 Trockenspinnverfahren	27
2.4 Carbon Nanotubes: Morphologie, Herstellung, Eigenschaften	29
2.4.1 Morphologie	29
2.4.2 Herstellung.....	32
2.4.3 Mechanische Eigenschaften.....	33
2.5 Gesundheitsrisiken beim Einsatz von CNT	35
2.6 Anwendung von Nanotubes in Verbundwerkstoffen	38
3 Experimentelle Durchführung	43
3.1 Herstellung keramischer SiCN-Fasern.....	43
3.1.1 Polymersynthese	43
3.1.2 Vorbehandlung der MWCNT	45
3.1.3 Herstellung der Spinnmasse.....	45
3.1.4 Schmelzspinnprozess.....	46
3.1.5 Elektronenstrahlhärten.....	47
3.1.6 Pyrolyse	48
3.2 Charakterisierung der SiCN-Fasern und ihrer Zwischenprodukte.....	49
3.2.1 Molekulargewichtsbestimmung.....	49
3.2.2 Elementaranalyse	50
3.2.3 Rheologie der Spinnmassen.....	50
3.2.4 Gelanteilbestimmung	53
3.2.5 Thermogravimetrie.....	54
3.2.6 Lichtmikroskopie	54
3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie	54
3.2.8 Einzelfaserzugversuch bei Raumtemperatur.....	55
3.2.9 BSR-Test	55
3.2.10 Oxidationstests	57

4 Ergebnisse und Diskussion	58
4.1 Herstellung der MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern	58
4.1.1 Dispergierung der MWCNT in der Spinnmasse.....	58
4.1.2 Einfluss der MWCNT auf die Viskosität der Polymerschmelze	64
4.1.3 Spinnverhalten der mit MWCNT versetzten Spinnmasse.....	69
4.1.4 Einfluss der MWCNT auf die Härtung mittels Elektronenstrahl	76
4.1.5 Pyrolyseverhalten der mit MWCNT modifizierten Fasern	81
4.1.6 Resümee zur Herstellbarkeit MWCNT-verstärkter SiCN-Fasern.....	90
4.2 Eigenschaften der MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern.....	92
4.2.1 Zugfestigkeit	93
4.2.2 Kriechverhalten.....	94
4.2.3 Oxidationsverhalten	102
4.2.4 Resümee der Eigenschaften MWCNT-verstärkter keramischer SiCN-Fasern .	110
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	112
6 Summary and outlook.....	115
7 Literaturverzeichnis.....	118
8 Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen.....	136
9 Danksagung.....	137

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ABSE	Spinnfähiges Polycarbosilazan
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BSR-Test	Bend-Stress-Relaxation-Test, Kriechtest
C	Kohlenstoff
CMC	Ceramic Matrix Composite
CME	Ceramic Materials Engineering (Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth)
CNT	Carbon Nanotube
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLC	Diamond-Like-Coatings
DMF	Dimethylformamid
Gew. %	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HVNG	Polycarbosilazan
IMC	Intermetallic Matrix Composite
MeHSiCl ₂	Dichlormethylsilan
MeViSiCl ₂	Dichlormethylvinylsilan
MMC	Metallic Matrix Composite
MWCNT	Multiwall Carbon Nanotube
OP-S	Kolloidale Silicasuspension zum Polieren
PAN	Polyacrylnitril
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PMMA	Polymethylmetacrylat
PS	Polystyrol
PZT	Bleizirkonattitanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen

SiC	Siliziumcarbid
SiCN	Siliziumcarbonitrid
SWCNT	Singlewall Carbon Nanotube
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
USD	US-Dollar

Formelzeichen

A	[mm ²]	Faserquerschnittsfläche
d	[nm]	Oxidschichtdicke
δ	[rad]	Phasenwinkel
E _f	[GPa]	E-Modul der Faser
ε		Dehnung
F	[N]	Kraft
G	[%]	Gelanteil
G*	[Pa]	komplexer Schermodul
G'	[Pa]	Speichermodul
G''	[Pa]	Verlustmodul
γ^*		harmonische Scherdeformation
γ_0		Scherdeformationsamplitude
K _p	[nm ² /s]	parabolische Oxidationskonstante
m _{BSR}		BSR-Parameter zur Einschätzung der Kriechneigung von Fasern
m ₁	[g]	Gewicht des Ausgangspulvers zur Gelanteilbestimmung
m ₂	[g]	Gewicht der getrockneten unlöslichen Bestandteile nach der Filtration zur Gelanteilbestimmung
m		Koordinate des chiralen Vektors von SWCNT
n		Koordinate des chiralen Vektors von SWCNT
η^*	[Pa·s]	komplexe Viskosität
q		Kennzahl zur Bestimmung elektrischer Eigenschaften von SWCNT
R ₀	[mm]	Radius der geschlossenen Faserschleifen vor dem BSR-Test
R _a	[mm]	Radius der geöffneten Faserschleifen nach dem BSR-Test
r _f	[mm]	Faserradius
σ	[Pa]	Zugspannung
σ^*	[Pa]	harmonische Scherspannung
σ_0	[Pa]	Amplitude der Scherspannung
σ_b	[Pa]	Biegespannung
t	[s]	Zeit
ω	[1/s]	Kreisfrequenz

1 Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung

Einleitung:

Weltweit wird die Nanotechnologie als eine der wichtigsten Zukunftstechnologien angesehen. Die Vorsilbe Nano entstammt dem griechischen Wort „nanos“ und bedeutet „Zwerg“. Dementsprechend befasst sich die Nanotechnologie mit der Untersuchung, Herstellung und Anwendung von Strukturen unter 100 Nanometer (nm). Daher handelt es sich um Objekte mit einem sehr hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnis, wodurch die Nanosubstanzen mit ihrer Umwelt wesentlich stärker wechselwirken und sogar andere physikalische oder chemische Eigenschaften aufweisen können, als größere Objekte desselben Stoffes.

Entdeckt wurde dieses Verhalten in der Natur. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Lotus-Effekt. Die Oberfläche der Lotuspflanze besteht aus dicht aneinander gereihten, nanoskaligen und gewachsenen Hügeln, so dass ein Wassertropfen kaum Berührungspunkte mit der Oberfläche hat und daher daran abperlt. Wie dieses Beispiel zeigt, haben Nanopartikel mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials, mit dem sie in Kontakt treten bzw. in das sie eingebunden sind. Diese starken Wechselwirkungskräfte könnten auch für die komplexe Herstellung von keramischen SiCN-Fasern positiv genutzt werden, um sowohl den Herstellungsprozess, als auch die Eigenschaften der keramischen Fasern zu verbessern.

Problemstellung:

Der für die Herstellung von keramischen SiCN-Fasern am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth synthetisierte Ausgangsprecursor ABSE ist ein Polycarbosilazan und im Grundzustand schlecht aus der Schmelze zu verspinnen. Zum einen führt das zu geringe mittlere Molekulargewicht dazu, dass die Fasern während des Spinnprozesses abreißen und zum anderen verhindern noch vorhandene Inhomogenitäten in der Schmelze die Einstellung eines konstanten Faserdurchmessers. Damit ist eine thermische und katalytische Nachbehandlung notwendig, um die Schmelze zu homogenisieren und das mittlere Molekulargewicht des Precursors von anfänglichen 4.000 auf über 30.000 g/mol zu erhöhen und dadurch die rheologischen Eigenschaften der Schmelze technologisch günstig zu verändern.

Mit ansteigendem Molekulargewicht werden die Viskosität, die Schmelztemperatur und die elastischen Anteile der Schmelze erhöht. Insgesamt wird das nichtnewtonsche Verhalten der Strukturviskosität erreicht, was einen kontinuierlichen Schmelzspinnprozess ermöglicht. Neben der Stabilisierung des Faserspinnens wird durch die verbesserten Precursoreigenschaften die Festigkeit erhöht und damit verbunden die Weiterverarbeitbarkeit der gesponnenen Grünfaser verbessert. Problem dieser Nachbehandlung ist jedoch, dass nur geringe Precursormengen gleichmäßig nachvernetzt werden können, wodurch auch die Reproduzierbarkeit nicht gewährleistet ist. Während die Synthese des Precursors am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe bereits im Technikumsmaßstab von bis zu 4 kg stattfindet, kann die Nachbehandlung nur im Labormaßstab von bis zu 200 g vorgenommen werden. Nur durch die Verarbeitung derart geringer Mengen kann garantiert werden, dass innerhalb dieser Charge eine gleichmäßige Temperaturverteilung vorliegt und eine homogene Nachvernetzung mit gleichem Molekulargewicht stattfindet. Leider variieren die Eigenschaften der einzelnen nachbehandelten Chargen oftmals trotz gleicher Bedingungen. Damit erweist sich die Hochskalierbarkeit der Nachvernetzung als Problem und verhindert bislang die Realisierung eines reproduzierbaren Herstellungsprozesses von keramischen SiCN-Fasern in größeren Mengen, obwohl der Precursor ABSE in ausreichender Menge verfügbar ist.

Zielsetzung:

Aufgabe ist es, durch Einbringen von MWCNT in den Precursor die Rheologie gezielt einzustellen, um eine Optimierung des Spinnprozesses und eine Verbesserung der Grünfasereigenschaften zu erreichen. Dieser Prozess soll auch eine größere Reproduzierbarkeit garantieren, da die Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Spinnmassen nicht über eine thermische Nachbehandlung geschieht, die wie bereits erwähnt höchst sensibel auf leichte Temperaturschwankungen reagiert. Neben der Verbesserung der Verarbeitbarkeit soll zudem durch die Zugabe von MWCNT als Verstärkungskomponente das Endprodukt, d.h. die keramische SiCN-Faser in ihren mechanischen Eigenschaften weiter verbessert werden.

Diese Ziele scheinen insbesondere durch den Einsatz von MWCNT erreichbar zu sein. Bereits durch frühere Versuche am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Uni-

versität Bayreuth konnte festgestellt werden, dass der Precursor eine hohe Affinität und Verträglichkeit zu Kohlenstoff aufweist. In dem keramischen Endprodukt ist selbst freier Kohlenstoff (bis zu 30 Gew.%) in sehr fein verteilten nanoskaligen Clustern enthalten. Dieser freie Kohlenstoff beeinflusst die Eigenschaften der Faser nicht negativ, so dass auch die weitere Zugabe von einigen Gewichtsprozenten Kohlenstoff in Form von CNT als zielführend eingestuft wird. Im Gegensatz zu kugelförmigen Rußpartikeln besitzen CNT ein großes Aspektverhältnis und damit eine Vorzugsrichtung für mechanische Beanspruchung. Wenn es gelingt, alle CNT innerhalb der SiCN-Faser in Längsrichtung anzuordnen, können die CNT die keramische Faser zusätzlich verstärken. Je höher dabei das Aspektverhältnis ist, desto größer sind die zu erwartenden Verstärkungseffekte. D.h., je kleiner der Durchmesser der CNT, desto stärker sind die Wechselwirkungen der CNT zur Matrix. Daher ist zwar durch Verwendung der kleineren Singlewall Carbon Nanotubes (SWCNT) grundsätzlich eine größere Beeinflussung des Precursors zu erwarten, andererseits können durch die verhältnismäßig geringe Haftung der einzelnen Graphitlagen in einem MWCNT die Grenzfläche CNT/keramische Matrix optimal eingestellt werden. Außerdem sind SWCNT um ein vielfaches teurer als die etwas größeren Multiwall Carbon Nanotubes. Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich MWCNT verwendet.

Die Herstellung keramischer SiCN-Fasern ist ein sehr komplexes Verfahren. Verschiedene Schritte von der Herstellung der Spinnmasse, den Schmelzspinnprozess, die Härtung bis hin zur kontinuierlichen Pyrolyse müssen stabil und reproduzierbar durchlaufen werden.

Wie sich die Zugabe der MWCNT auf die einzelnen Prozessschritte und die Eigenschaften der keramischen SiCN-Fasern auswirkt, wird in dieser Arbeit intensiv untersucht.

Von besonderem Interesse sind dabei folgende Fragestellungen:

- Wie lassen sich die MWCNT im ABSE gleichmäßig dispergieren? Die MWCNT wechselwirken auf Grund ihrer geringen Größe und ihres hohen Aspektverhältnisses sowohl durch Van-der-Waalskräfte als auch mechanisch durch starke Verschlaufungen miteinander. Daher muss eventuell die MWCNT-Oberfläche mit

Hilfe von Dispergatoren so verändert werden, dass sich bei geeigneter Verfahrenstechnik Verschlaufungen lösen und eine erneute Agglomeration verhindert wird.

- Ab welchem Gehalt an MWCNT werden die rheologischen Eigenschaften des Precursors in der gewünschten Art und Weise beeinflusst? Wie wirkt sich dabei die Zugabe von Dispergatoren aus?
- Welchen Einfluss hat der MWCNT-Anteil auf den Spinnprozess? Für den Spinnvorgang müssen die MWCNT so weit dispergiert sein, dass die Spinndüsen nicht durch Agglomerate verstopfen können. Wichtig für die mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Faser ist auch die Ausrichtung der MWCNT entlang der Faserachse. Daher ist zu untersuchen, ob das Strömungsprofil in der Spinndüse und das anschließende Verstrecken der Grünfaser ausreichen, um die CNT auszurichten.
- Verändern die elektrischen Eigenschaften der MWCNT das Härungsverhalten des Precursors bei der Elektronenstrahlhärtung? Denkbar ist beispielsweise, dass durch die elektrische Leitfähigkeit der MWCNT Elektronen absorbiert werden, so dass höhere Strahlungsdosen benötigt werden. Möglich ist aber auch, dass sie die eingetragene Energie effektiver an den zu härtenden Precursor weitergeben.
- Wie verhalten sich die MWCNT bei der Pyrolyse? Während der Umwandlung vom Polymer zur Keramik findet eine starke Schrumpfung des Precursors statt. Die Nanotubes dagegen behalten ihre Dimensionen bei. Daher ist zu erwarten, dass der Precursor fest auf die MWCNT aufschumpft. Aber auch gegenteilige Effekte, d.h. die Bildung von Spannungsrissen und Spalten in der Matrix sind vorstellbar.
- Inwieweit verändern die MWCNT die mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Fasern? Eine besondere Rolle spielt dabei die Grenzfläche zwischen der keramischen SiCN-Matrix und den MWCNT. Um einen Verstärkungseffekt in einem keramischen Verbundwerkstoff zu erhalten, darf die Anbindung nicht zu stark sein. Daher könnte sich ein Aufschumpfen der keramischen Matrix auf die MWCNT als problematisch erweisen, da rissenergieverzehrende Mechanismen wie der so genannte Faser-Pullout nicht stattfinden können. Bei der Ver-

wendung von MWCNT kann jedoch auch eine Art „Teleskopeffekt“ einsetzen, d.h. durch das Auseinandergleiten der Graphitlagen innerhalb des mehrlagigen CNT wird Energie aufgebraucht und die Rissausbreitung gestoppt. Löst sich hingegen bei der Pyrolyse die Matrix von den MWCNT, so dass die Anbindung stark geschwächt wird, wirken die MWCNT eher als Fehler in der Faser und verringern deren Festigkeit.

- Wie wirken sich die MWCNT auf Hochtemperaturanwendungen der Fasern in einer oxidierenden Atmosphäre aus? Kohlenstoff ist ab ca. 400 °C ein sehr oxidationsempfindliches Material. Daher könnten die MWCNT an Luft bei hohen Temperaturen oxidieren, so dass sie als Fehlstellen wirken und wichtige Hochtemperatureigenschaften wie Oxidations- und Kriechbeständigkeit verringern.

2 Stand der Technik

Wie aus der Einleitung hervorgeht, werden in dieser Arbeit zwei große Themengebiete behandelt:

- die Entwicklung eines MWCNT/ABSE-Compounds
- die Herstellung keramischer SiCN-Fasern.

Damit werden mehrere Forschungsgebiete berührt, so dass im Folgenden ein sehr breiter Literaturüberblick über den Stand der Technik gegeben wird.

Um die komplexe Herstellung von keramischen SiCN-Fasern über die Precursorroute zu verstehen und eine Einordnung dieser Fasergruppe in den bereits vorhandenen Fasermarkt zu ermöglichen, wird auf die Herstellung, Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile von Precursorkeramiken im Allgemeinen eingegangen. Danach erfolgt die Vorstellung der gebräuchlichsten keramischen Fasern, ihrer Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten.

Anschließend wird auf die Morphologie, die Herstellung und die Eigenschaften von CNT eingegangen. Sowohl für die mechanischen Eigenschaften als auch für die Einflüsse auf die menschliche Gesundheit rücken die geringen Dimensionen der CNT in den Vordergrund.

Abgerundet wird die Übersicht durch die Darstellung der aktuellen Forschungsergebnisse von CNT-Verbundwerkstoffen. Dabei werden die bekannten Methoden zur Dispergierung von CNT in eine polymere Matrix, der Einfluss der CNT auf das rheologische Verhalten einer Polymerschmelze, die mechanischen Eigenschaften von CNT-haltigen Polymerfasern sowie Composites mit keramischer Matrix diskutiert.

Der im Folgenden dargestellte Stand der Technik repräsentiert somit wesentliche Stadien des Herstellungsprozesses MWCNT-verstärkter keramischer SiCN-Fasern.

2.1 Precursorkeramik

Die Herstellung von Keramiken gehört zu den ältesten Methoden der Materialverarbeitung in der Geschichte der Menschheit. Die älteste Keramik der Welt wurde im marokkanischen Rif-Gebirge gefunden und wird auf 7000 v. Chr. datiert. Seit Jahrtausenden wird damit Keramik durch die Verarbeitung von Pulvermassen, die in Form gebracht, getrocknet und anschließend bei hohen Temperaturen formstabilisiert.

siert werden, hergestellt. Die Temperaturbehandlung nennt man Sintern. Dabei verbinden sich die einzelnen Pulverpartikel mittels gekoppelter Verdampfung und Kondensation sowie Diffusionsprozessen zu einem dichten Gefüge, was mit einer Schrumpfung auf Grund der Verdichtung des Materials einhergeht [1]. Eine alternative Herstellungsmethode von Keramiken stellt die Pyrolyse präkeramischer Polymere, so genannter Precursoren, dar. Obwohl erste Synthesen von polymeren Silazanen bereits 1921 von Stock et al. [2] und 1948 von Brewer et al. [3] durchgeführt wurden, ist erst in den 70-er Jahren des letzten Jahrhunderts durch die Untersuchungen von Yajima et al. [4,5] das Interesse geweckt worden, metallorganische Polymere als Precursoren zur Herstellung keramischer Materialien zu nutzen. Yajima entwickelte ausgehend von Polycarbosilanen ein Verfahren zur Herstellung keramischer SiC(O)-Fasern, die unter dem Namen Nicalon® erhältlich sind. Verbeek und Winter [6] gelang es in dieser Zeit, Polysilazane zu verspinnen und durch anschließende Pyrolyse keramische SiCN-Fasern herzustellen.

Im Vergleich zu herkömmlichen, pulvertechnologischen Verfahren bietet die Pyrolyse von Precursoren eine Reihe an Vorteilen. Durch sie können technische Keramiken mit fast beliebiger elementarer Zusammensetzung hergestellt werden, die sich zudem durch eine hohe chemische Reinheit und eine homogene Verteilung der einzelnen eingesetzten Elemente auszeichnen. Darüber hinaus kann das Gefüge der entstehenden Keramik in einem metastabilen, amorphen Zustand „eingefroren“ werden, was die Kriechbeständigkeit des Materials vor allem bei hohen Temperaturen im Vergleich zu kristallinen Systemen erhöht. Da das Ausgangsmaterial ein schmelzbares Polymer ist, können als formgebende Verfahren gut etablierte und einfache Techniken der Polymerverarbeitung, wie z.B. Schmelzspinnen oder Tauchbeschichtungsverfahren angewendet werden. Da die Umwandlung vom Polymer in eine Keramik bereits bei Temperaturen von 800-1000 °C möglich ist, ist für die Pyrolyse oftmals eine niedrigere Temperatur notwendig als für die Sinterung von Pulverkeramiken, was Energie und Kosten einspart. Zudem findet der Umwandlungsprozess vom Ausgangsprecursor zur Keramik über Zwischenstufen statt, so dass sich der Grad der Keramisierung und damit das Eigenschaftsprofil des Endproduktes auf die gewünschte Anforderung über die jeweilige Temperaturbehandlung einstellen lässt [7].

Das Hauptproblem bei der Herstellung von Precursorkeramiken stellt jedoch die Schrumpfung während der Pyrolyse dar. Diese Schrumpfung hat zwei Ursachen. Zum einen zersetzt sich das Polymer während der Pyrolyse in einem Temperaturbereich von ca. 300–800 °C, indem es hauptsächlich Ammoniak, Methan und Wasserstoff abspaltet. Zurück bleibt die so genannte keramische Ausbeute, die je nach Precursor unterschiedlich hoch sein kann und z.B. beim ABSE etwa 70 Gew.% beträgt. Falls die Pyrolysegase während dieser Temperaturbehandlung nicht aus dem Werkstück entweichen können, beispielsweise durch eine gezielt eingebrachte Porosität, entstehen Spannungen im Material, die zu Rissen und Abplatzungen führen. Zum anderen schrumpft der Werkstoff, weil sich das amorphe Gefüge während der Pyrolyse umordnet und die Dichte des Materials um etwa den Faktor 2,5 zunimmt. Damit eignet sich die Precursorroute nicht zur Produktion großer kompakter keramischer Bauteile [8-11]. Anwendung findet dieses Verfahren allerdings zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (CMC), bei der ein Fasergelege (z.B. aus Kohlenstofffasern) mehrmals mit einem flüssigen Precursor infiltriert und anschließend jeweils pyrolysiert wird. Durch die Wiederholung des Infiltrierens und der Pyrolyse werden die entstandenen Poren und Risse wieder geschlossen und die Matrix des Verbundwerkstoffes verdichtet [12]. Des Weiteren eignen sich Precursoren zur Herstellung kleindimensionaler Produkte, die durch ihre geringen Ausmaße (zumindest in einer Richtung) die freie Diffusion der Abspaltprodukte zulassen. Beispiele hierfür sind Beschichtungen [13,14] und Fasern [4,15,16].

2.2 Keramische Fasern

Fasern sind biegsame, lang gestreckte, feste Körper, bei denen das Aspektverhältnis sehr groß und die Querschnittsfläche sehr klein ist. Die kommerziell erhältlichen keramischen Fasern besitzen meist einen Faserdurchmesser von ca. 10 µm. Durch ihre Geometrie bedingt unterscheiden sich Fasern von Kompaktkörpern des gleichen Materials durch eine wesentlich höhere Biegsamkeit, höhere spezifische Festigkeit und eine leichtere chemische Angreifbarkeit. Fasern können zu Fasermatten, Vlies, Kurz- oder Langfasern verarbeitet werden. In besonderem Maße verbessern Langfasern die mechanischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs. Dafür werden die Fasern zu so genannten Rovings, die meist aus 500 bis 10.000 Einzelfilamenten bestehen,

gebündelt. Durch diese Bündelung bleiben die Fasern flexibel, sind wesentlich einfacher verarbeitbar, gut handhabbar und können zu Fasergeweben weiterverarbeitet werden. Keramische Fasern eignen sich auf Grund ihrer Eigenschaften als Isolationsmaterial im Feuerfestbereich und als Verstärkungskomponente in polymeren, metallischen und keramischen Werkstoffen. Von besonderem Interesse sind hierbei die Ceramic Matrix Composites (CMC), bei denen Fasern in eine keramische Matrix eingebracht werden. Ziel eines solchen Verbundwerkstoffes ist es, das ausgeprägte Spröbruchverhalten von keramischen Werkstoffen zu überwinden, um ein plötzliches Totalversagen des Bauteils zu vermeiden. Durch die Einlagerung der Fasern werden die mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials, insbesondere der Risswiderstand verbessert. Das Verbundmaterial zeigt nun ein pseudoplastisches Verhalten (Abbildung 1), was sich in einer höheren Schadenstoleranz des keramischen Bauteils niederschlägt. Grund hierfür sind die rissenergieverzehrenden Mechanismen der Rissablenkung, Rissüberbrückung und des Faser-Pullouts [17-20].

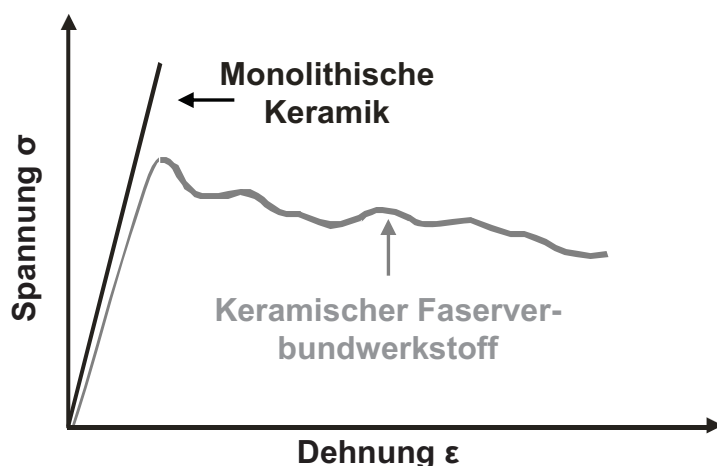


Abb. 1: Schematisches Spannungs-Dehnungsdiagramm einer monolithischen und einer faserverstärkten Keramik.



Abb. 2: Nagel in risszähem, oxidischem, langfaserverstärktem CMC [21].

Insbesondere die Verstärkung mit keramischen Langfasern kann zu einer beträchtlichen Steigerung des Bruchwiderstandes führen (Abbildung 2). Auf Grund ihrer keramischen Komponenten sind solche pseudoplastischen Verbundwerkstoffe interessant für Hochtemperaturanwendungen. Im Folgenden werden die keramischen Fa-

sern vorgestellt, welche für Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix von Bedeutung sind.

2.2.1 Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern werden derzeit am häufigsten zur Verstärkung keramischer Verbundwerkstoffe eingesetzt. Grund hierfür ist die große Vielfalt an unterschiedlichen Qualitäten und damit verbunden deren Eigenschaftsprofil sowie der Preis. Durch die verwendeten Ausgangsmaterialien (Rayon-, PAN- oder Pechfasern) und Variation der Prozessparameter lassen sich die Zugfestigkeit und der E-Modul einstellen. Ausgangsmaterial für die meisten der verwendeten Kohlenstofffasern ist Polyacrylnitril (PAN). Dabei werden die PAN-Fasern nach dem Nassspinnen verstreckt, um die Makromoleküle entlang der Faserachse auszurichten, was in der Kohlenstofffaser zu einer Ausrichtung der Graphitebenen führt und damit die Festigkeit und Steifigkeit des Endprodukts in Faserrichtung erhöht. Anschließend werden die Fasern bei Temperaturen von unter 300 °C mittels Oxidation stabilisiert und damit unschmelzbar. Auch dieser Prozessschritt hat einen gravierenden Einfluss auf die resultierenden Fasereigenschaften, da während der Temperaturbehandlung die Orientierung der sogenannten Leiterpolymere eintritt. Nach der Stabilisierung erfolgt die Karbonisierung der PAN-Fasern bei Temperaturen bis ca. 1450 °C. Findet noch eine Erhöhung der Temperatur bis hin zur Graphitisierungstemperatur von 2000–2500 °C in Inertgasatmosphäre statt, führt das zu einer Zunahme des E-Moduls bei gleichzeitiger Verringerung der Zugfestigkeit. Ein weiterer positiver Aspekt der Kohlenstofffaser ist ihre Temperaturstabilität von bis zu 2500 °C, so dass sie für Hochtemperaturanwendungen prädestiniert ist. Dies gilt jedoch nur in inerten Atmosphären. In Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert der Kohlenstoff bereits bei Temperaturen von 400–500 °C in kürzester Zeit. Ab etwa 700 °C beginnt die Faser zu brennen. Diese hohe Oxidationsneigung stellt das Hauptproblem der Kohlenstofffaser dar. Bisher konnte dieser für den Einsatz limitierende Faktor nur durch das Aufbringen von Oxidationsschutzschichten auf das fertige Bauteil abgemildert werden. Allerdings neigen diese Schutzschichten vor allem bei Temperaturwechseln zu Rissen und verlieren damit ihre Schutzfunktion [17,22].

2.2.2 Oxidische Keramikfasern

Aus dieser Gruppe besitzen Aluminosilikatfasern wie etwa Nextel® 720 aus Al_2O_3 und SiO_2 die größte Verbreitung. Fasern mit hohem Al_2O_3 -Anteil lassen sich durch Schlickerextrusion, Lösungs- oder Sol-Gel-Spinnen herstellen. Bei diesen Fasern wird die Mullitbildung von Al_2O_3 und SiO_2 bei hohen Temperaturen an Luft ausgenutzt, um eine Kornvergrößerung und damit verbunden das Kriechen der Fasern bei hohen Temperaturen zu verringern. Fasern dieses Typs weisen eine recht gute Kriechbeständigkeit und Festigkeit bis ca. 1000 °C auf. Ihre Zugfestigkeit bei Raumtemperatur liegt bei 2 GPa [23,24].

Höhere Anfangsfestigkeiten weisen reine Al_2O_3 -Fasern auf, wie z.B. Nextel® 610 mit einer Raumtemperaturzugfestigkeit von bis zu 3 GPa. Bei hohen Temperaturen setzt jedoch durch Kornvergrößerung und Erweichen glasiger Korngrenzenphasen ein ausgeprägtes Kriechen ein, was zu einem starken Festigkeitsverlust führt. Für Langzeitanwendungen sind sie daher nur in einem Temperaturbereich bis zu max. 900 °C geeignet. Zwar besitzen einkristalline Al_2O_3 -Fasern, die aus der Schmelze gezogen werden, wesentlich bessere Hochtemperatureigenschaften, jedoch finden sie auf Grund ihres verfahrenstechnisch bedingten großen Durchmessers (125 µm) und ihres hohen Preises von z.B. 66.000 USD/kg für Saphikon-Fasern kaum Anwendung [25-27].

2.2.3 Nichtoxidische Keramikfasern: SiC

Die wichtigsten Vertreter der nichtoxidischen SiC-Fasern stellen insbesondere die Marken Nicalon® und Hi-Nicalon® des japanischen Hersteller Nippon Carbon dar. Die kommerzielle Herstellung von SiC-Fasern erfolgt in der Regel durch Verspinnen von Poly(titano)carbosilanen bei 350 °C unter Stickstoff, einem Härtungsschritt und der Pyrolyse bei Temperaturen von 1000-1300 °C in Schutzgasatmosphäre. Während der Pyrolyse bildet sich ein nanokristallines Gefüge aus, das bei höheren Temperaturen zu Kornvergrößerung sowie zum Kriechen neigt und die Faserfestigkeit absinken lässt. Ein weiteres Problem stellt die Oxidationsstabilität der Fasern dar. Zwar bildet sich bei höheren Temperaturen in situ eine langsam wachsende, fest haftende und dichte SiO_2 -Schicht, die zunächst vor weiterer Oxidation schützt, jedoch neigt diese ab einer bestimmten Dicke zum Abplatzen, so dass die Oxidation dann

wieder linear fortschreiten kann. Besonders ausgeprägt lässt sich dieses Verhalten bei den Nicalon® Fasern beobachten, da diese durch den Einbau von Sauerstoff chemisch gehärtet werden. Daher ist deren Einsatz bis 1300 °C an Luft nur kurzzeitig möglich. Die Hi-Nicalon®-Fasern besitzen eine höhere Oxidationsstabilität, so dass sie kurzzeitig bis 1700 °C Luft ausgesetzt werden können. Grund hierfür ist die Härtung mittels Elektronenbestrahlung, die eine weitestgehende Abwesenheit von Sauerstoff im Faserinneren ermöglicht. Jedoch ist der Preis von Hi-Nicalon® mit ca. 7.000 USD/kg bzw. 12.000 USD/kg für die Variante Typ S (= stöchiometrisches Verhältnis Si zu C) für die meisten industriellen Anwendungen zu hoch. Daher wird sie derzeit vor allem in der Forschung und zu Versuchszwecken verwendet. Gleiches gilt auch für die SiC-Fasern „Tyranno“ (Ube Industries) und „Sylramic“ (Dow Corning) [17,18,28-31].

2.2.4 Nichtoxidische Keramikfasern: SiCN

Eine sowohl temperatur- als auch oxidationsbeständige Keramikfaser ist zurzeit nicht kommerziell erhältlich (Abbildung 3). Vor allem in Deutschland finden aber Forschungsaktivitäten statt, nichtoxidische keramische Fasern aus den Stoffsystemen SiCN beziehungsweise SiBCN [32,33] herzustellen. Diese Fasern besitzen ein amorphes Gefüge, das bei SiCN-Fasern bis zu 1400 °C und bei SiBCN-Fasern sogar bis 1800 °C unter inerter Atmosphäre stabil bleibt. Somit werden Kornwachstumsprozesse und damit Festigkeitsverluste sowie Kriechen vermieden. Im Fall der SiBCN-Fasern weisen einige Untersuchungen jedoch darauf hin, dass diese nur über eine unzureichende Oxidationsbeständigkeit verfügen [34,35]. SiCN-Fasern dagegen sind aufgrund ihres hohen Stickstoff- und des geringen Sauerstoffgehalt vergleichsweise oxidationsstabil. Auch bilden sie wie die SiC-Fasern eine vor weiterer Oxidation schützende SiO₂-Schicht [36]. Des Weiteren lassen sich SiCN-Precursoren mittlerweile kostengünstig und im Tonnen-Maßstab herstellen, so dass auch die entsprechenden keramischen SiCN-Fasern kommerziell interessant werden könnten.

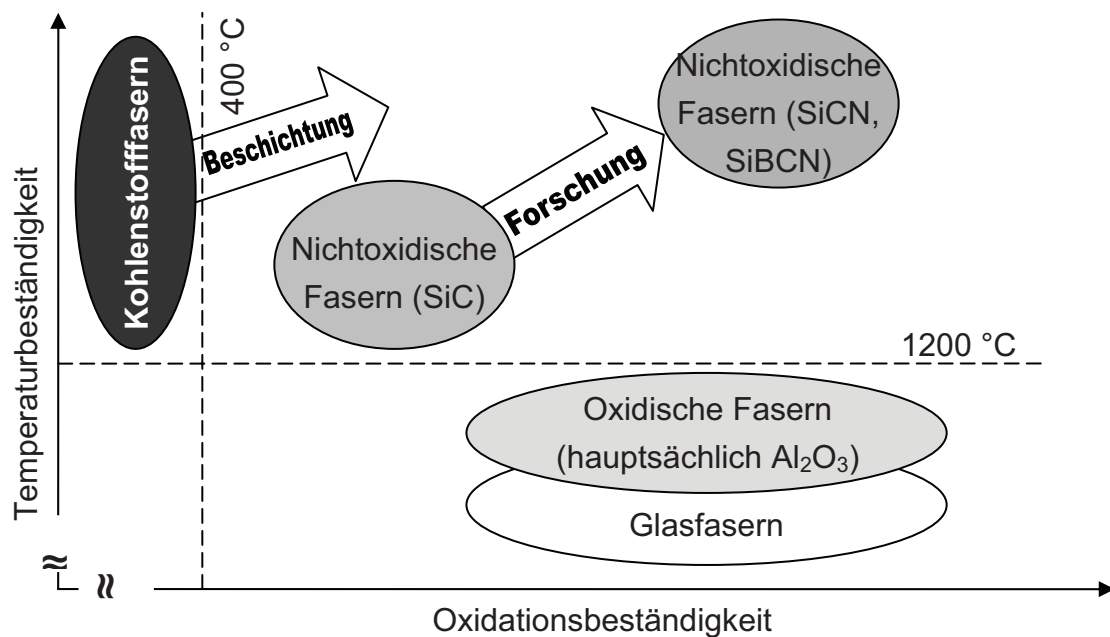


Abb. 3: Schematisches Eigenschaftsprofil von derzeit kommerziell erhältlichen keramischen Fasern bezüglich Oxidations- und Temperaturbeständigkeit.

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wird bereits seit mehreren Jahren auf dem Gebiet der SiCN-Precursoren gearbeitet [37-40]. Speziell für die Herstellung keramischer Fasern wurde ein geeignetes präkeramisches Polymer (ABSE) entwickelt, das im Maßstab von bis zu 4 Kilogramm synthetisiert wird [41-44]. Auch ein lückenloser Herstellungsprozess von der Polymersynthese bis hin zur keramischen SiCN-Endlosfaser ist verwirklicht worden [45-49].

In Tabelle 1 werden elementare Eigenschaften der unterschiedlichen keramischen Fasergruppen qualitativ bewertet. Tabelle 2 fasst die wichtigsten kommerziell erhältlichen keramischen Fasern und ausgewählte Eigenschaften zusammen [50].

Tabelle 1: Qualitative Bewertung der wichtigsten Eigenschaften unterschiedlicher Fasertypen.

	Gefügestabilität	Kriechwiderstand	Oxidationsstabilität
C-Fasern	++	++	--
Oxidische Fasern	-	-	++
SiC-Fasern	-	o	o
SiBCN	++	+	?
SiCN-Fasern	++	+	o

- ++ sehr gut
- + gut
- o ausreichend
- schlecht
- sehr schlecht
- ? ungeklärt / widersprüchliche Ergebnisse

Tabelle 2: Kommerziell erhältliche Fasern und deren Eigenschaften [50].

Markenname	Stoffsystem	Mikrostruktur, Korngröße	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [GPa]	Max. Einsatz-temp. [°C] (1.000 h, 100 MPa Zeitstandfestigkeit)	Max. Einsatz-temp. [°C] (1.000 h, 500 MPa Zeitstandfestigkeit)	Anwendungsgebiete	Preis [USD/kg]	Herstellung
Nicalon NL200	Si-C-O	5 nm β -SiC in amorphem SiOC	220	3	< 1.300	< 1.100	Verstärkung CMC, Turbine, Wärmetauscher	1.250 (>100 kg)	Schmelzspinnprozess, Härtung mittels O ₂ , Pyrolyse
Hi-Nicalon	Si-C	~10 nm β -SiC, C	270	2,8	< 1.400	1.200	Verstärkung CMC, Turbine, Wärmetauscher	6.900 (>100 kg)	Schmelzspinnprozess Härtung mittels Elektronenstrahlung, Pyrolyse
Tyranno Lox M	Si-C-O-Ti	~2 nm	187	3,3	n/a	n/a	n/a	n/a	Polymersynthese, Pyrolyse
Sylramic	SiC, TiB ₂	100-500 nm β -SiC, 50 nm TiB ₂	380	3,2	> 1.400	1.200	Verstärkung CMC, Turbine, Brennkammer	6.700 (>50 kg)	Polymersynthese, Pyrolyse
Nextel 610	Al ₂ O ₃	100 nm	373	2,93	950	850	Verstärkung CMC Heissgasfilter	1.100 (>455kg)	Sol-Gel, Sintern
Nextel 720	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	<500 nm α -Al ₂ O ₃ + Mullit	260	2,1	1.050	950	Verstärkung CMC Heissgasfilter	1.012 (>455kg)	Sol-Gel, Sintern
Saphikon	Al ₂ O ₃	Einkristall α -Al ₂ O ₃	470	3,5	1.400	1.250	Modellmaterial in der Forschung	~66.000	Edge-defined Film fed Growth
C-Faser	C	Graphitisch	230 - 588	3,53 - 7,06	Ohne Schutz: < 400	Ohne Schutz : < 400	Verstärkung CMC, PMC, MMC	15 - 1.015	Meist Nassspinnen von PAN, Härtung mittels O ₂ , Karbonisierung, Graphitierung

2.3 Herstellungsmethoden keramischer Fasern

Wie im vorangegangenen Kapitel angedeutet, gibt es verschiedene Verfahren, um keramische Fasern herzustellen. Auf diese soll nun im Folgenden genauer eingegangen werden. Grundsätzlich kann man drei Verfahrensgruppen bei der Herstellung von Fasern unterscheiden: Verfahren, bei denen mittels Kristallzucht die Faser aufgebaut wird, Nassspinnverfahren und Trockenspinnverfahren.

2.3.1 Kristallzuchtverfahren

Dieses Verfahren wird zur Herstellung von einkristallinen oxidischen Fasern wie zum Beispiel Saphikon verwendet. Dabei werden geschmolzene Oxide in den Systemen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ und ZrO_2 eingesetzt. Mittels zweier Verfahren, die nur in halbertechnischem Maßstab möglich sind, werden Einkristalle aus der Schmelze gezogen. Bei dem einen handelt es sich um das Edge Defined Film Fed Growth Verfahren, das auf Stepanov zurückgeht und bei dem anderen um das Laser Heated Float Zone Verfahren, das ein Bridgman-Verfahren darstellt [51]. Die dabei entstehenden Fasern können aus prozesstechnischen Gründen in ihrem Durchmesser nicht feiner als 70 μm und nur als Monofilamente hergestellt werden. Außerdem betragen die Ziehgeschwindigkeiten nur wenige cm/h. All diese Nachteile begründen den extrem hohen Preis dieser Fasern (siehe Tabelle 2).

Außer aus der Schmelze können auch durch Gasphasenabscheidungen Kristalle gezüchtet und zu einer keramischen Faser aufgebaut werden. Der CVD-Prozess (Chemical Vapor Deposition) zum Beispiel ist das älteste kommerzielle Herstellungsverfahren für nichtoxidische keramische Fasern. An einem geheizten Wolfram-, Molybdän- oder Kohlenstoffdraht, auch Seele genannt, wird SiC abgeschieden, so dass hochfeste, aber relativ dicke Fasern mit einem Durchmesser von mehr als 75 μm entstehen [52]. Diese Fasern liegen als Einzelfilamente vor, die sich nur in gewissem Maße biegen lassen und daher auch nicht für die Weiterverarbeitung zu Gewebe geeignet sind. Auf Grund ihrer hohen Festigkeit werden sie jedoch als Verstärkungskomponente für MMC und IMC (Intermetallic Matrix Composites) eingesetzt [50].

Eine andere Herstellungsvariante über die Gasphase stellt die chemische Umwandlung von C-Fasern in SiC-Fasern dar. Dabei reagiert gasförmiges Si (oder SiO) mit der C-Faser zu SiC (und gegebenenfalls gasförmigem CO) [50].

2.3.2 Nassspinnverfahren

Hierbei werden zwei Varianten unterschieden. Beim klassischen Nassspinnverfahren wird ein härtpbarer organischer Träger benutzt. Wenn das flüssige Spinnmedium aus der Düse in ein Fällungsmedium gesponnen wird, setzt der Fällungsprozess ein, so dass eine feste Grünfaser entsteht. Als Beispiel kann die Herstellung von SiO_2 - und PZT-Fasern (Bleizirkonattitanat) genannt werden. Eine stark basische Xanthogenat-Suspension wird in ein saures Fällbad versponnen, so dass die Suspension aus Wasserglas bzw. fein gemahlenem PZT-Pulver koaguliert [53].

Viel größere Bedeutung für die Herstellung von keramischen Fasern besitzt jedoch die zweite Variante, das Lösungsmittelspinnen. Auf diese Weise werden zum großen Teil PAN-Fasern, die in weiteren Schritten zu C-Fasern verarbeitet werden, hergestellt. Im Gegensatz zum klassischen Nassspinnverfahren wird hierbei keine Suspension mit organischem Träger benutzt, sondern eine Lösung von PAN in DMF (Dimethylformamid). Die Düsenabzugsgeschwindigkeit beträgt etwa 10-12 m/min [54].

Die durch das Nassspinnen hergestellten polymeren Grünfasern müssen anschließend durch eine Temperaturbehandlung in eine keramische Faser umgewandelt werden.

2.3.3 Trockenspinnverfahren

a) Verspinnen von Solen und Suspensionen

Hierzu zählen Schmelzspinnverfahren und das Verspinnen von Suspensionen und von Solen, wobei die jeweilige Flüssigkeit durch eine Düse gedrückt und von dort als Grünfaser abgezogen wird. Im Gegensatz zum Nassspinnen stabilisiert sich die Form der Grünfaser in einem trockenen (gasförmigen) Medium mittels Abkühlung oder Verdampfung des Suspensionsmittels. Diese Verfahren sind bei der Herstellung keramischer Fasern von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da sehr hohe Spinn- geschwindigkeiten verwirklicht werden können. Bei Fasern aus anorganischen Vorstu- fen betragen die Spinn- geschwindigkeiten bis zu 800 m/min, bei organischen Spinn- massen sogar bis zu 6.000 m/min [1].

Das Verspinnen von Suspensionen eignet sich zur Herstellung polykristalliner oxidi- scher und nichtoxidischer Fasern [55]. Dabei werden die Suspensionen mit einem

fadenbildenden Polymer (z.B. Cellulose) versetzt, auf die benötigte Spinnviskosität eingestellt und durch Düsen gepresst. Die so entstandenen Grünfasern werden abgezogen, getrocknet und in einem kontinuierlichen Prozess gesintert. Anstelle von Suspensionen können so auch Sole zu oxidischen Fasern versponnen werden. Dabei werden Sole mit und ohne stützendes Polymer eingesetzt, die aus Metallalkoholaten und/oder Salzen in bevorzugt wässrigen Systemen hergestellt werden. Beim Verdampfen des Lösemittels (Wasser) entsteht ein Gel, das thermisch in eine dichte Keramik überführt werden kann. Durch das Sol-Gelverfahren können auch stöchiometrisch komplizierte Fasern gefertigt werden. Besondere Bedeutung hat dieses Verfahren gewonnen, da die Firma 3M ihre Nextel®-Fasern auf diese Weise produziert [1].

b) Verspinnen von Schmelzen

Das Schmelzspinnen von Fasern lässt sich ebenfalls in zwei technisch unterschiedliche Verfahren aufgliedern. Beim klassischen Schmelzspinnen werden die Oxide, aus denen die keramische Faser bestehen soll, aufgeschmolzen und versponnen. Die so entstehenden Fasern sind amorph, da die Abkühlungsraten sehr hoch sind und gleichzeitig das erstarrende Volumen der Fasern sehr gering ist. Die Mikrostruktur der Fasern ist jedoch nicht stabil, so dass das amorphe Gefüge bei einer erneuten Temperatúrauslagerung beginnt zu rekristallisieren, was zu einem Festigkeitsverlust der Faser führt. Für reines Al_2O_3 z.B. liegt die Rekristallisationstemperatur bei ca. 800 °C. Ein weiteres Problem stellt die schlagartige Viskositätsänderung der Schmelze dar, die durch die großen Temperaturunterschiede im Spinnkopf (Schmelztemperatur der Oxide) und in der Abkühlungszone nach der Spinn Düse ($\approx \text{RT}$) begründet liegt. Dies erschwert die Einstellung eines kontrollierten Faserdurchmessers. Glas-, Basalt- und oxidische Keramikfasern, die vergleichsweise geringe Festigkeiten besitzen, werden durch klassisches Schmelzspinnen hergestellt [56].

Auch das Schmelzspinnen präkeramischer Polymere ist von großer Bedeutung vor allem für die Herstellung nichtoxidischer Fasern. Die kommerziell erhältlichen SiC-Fasern wie Nicalon®, Tyranno® und Sylramic® werden auf diese Weise produziert. Dabei wird eine polymere Vorstufe auf wenige hundert Grad Celsius aufgeschmolzen und versponnen. Zum Teil muss dieser Prozessschritt unter Inertgasatmosphäre mit

einem entsprechend hohem technischen Aufwand durchgeführt werden. In einem nächsten Prozessschritt wird die noch schmelzbare Faser durch chemische oder physikalische Verfahren gehärtet und damit unschmelzbar gemacht, so dass sie im letzten Schritt zur keramischen Faser pyrolysiert werden kann [57]. Auch die in dieser Arbeit genauer untersuchten SiCN-Fasern wurden über die Precursorroute hergestellt. Dabei ist ein Spinnen in Luft gut möglich, da das verwendete ABSE nur träge, d.h. innerhalb von mehreren Tagen, mit Luftsauerstoff und –feuchtigkeit reagiert. Die Härtung der noch schmelzbaren Grünfasern findet mittels Elektronenbestrahlung statt. In kurzer Zeit (< 2 s) wird der gesamte Faserquerschnitt ohne Einbau von Sauerstoff zu einem unschmelzbaren Duroplasten gehärtet. Der geringe Sauerstoffanteil resultiert in einer vergleichsweise guten Hochtemperatur- und Oxidationsstabilität der keramischen SiCN-Faser [16]. Insgesamt bietet die Herstellung keramischer Fasern über das Schmelzspinnen von präkeramischen Polymeren verschiedene Vorteile. So kann auf diese Weise eine große Bandbreite neuartiger keramischer Fasern hergestellt werden. Die Faserherstellung über die Polymerschmelze findet bei relativ niedrigen Temperaturen statt, ist sehr schnell, einfach zu verwirklichen und damit auch ökonomisch. Die verwendeten Precursoren besitzen eine hohe chemische Reinheit und homologe Verteilung der enthaltenen Elemente. Sowohl Reinheit als auch homogener Aufbau der erhaltenen Keramik reduzieren die Anzahl bruchauslösender Fehler in der keramischen Faser. Ein weiterer Vorteil der Precursortechnologie liegt in den im Vergleich zum Sintern niedrigeren Temperaturen, was wiederum einen geringeren Energieverbrauch zur Folge hat [7,58].

2.4 Carbon Nanotubes: Morphologie, Herstellung, Eigenschaften

2.4.1 Morphologie

Seit einigen Jahren besteht ein sehr großes Interesse an Nanotubes und –fibers wegen ihrer exzellenten mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Damit verbessern sie auch als Komponente in einem Verbundwerkstoff das Grundmaterial vor allem bezüglich dessen elektrischer Leitfähigkeit, Zugfestigkeit und Risszähigkeit. Diese Steigerung liegt in der Struktur der Nanotubes bzw. Nanofibers begründet [59,60].

Abbildung 4 zeigt die Mikrostruktur unterschiedlicher Nanotubes und Fasern aus Kohlenstoff sowie deren Durchmesserdimensionen [61].

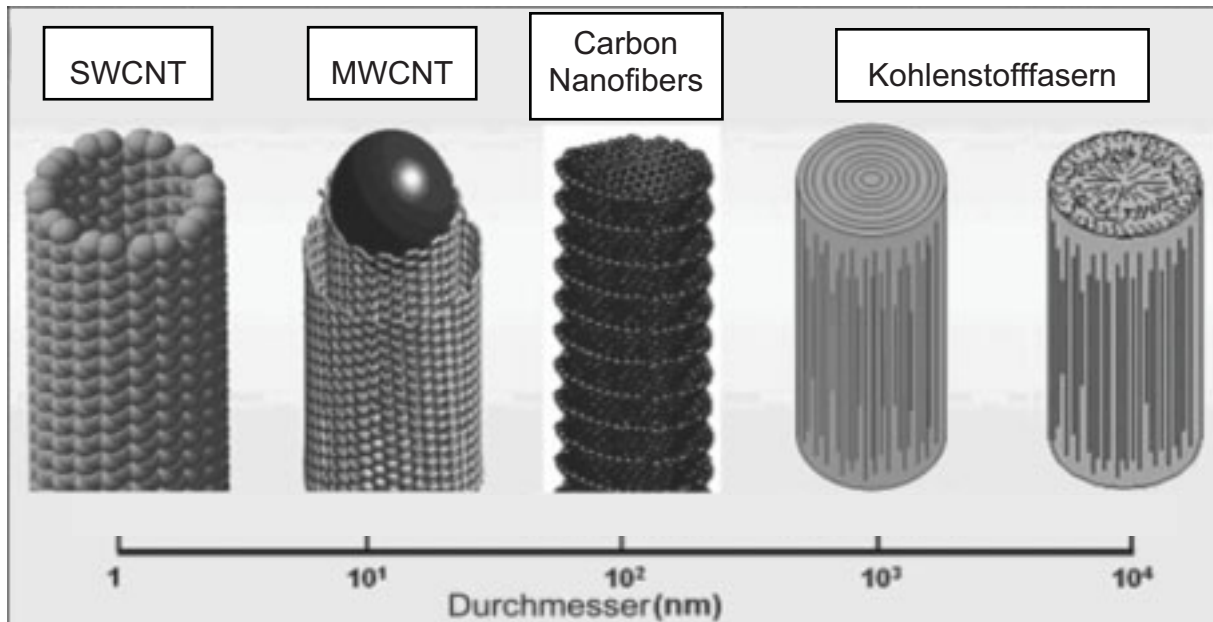


Abb. 4: Mikrostruktur unterschiedlicher Fasern und Tubes (Röhrchen) aus Kohlenstoff und deren Dimensionen [61].

Carbon Nanofibers (Kohlenstoffnanofasern) sind Fasern, deren Durchmesser im Bereich von 100 nm liegen (vgl. Abb. 4). Sie bestehen aus Graphit, dessen Ebenen senkrecht oder nahezu senkrecht zur Faserrichtung stehen. Wird also auf die Nanofibers Zug ausgeübt, wirkt dieser auf die schwachen Van-der-Waalskräfte zwischen den einzelnen Graphitschichten. Diese sind ca. 60-fach geringer als die kovalenten C-C Bindungen innerhalb einer Graphithebende [62]. Damit besitzen die Nanofibers eine relativ geringe Zugfestigkeit.

Carbon Nanotubes (CNT) dagegen sind Röhrchen und somit im Inneren hohl. Ihr Durchmesser liegt im Nanometerbereich und ihre Länge kann einige Mikrometer betragen [63]. Damit besitzen sie ein sehr großes Aspektverhältnis und eine große spezifische Oberfläche von mehreren hundert m²/g [64]. Ihre Dichte liegt bei etwa 1,3 g/cm³ [65]. Die Wandung der Tubes kann aus einer einzelnen zu einem Rohr gerollten Graphitlage (Singlewalls) oder aus mehreren Lagen (Multiwalls) bestehen [60]. Damit sind die zugfesten Graphitlagen immer entlang der Längsachse der Faser angeordnet. Der Winkel, in dem die Graphitlage gerollt sein kann, ist jedoch unter-

schiedlich und beeinflusst auch die spezifischen Eigenschaften der CNT. Besonders deutlich wird die unterschiedliche Wicklung bei den SWCNT, auf die daher im Folgenden genauer eingegangen wird, auch wenn für die vorliegende Arbeit MWCNT verwendet wurden. Es existieren drei verschiedene Klassen an SWCNT (Abbildung 5), die sich sowohl in der Größe (Abbildung 6) als auch in den elektrischen Eigenschaften unterscheiden.

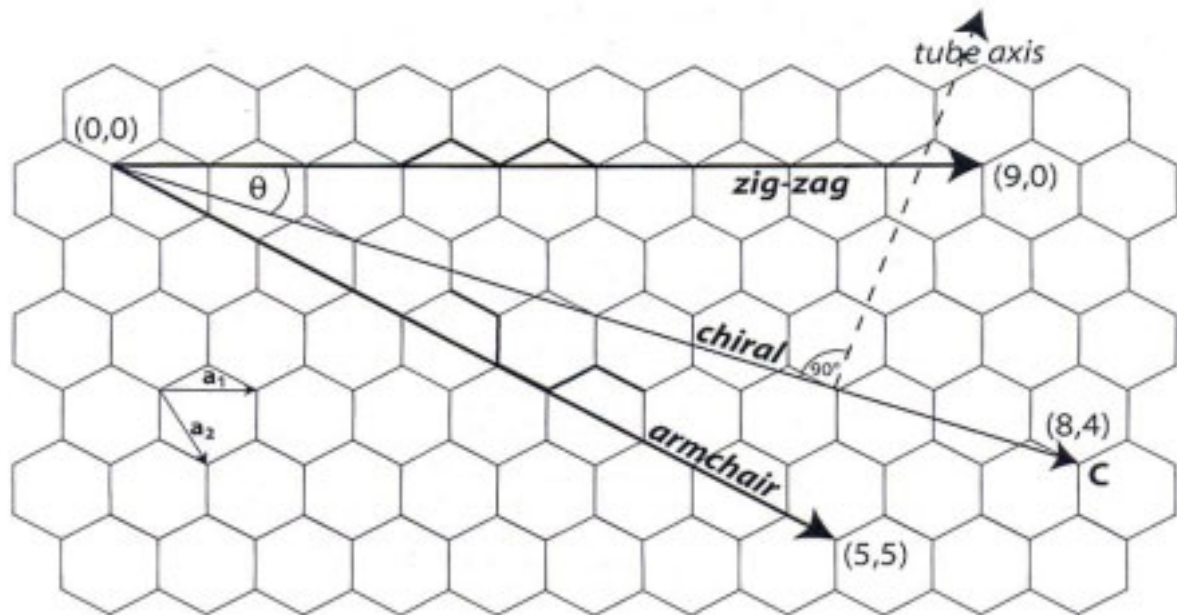


Abb. 5: Abhängigkeit der CNT- Geometrie vom chiralen Winkel θ und dem Vektor C [66].

Die Wicklung der Graphitebene kann durch den chiralen Vektor $C = (na_1, ma_2)$ beschrieben werden. Bei der jeweils kleinsten Variante der unterschiedlichen SWCNT schließt sich das Rohr am Ausgangspunkt $(0,0)$ mit der Vektorspitze, die in Abbildung 5 die Koordinaten $(9,0)$, $(8,4)$ oder $(5,5)$ besitzt. Die Rohrachse steht senkrecht dazu. Der dünnste SWCNT ist demzufolge der $(5,5)$ Armchair-Nanotube. Die elektrischen Eigenschaften der SWCNT können durch die Gleichung 1 ermittelt werden [67,68].

$$q = \frac{2n + m}{3} \quad (1)$$

Ist q eine ganze Zahl, so ist der SWCNT elektrisch leitend, andernfalls halbleitend.

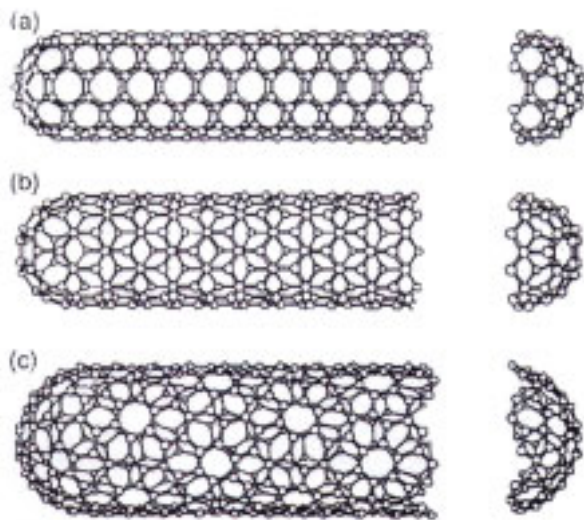


Abb. 6: Die verschiedenen Klassen von SWCNT [69]. Die Tubes können offene Enden besitzen oder durch ein halbes Fulleren geschlossen sein.

- (a) Die kleinstmögliche Nanotube-modifikation: (5,5), das so genannte Armchair Nanotube, abgeschlossen mit je einem halben C₆₀-Fulleren.
- (b) Das kleinstmögliche ZigZag Nanotube (9,0).
- (c) Ein chirales Nanotube (10,5).

Tubes mit ideal hexagonaler Struktur haben eine einheitliche Dicke und sind linear. Reale Nanotubes besitzen jedoch auch immer Gitterfehler [71], wie etwa fünfgliedrige Kohlenstoffringe in der Graphitebene oder Verunreinigungen mit Heteroatomen, die von dem verwendeten Katalysator herrühren. Durch solche Unregelmäßigkeiten sind die Nanotubes oft gekrümmt oder weisen einen variierenden Durchmesser auf. Dies gilt sowohl für SWCNT als auch für MWCNT. Die Defektanzahl hängt dabei zum einen von der Größe der Tubes ab, denn je größer das Röhrchen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fehler eingebaut wurde. Daher besitzen auch MWCNT normalerweise mehr Fehler in ihrer Struktur als SWCNT. Zum anderen aber beeinflusst die Herstellungsmethode die Defektdichte der entstehenden CNT.

2.4.2 Herstellung

Das C₆₀-Buckminsterfulleren ist ein Käfigmolekül, das aus 60 C-Atomen besteht. Diese bilden fünf- und sechsgliedrige Ringe, die wie bei einem Fußball angeordnet sind (vgl. Abbildung 7). Nach der Entdeckung des C₆₀ Fulleren durch Curl, Kroto und Smalley 1985 [72] fand eine Vielzahl an Forschungsaktivitäten statt, vergleichbare nanoskalige Kohlenstoffstrukturen herzustellen. 1991 wurden schließlich MWCNT von Iijima im Elektronenmikroskop entdeckt [73].



Abb. 7: Das C₆₀-Buckminsterfulleren.

Diese entstanden durch eine Lichtbogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden. Zwei Jahre später wurden auch SWCNT durch einen Lichtbogen hergestellt, wobei zusätzlich Katalysatoren eingesetzt wurden [74,75]. Heutzutage werden die CNT hauptsächlich durch CVD-Prozesse [76,77] oder durch Methoden, die auf der Laserablation [78] beruhen, hergestellt. In Abhängigkeit von ihrer Herstellungsmethode können MWCNT in verschiedenen Qualitäten betreffend Reinheit, Defektdichte und Größenverteilung sowie in unterschiedlichen Dimensionen hergestellt werden [59].

So erhält man gut graphitisierte, relativ defektarme MWCNT mit Hilfe eines Lichtbogens [79]. Im Gegensatz dazu besitzen die MWCNT, die über einen CVD-Prozess hergestellt wurden, eine hohe Fehlerdichte. Ihre Struktur weicht daher stark von den ideal aufgerollten Graphitlagen ab. Dennoch ist diese Herstellungsmethode für den Einsatz von MWCNT von großer Bedeutung, da durch das CVD-Verfahren MWCNT in größeren Mengen vergleichsweise kostengünstig herstellbar sind [71].

2.4.3 Mechanische Eigenschaften

Durch die erwähnten Fehler in der Struktur der CNT werden deren physikalische Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und vor allem auch deren mechanische Eigenschaften, d.h. Festigkeit und Steifigkeit negativ beeinflusst. Bei idealen, defektfreien SWCNT kann man davon ausgehen, dass sowohl Steifigkeit, als auch Festigkeit etwa den Eigenschaften einer einzelnen Graphitlage entsprechen. Nach Kelly [80] kann dabei ein E-Modul von 1,06 TPa angenommen werden. Für die Zugfestigkeit von Graphit innerhalb einer Ebene variieren jedoch die Angaben in der Literatur. So hat Perpelkin [81] nach einer theoretischen Berechnung, bei der die Eigenschaften der C-C-Bindungen in einer Graphitlage zu Grunde gelegt wurden, einen Wert von ca. 130 GPa ermittelt. Baccon [82] hingegen konnte an Graphitwhiskern nur eine Zugfestigkeit von 20 GPa messen. Auch für die mechanischen Kennwerte von CNT werden in der Literatur stark variierende Angaben gemacht. Zum Beispiel liegen die genannten E-Moduli zwischen 12 und 4150 GPa und die Zugfestigkeiten zwischen 4 und 63 GPa (vergleiche Tabelle 3). Gründe für die stark voneinander abweichenden Werte sind zum einen die jeweilig verwendeten Ausgangsmaterialien (d.h. SW- oder MWCNT, Defektdichte), und zum anderen sind die Methoden zur Feststellung der mechanischen Kennwerte sehr unterschiedlich

und kompliziert. Sie reichen von theoretischen Berechnungen über Computersimulationen [83,84], indirekte Messmethoden (z.B. Antwort auf aufgebrachte Schwingungen) [85-87] bis hin zum klassischen Zugversuch [65,88,89]. Dabei erschweren die geringen Dimensionen vor allem bei den SWCNT die Präparation einzelner Tubes und die Durchführung der Messungen. Zum Teil werden daher nicht einzelne Tubes untersucht, sondern die Festigkeit und der E-Modul eines ganzen Bündels bestimmt. Dennoch ermöglichen die Messungen sehr interessante Aussagen. Beispielsweise konnte die zuvor in der Theorie erläuterte Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der CNT von der Herstellungsmethode bestätigt werden. MWCNT, die über einen CVD-Prozess hergestellt wurden, besitzen im Vergleich zu den alternativen Herstellungsmethoden wesentlich mehr Gitterdefekte, was zu einer deutlichen Verringerung von E-Modul und Zugfestigkeit führt. Dagegen besitzen im Lichtbogen hergestellte MWCNT sowohl eine ähnliche Zugfestigkeit als auch Steifigkeit wie SWCNT. Dies ist mit der geringen Bindung der einzelnen Graphitlagen untereinander im MWCNT zu erklären, d.h. im Grunde nimmt nur die äußerste Lage - wie auch bei SWCNT - die Zugspannung auf. Gitterfehler in den darunter liegenden Graphitlagen spielen solange keine Rolle, bis die äußerste Lage versagt. In diesem Falle gleitet die äußerste Lage an der nächsten Graphitebene entlang. Durch diesen Teleskopeffekt kommt es beim Bruch der äußersten Graphitebene nicht zum totalen und plötzlichen Versagen des gesamten MWCNT. Stattdessen konnte eine Bruchdehnung von mehr als 12 % gemessen werden [89].

Trotz der vielen unterschiedlichen Angaben aus der Literatur lässt sich insgesamt feststellen, dass CNT herausragende mechanische Eigenschaften aufweisen, die in Tabelle 3 vergleichend aufgelistet sind.

Tabelle 3: Mechanische Kennwerte verschiedener CNT.

Typ	Herstellung	E-Modul [GPa]			Zugfestigkeit [GPa]	Biegefestigkeit [GPa]
		Be-rechnet	Indirekt Ge-messen	Direkt Ge-messen		
SWCNT	keine Angabe	1000 ^[83] 1500 ^[84]	-	≈1000 ^[88] 320-1470 ^[89]	10-52 ^[89]	-
MWCNT	Lichtbogen	1000 ^[83]	410-4150 ^[85] 700-1300 ^[86]	1280 ^[65] 810 ^[88] 270-950 ^[89]	11-63 ^[89]	14 ^[65]
MWCNT	CVD	-	-	12-50 ^[88] 450 ^[90]	4 ^[90]	-

2.5 Gesundheitsrisiken beim Einsatz von CNT

Neben den außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften zeichnen sich CNT durch eine geringe Dichte sowie eine hervorragende thermische und chemische Stabilität aus. Damit sind sie für eine Vielzahl von Anwendungen z.B. auf dem Gebiet der Biomedizin interessant. Als denkbar erachtet werden Biosensoren, Systeme zur genauen Arzneimittelgabe und Biomaterialien. Um für diese Zwecke jedoch CNT einsetzen zu können, muss die Bioverträglichkeit, -kompatibilität und -aktivität der CNT geklärt sein [91]. Dies gilt ebenso für den angemessenen Umgang mit CNT bei der Herstellung und Verarbeitung. Leider ist das Gefahrenpotenzial von CNT auf den menschlichen Organismus noch kaum erforscht.

Bewiesen ist dagegen die ausgezeichnete Biokompatibilität von verschiedenen, nichtnanoskaligen kohlenstoffbasierten Biomaterialien. Pyrolytischer Kohlenstoff wird bereits seit mehreren Jahrzehnten für biomedizinische Implantate und Beschichtungen z.B. bei künstlichen Herzklappen verwendet [92]. Vor allem für diesen konkreten Einsatz konnte die ausgezeichnete Blutverträglichkeit nachgewiesen werden [93]. Eine neuerliche Entwicklung auf dem Gebiet der kohlenstoffbasierten Biomaterialien stellen Diamond-Like-Coatings (DLC) dar. Dieser metastabile amorphe Kohlenstoff zeichnet sich durch hohe Härte, niedrigen Reibungskoeffizienten, chemische Inertheit, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit sowie gute Biokompatibilität aus. Diese

Eigenschaften machen DLC für biomedizinische Anwendungen hochinteressant [94-96]. Da Kohlenstoff an sich diese gute Biokompatibilität aufweist, hofft man auch ohne gesundheitliche Risiken effektiv die herausragenden Eigenschaften von CNT nutzen zu können.

Die Toxizität von Partikeln hängt jedoch nicht nur von dem Material ab, aus dem sie bestehen, sondern auch von deren Größe und Form. Als Beispiele für den Einfluss der Partikelform auf die Gefährlichkeit von Stoffen können Asbest [97] und Feinstaub, der durch moderne Dieselmotoren entsteht, genannt werden. Folgende Faktoren bestimmen das Potenzial der Gesundheitsgefährdung durch Partikel [98-100]:

- Oberflächen zu Volumen-Verhältnis:

Eine große spezifische Oberfläche bedeutet, dass die Partikel zum einen eine wesentlich größere Kontaktfläche zum umgebenden Medium besitzen und zum anderen, dass sie eine höhere Kapazität für die Absorption und den Transport von giftigen Stoffen aufweisen. D.h. je kleiner die Partikel, desto höher ist ihre spezifische Oberfläche und desto höher ist das Potenzial Zellen, schädigen zu können [101].

- Kontaktdauer:

Je länger ein Partikel mit der Zellmembran in Kontakt steht, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Zellschädigung. Dieser Aspekt schließt nicht nur die Beständigkeit der Teilchen, d.h. ihre Unlöslichkeit im Körper, sondern auch deren Beweglichkeit mit ein. Als Maß für die Beweglichkeit von Partikeln kann der aerodynamische Durchmesser herangezogen werden. Er ist definiert als der virtuelle sphärische Durchmesser eines beliebig geformten Teilchens, das die gleiche Beweglichkeit in der menschlichen Lunge aufweist [102]. Damit sind Fasern wie Asbest beispielsweise auf Grund ihrer Länge in den engen Lungenkapillaren wesentlich unbeweglicher, als kugelförmige Partikel.

- Reaktivität:

Je reaktiver oder giftiger Chemikalien sind, welche die Partikel enthalten bzw. aus denen die Partikel bestehen, desto größer sind die zu erwartenden zellularen Schädigungen.

Die Gefährlichkeit von Partikeln auf Grund ihrer geringen Ausmaße äußert sich beispielsweise bei Bergleuten, die jahrelang feinen Gesteinsstaub einatmen, in einer

Silikose (Staublunge) [103]. Somit muss im Gegensatz zu nichtnanoskaligen kohlenstoffbasierten Materialien im Falle der CNT von einer gewissen Gesundheitsgefährdung ausgegangen werden. Leider gibt es zu der Toxizität von CNT bisher nur wenige Untersuchungen, die sich zum Teil in ihren Ergebnissen widersprechen. Untersucht wurden die Lungentoxizität, mögliche Hautirritationen und die Zellgiftigkeit von CNT.

Huczko und Lange [104] konnten keinerlei Hinweise für Hautirritationen oder allergische Reaktionen durch den Kontakt mit CNT feststellen. Möglicherweise können CNT durch die Haut in den Organismus eindringen [91].

Die wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Zellgiftigkeit von CNT deuten an, dass die Giftigkeit der CNT hauptsächlich von den metallischen Katalysatoren (z.B. Ni, Co und Fe) herrühren, die als Verunreinigung in den CNT zu finden sind. Von Katalysatorrückständen gereinigte CNT weisen in hohen Konzentrationen sowohl in vivo als auch in vitro eine geringe Toxizität auf. Bei chemisch funktionalisierten CNT hingegen, die zur Arzneimittelgabe genutzt werden sollen, konnte bisher keine toxische Wirkung auf biologische Zellen festgestellt werden [105-110].

Auch die Lungentoxizität von CNT wurde erst in wenigen Studien untersucht [104,105,111-113]. Dabei wurden die unterschiedlichsten Qualitäten an CNT meist mittels Instillation (Lösen der CNT in einer Flüssigkeit und Einträufeln dieser Lösung in die Atemwege) in vivo an Mäusen, Ratten und Schweinen getestet. Bei diesen Untersuchungen wurden in den meisten Fällen sowohl Entzündungen als auch Fibrome in den Lungen der Versuchstiere gefunden. Doch eine genaue Einstufung der Gefährlichkeit von CNT ist nach diesen wenigen Ergebnissen noch nicht möglich. Zum einen unterscheiden sich die verwendeten CNT zu stark von einander, d.h. in einigen Studien wurden SWCNT [106,111,112] verwendet, in anderen MWCNT [104,105], die entweder noch größere Mengen des verwendeten Katalysators enthielten, oder auch gereinigt [105,106] vorlagen. Daher können die festgestellten Schäden an der Lunge auch eine Folge der Katalysatoren sein. Auch die Dispergierung der CNT in der Lösung war unterschiedlich gut. So erstickten beispielsweise in einer Studie Ratten an den noch zu großen Agglomeraten, welche die Atemwege einfach verschlossen [112]. Ein weiteres Problem stellt die Versuchsmethodik an sich dar. Die Instillation spiegelt keine realistische Exposition wider. Zum einen werden die Agglomerate,

in denen die CNT gewöhnlich vorliegen, für die benötigten Lösungen künstlich zerkleinert, und zum anderen wird der natürliche Filtermechanismus der Nase, der bei der Inhalation zum Tragen kommt, umgangen [102]. Damit weisen die bisherigen Studien zwar auf eine gewisse Toxizität von CNT hin, das genaue Gesundheitsrisiko beim Umgang mit CNT ist bisher jedoch noch nicht eindeutig geklärt. Daher sollte beim Arbeiten mit CNT Vorsicht geboten sein und gewisse Sicherheitsmaßnahmen eingehalten werden [91] wie z.B. das Tragen von Einweggummihandschuhen, und die Weiterverarbeitung der CNT sollte entweder in einer Glovebox oder im Abzug geschehen.

2.6 Anwendung von Nanotubes in Verbundwerkstoffen

Neben den denkbaren medizinischen Anwendungen ist der Einsatz von CNT zur Verstärkung unterschiedlicher Materialien teilweise schon realisiert worden. Dabei sollen die CNT in eine Matrix fein verteilt eingebracht werden und die mechanischen oder auch elektrischen Eigenschaften des Grundmaterials verbessern. Das Hauptproblem bei der Herstellung dieser Verbundmaterialien stellt die gleichmäßige Dispergierung der CNT in der Matrix dar.

Infolge ihres großen Aspektverhältnisses und ihrer hohen Flexibilität neigen die CNT dazu, sich mechanisch zu verschlaufen. Des Weiteren wirken auf die CNT durch ihre geringe Größe bedingt Van-der-Waalskräfte, so dass sie gewöhnlich als Agglomerate vorliegen [59,60]. Diese Agglomerate verhindern jedoch eine homogene Verteilung der CNT in der Matrix, was sich letztlich negativ auf die Eigenschaften des Verbundes auswirkt. Daher wurden in der Literatur verschiedene Methoden der Dispergierung von CNT vorgestellt. Prinzipiell existieren zwei Herangehensweisen, um die Agglomerate aufzulösen.

Zum einen werden die Nanotubes in ein hochviskoses Medium eingebracht und dort durch stark wirkende Scherungen voneinander getrennt. Dies geschieht z.B. bei der Dispergierung von CNT in einer Schmelze mittels Doppelschneckenextruder [114]. Vorteile dieser Dispergiermethode liegen in der Einfachheit, Schnelligkeit und in der leichten Übertragbarkeit auf industriell etablierte Verfahren [115,116]. Zu beachten ist aber, dass die CNT die Eigenschaften der Schmelze beeinflussen. Beispielsweise wird deren Viskosität erhöht, so dass höhere Prozesstemperaturen erforderlich sind,

die jedoch bereits zur Degradation des Polymers führen können [114]. Ebenfalls problematisch ist ein Anhaften der CNT an der Maschinenwand [117]. Außerdem werden die CNT durch die entstehenden Scherkräfte oftmals auseinander gerissen. So weisen beispielsweise bei Andrews et al. [118] die in Polymeren gut dispergierten CNT nur noch ein Viertel ihrer Ausgangslänge auf.

Zum anderen werden die CNT in ein sehr niedrigviskoses Medium eingebracht, in dem sie sich frei bewegen können. Dies bedeutet auch, dass die Lösung nicht zu hohe Konzentrationen an CNT aufweisen sollte. Durch einen Energieeintrag werden die CNT so angeregt, dass sich das Agglomerat lockert und schließlich ganz mechanisch auflöst. Um Reagglomerationen zu vermeiden, können Dispergatoren zugefügt oder die Oberfläche der CNT funktionalisiert werden. Der Energieeintrag findet häufig mittels Ultraschall statt. Die Beschallung kann kontinuierlich in einem Ultraschallbad stattfinden oder intervallweise durch eine Sonde. In beiden Fällen wird die Bildung und Implosion von Blasen zur mechanischen Zerrüttung der Agglomerate ausgenutzt [119]. Mittels Ultraschall können jedoch nur in sehr polaren organischen Lösemitteln wie N,N-Dimethylformamid (DMF) temporär stabile Dispersionen mit einzelnen vorliegenden CNT hergestellt werden [120-122]. Wegen der einfachen Handhabung ist diese Form der Dispergierung sehr verbreitet, obwohl nur in wenigen Fällen eine optimale Vereinzelung erzielt wird. Meistens liegen jedoch nach der Beschallung weiterhin Agglomerate vor. Daher werden häufig zur Verbesserung der Dispergierung synthetische organische Dispergatoren verwendet. Diese preisgünstigen, kommerziellen Produkte sind einfach in die Verarbeitungskette der CNT integrierbar und verbessern die Dispergierung der CNT auch in unpolaren Lösungen [123].

Eine andere Methode, die Löslichkeit von CNT zu verbessern, ist die bereits erwähnte chemische Funktionalisierung der CNT-Oberfläche [125]. Typisch dafür ist die kovalente Anbindung von Molekülen wie Peptide [124], Säuren, Aminen oder Polymeren [126,127].

Gut verteilte CNT sind als Beimischungen in Polymerfasern zur Einstellung neuer oder zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften sehr interessant [59]. Zum einen können durch sie gezielt die mechanischen und elektrischen Eigenschaften eingestellt werden. Zum anderen wird durch die Zugabe von Nanotubes die Viskosität einer Polymerschmelze erhöht [128-130]. Dabei steigen vor allem die elastischen

Kenngößen der Schmelze an, was sich durch die wesentlich stärkere Zunahme des Speichermoduls (G') im Vergleich zum Verlustmodul (G'') ausdrückt. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei niedrigen Frequenzen (< 100 1/s), so dass die Schmelze bereits in diesem Bereich ein nichtnewtonsches Verhalten aufweist. Diese Eigenschaft ist sehr wichtig für das Spinnen von Fasern und wird durch das verwendete Polymer sowie von den beigefügten Nanopartikeln und den Mischungsverhältnissen beeinflusst. Während Lozano et al. [129] eine leichte Zunahme der Viskosität von Polypropylen erst bei einer Beigabe von 10 Gew.% Nanofibers und einen deutlichen Anstieg bei 30 Gew.% Nanofibers feststellen konnten, stieg bei dem System Polycarbonat / CNT die Viskosität bei wesentlich geringeren Mengen der Nanopartikeln an. So stellten Pötschke et al. [130] eine deutliche Zunahme der Viskosität bei bereits 2 Gew.% MWCNT fest, die bei 5 Gew.% MWCNT im Compound nochmals um den Faktor 100 erhöht werden konnte. Höhere Zugaben ließen die Viskosität dagegen prozentual kaum weiter ansteigen.

Auch verfahrenstechnisch ist das Verspinnen von CNT-verstärkten Polymerfasern sowohl durch Methoden, die auf dem Lösungsspinnen als auch auf dem traditionellen Schmelzspinnen basieren, verwirklicht und bereits in mehreren Studien genauer untersucht worden [59,118,131-133]. In allen Arbeiten wurde eine deutliche Steigerung der Zugfestigkeit, der Steifigkeit und der Bruchdehnung festgestellt. Der Effekt der Verstärkung hängt jedoch von der Art der CNT (SWCNT/MWCNT), deren Vorbehandlung, Ausrichtung in der Faser und dem verwendeten Polymer ab. So konnten Haggenmueller et al. [131] durch die Zugabe von 6 Gew.% SWCNT in PMMA-Fasern eine Erhöhung des E-Moduls von 3,1 auf 6 GPa erreichen. Dabei stieg der E-Modul mit dem Maße der Nachverstreckung der Fasern deutlich an. Auch Kearns und Shambaugh [132] erhielten bereits durch die Zugabe von 1 Gew.% SWCNT in PP und einer Nachverstreckung Fasern, die sowohl eine Erhöhung des E-Moduls von 6,3 auf 9,8 GPa und der Zugfestigkeit von 709 auf 1.027 MPa, als auch der Bruchdehnung von 19 auf 27 % aufwiesen. In einer Folgestudie zeigten die gleichen Autoren, dass der Verstärkungseffekt entscheidend von der verwendeten Matrix abhängt, da diese die Eigenschaften der Grenzfläche beeinflusst [133]. Auch der Einfluss von MWCNT auf Polymerfasern wurde in verschiedenen Studien untersucht. Im Vergleich zu SWCNT-verstärkten Fasern fiel die Verstärkung durch MWCNT trotz

Zugabe größerer Gewichtsanteile geringer aus. So fanden beispielsweise Andrews et al. [115] einen Anstieg des E-Moduls bei PS-Fasern mit 5 Gew.% MWCNT von 1,2 auf 3 GPa. Sandler et al. [59] konnten ebenfalls eine positive Beeinflussung von MWCNT auf die mechanischen Eigenschaften von Polyamid-12-Fasern feststellen. Jedoch waren die Verbesserungen bezüglich Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit abhängig von den verwendeten MWCNT, d.h. von der Art der Herstellung, eventuellen Verunreinigungen und ob sie als Knäuel oder bereits ausgerichtet vorlagen.

Neben dem Einbau von CNT in eine Polymermatrix bzw. in Polymerfasern wurden in den letzten zehn Jahren auch die Auswirkungen des Einbringens von CNT in eine kristalline keramische Matrix untersucht [134-142].

Zum einen sollten durch die Verwendung von Nanotubes in Keramiken die mechanischen Eigenschaften des spröden Grundwerkstoffes verbessert werden, vor allem in Bezug auf die Bruchfestigkeit und Bruchzähigkeit [134-140]. Zum anderen könnte durch den Einbau des Kohlenstoffs in die nicht leitende Matrix eine elektrische Leitfähigkeit der Keramik erreicht werden [134,136,141,142].

Während eine Variation der elektrischen Leitfähigkeit durch die Zugabe von Nanotubes gut realisierbar ist, wurden bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unterschiedliche Ergebnisse veröffentlicht. So stellten Peigney et al. [136-139] in ihren Untersuchungen nur einen geringen positiven Effekt durch das Einbringen von Nanotubes in Al_2O_3 fest. Bruchfestigkeit und -zähigkeit dieser Verbundwerkstoffe waren geringer als die eines Fe- Al_2O_3 -Composites, der als Vergleichsmaterial herangezogen wurde. Im Gegensatz dazu stellten Ma et al. [135] durch die Zugabe von Nanotubes in eine SiC-Keramik eine 10%ige Zunahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung fest. Siegel et al. [140] berichten über einen Anstieg der Risszähigkeit von Al_2O_3 um 24%. Zhan et al. [134] erreichten durch die Zugabe von Nanotubes in Al_2O_3 annähernd eine Verdreifachung der Risszähigkeit im Vergleich zu reinem Al_2O_3 .

Diese stark voneinander abweichenden Ergebnisse werden durch die unterschiedlichen verwendeten Materialien (SWCNT und MWCNT variierender Qualität) und vor allem durch die jeweiligen Herstellungsmethoden des Composites begründet [134].

Während die meisten Arbeitsgruppen die CNT-Keramik-Composites durch Heißpressen bei Temperaturen von mindestens 1300 °C hergestellt haben, verwendeten Zhan et al. das Spark-Plasma-Sintering, wobei der Sinterprozess bei niedrigeren Tempera-

turen (1150 °C) und in kürzerer Zeit durchgeführt werden konnte. Da festgestellt wurde, dass durch hohe Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre sowohl Qualität als auch Quantität der Nanotubes abnehmen, werden demzufolge beim Plasmasintern weniger Nanotubes zerstört, wodurch ihre verstärkende Wirkung erhalten bleibt. Diese basiert, wie auch bei anderen Verstärkungskomponenten, auf energieabsorbierenden Mechanismen wie Rissablenkung und Faser-Pullout, die durch REM-Aufnahmen ebenfalls nachgewiesen wurden [135,136,138,139]. Problematisch bleibt jedoch die Verteilung der CNT in der keramischen Matrix, da sich die CNT nur zwischen die Granalien des verwendeten Pulvers legen können und so auch in der gesinterten Keramik nur in diesen Bereichen vorzufinden sind. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erfordert jedoch einen hohen und gleichmäßigen Dispergierungsgrad der CNT in der Matrix.

Eine gleichmäßigere Verteilung der CNT in der Keramik kann durch die Precursorroute verwirklicht werden. Hier lassen sich Dispergiermethoden, die aus der Polymerverarbeitung bekannt sind, anwenden. Außerdem kann bei einem Precursor-system durch chemische Modifikation des Polymers die Grenzfläche zwischen CNT und Matrix genau aufeinander abgestimmt werden [143]. Das Einbringen von MWCNT in einen SiCN-Precursor und die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften wurden in zwei Studien untersucht [143,144]. Während An et al. [143] durch die Zugabe von 6,4 Vol.% MWCNT sowohl einen Anstieg des E-Moduls des untersuchten keramischen Bulkmaterials von 74 auf 118 GPa als auch der Härte von 9,4 auf 14,3 GPa feststellten, konnten Katsuda et al. [144] keine Verbesserung der Kennwerte nachweisen. Unabhängig von der Art der verwendeten MWCNT blieben der E-Modul und die Querkontraktionszahl des keramischen SiCN-Vergleichsmaterials auch nach der Zugabe von 1 und 2 Gew.% CNT konstant. Einzig ein Anstieg der Zähigkeit bei der Zugabe von 2 Gew.% qualitativ hochwertiger MWCNT ließ sich nachweisen. Auf Grund der geringen Anzahl an Untersuchungen zu diesem Thema und der sich dabei zum Teil widersprechenden Ergebnisse besteht weiterhin Forschungsbedarf.

Untersuchungen zur Eigenschaftsverbesserung durch den Einbau von CNT in keramische Fasern, die über die Precursorroute hergestellt wurden, existieren bisher noch nicht und sind Thema der vorliegenden Arbeit.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Herstellung keramischer SiCN-Fasern

Sowohl die Edukte als auch das präkeramische Polymer ABSE besitzen eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber dem in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff und der Feuchtigkeit, so dass alle Arbeitsschritte bei der Polymersynthese, -aufbereitung und -charakterisierung unter Inertgasbedingungen durchgeführt wurden. Gleiches gilt für die Härtung mittels Elektronenbestrahlung und die Pyrolyse der Fasern. Um dies zu gewährleisten, fanden die Arbeitsschritte entweder in der Glovebox statt, oder die konventionelle Schlencktechnik wurde eingesetzt. Als Ausnahme ist der Spinnprozess zu nennen, bei dem die Fasern an Luft abgezogen und auf eine Rolle gewickelt wurden. Auf Grund der kurzen Zeit an Luft (wenige Minuten) und der Reaktionsträgheit des ABSE steigt der Sauerstoffgehalt der Fasern während dieses Prozessschrittes jedoch nur vernachlässigbar an [16].

3.1.1 Polymersynthese

Für die Herstellung von SiCN-Keramiken eignen sich insbesondere organisch substituierte Silazane bzw. Carbosilazane.

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wurde das Polycarbosilazan ABSE als Feststoff (Abbildung 8) im kg-Maßstab in der abgebildeten Syntheseanlage (Abbildung 9) durch Hydrosilylierung von MeHSiCl_2 und MeViSiCl_2 und anschließender Ammonolyse hergestellt. Diese Synthese wurde in abgewandelter Form unter anderem auch von Motz [145] durchgeführt. In eine 0,5-molare Lösung eines Bis(dichlormethylsilyl)ethans in Toluol wurde unter Rühren die Menge Ammoniak eingeleitet, die zur vollständigen Substitution der Chloratome durch N-H-Funktionen und zur Bildung der entsprechenden Menge Ammoniumchlorid nötig ist. Die exotherme Reaktion führte in Abhängigkeit von der Einleitgeschwindigkeit des Ammoniaks und der Konzentration der Chlorsilane zu einer Erwärmung des Reaktionsgemisches von anfänglich ca. 20 °C auf etwa 45 °C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Nebenprodukt Ammoniumchlorid mittels Umlaufextraktion abgetrennt und der Filtrückstand mit getrocknetem Toluol gewaschen. Das Lösemittel wurde

nun bei 60 °C und ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar abdestilliert. Es verblieb das als ABSE bezeichnete präkeramische Polymer, welches sich einfach und preiswert mit gleich bleibender Qualität synthetisieren lässt.

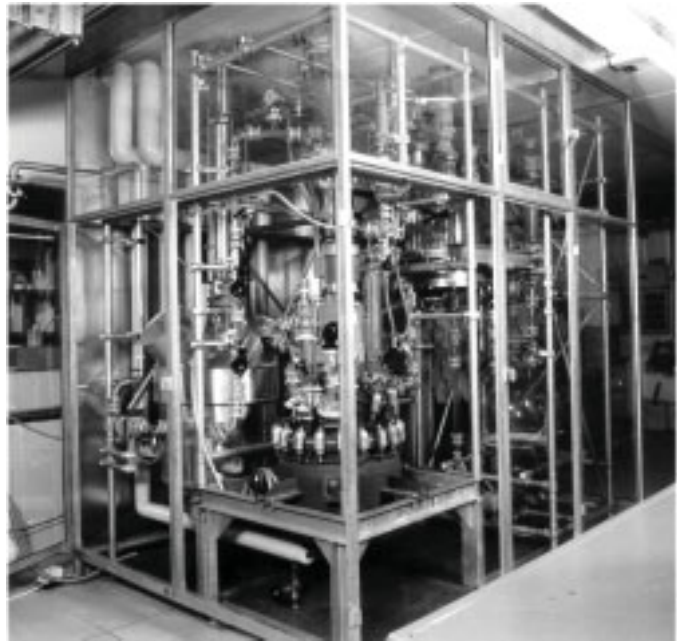
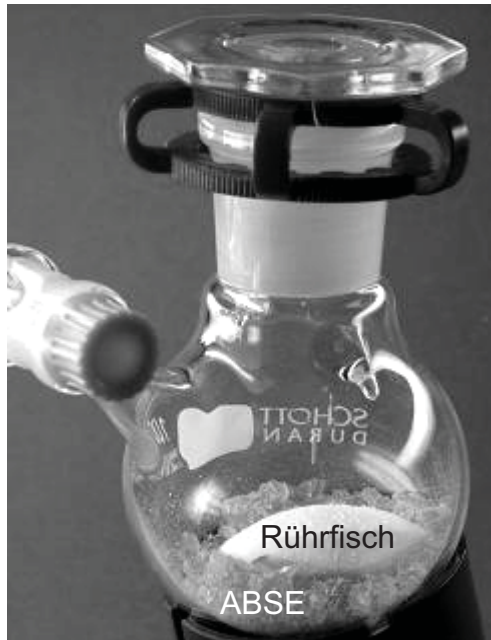


Abb. 8: Kolben mit Rührfisch und Abb. 9: Syntheseanlage des Lehrstuhls Kera-ABSE-Precursor, der bei RT als mische Werkstoffe der Universität Bayreuth. Feststoff vorliegt.

Aus Abbildung 10 ist ersichtlich, dass ein ABSE-Makromolekül weitestgehend linear aufgebaut ist, wobei innerhalb dieser Struktur auch fünfgliedrige Ringe enthalten sind. Ansonsten sind keine funktionellen Gruppen in der Polymerstruktur eingebaut. Das mittlere Molekulargewicht des Rohproduktes beträgt ca. 4.000 g/mol.

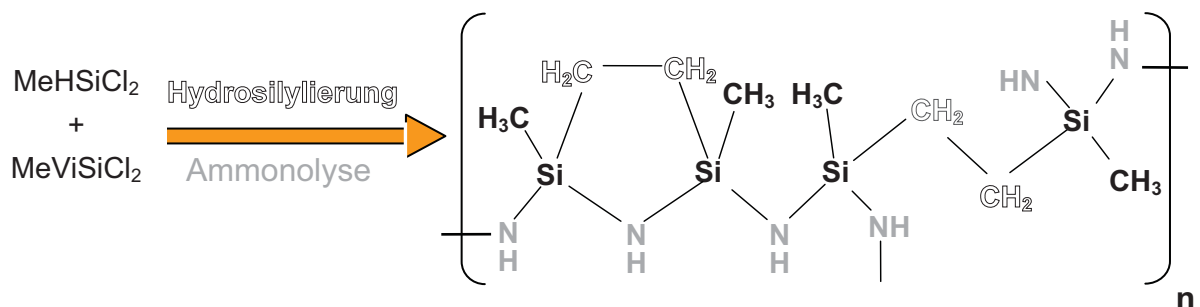


Abb. 10: Reaktionsschema und Struktur des ABSE-Polysilazans [16].

3.1.2 Vorbehandlung der MWCNT

Die verwendeten MWCNT wurden von der Firma Future Carbon (Bayreuth) mittels eines CVD-Prozesses hergestellt. Dabei handelte es sich um eine Charge der „Qualität II“, d.h. die MWCNT waren nicht von ihrem Katalysator gereinigt worden, und innerhalb der gelieferten Menge variierte die Größe der MWCNT recht stark. Die Längen reichten von 5 bis 50 μm und die Durchmesser schwankten von 20 bis 50 nm. Um zumindest die Länge der MWCNT zu vereinheitlichen und ein Entwirren der Agglomerate zu erleichtern, mussten die MWCNT in einer Planetenkugelmühle zerkleinert werden. Hierfür wurden die MWCNT zunächst in Lösemittel (THF oder Toluol) dispergiert, gegebenenfalls der Dispergator zugegeben (Mischungsverhältnis MWCNT:Dispergator betrug bis zu 1:1 in Gewichtsanteilen) und die Mischung in Si_3N_4 Mahltöpfe gefüllt. Mittels Si_3N_4 Mahlkugeln (Durchmesser: 7 mm) wurden die Agglomerate zerstört und die MWCNT auf bis zu 10 μm Länge zerkleinert. Die Dauer der Mahlung betrug 24 h, die Umdrehungsgeschwindigkeit ca. 150 U/min. Bei einigen Chargen erfolgte die Entfernung von Restagglomeraten aus der Lösung durch Sedimentation. Hierfür wurde die Mischung in einen Tropftrichter gefüllt, aus dem die Agglomerate nach dem Sedimentieren abgelassen werden konnten. Die verbliebene Suspension enthielt nur noch sehr fein dispergierte MWCNT. Leider ließ sich nach dieser Aufarbeitung der Gewichtsanteil an Nanotubes in der fertigen Mischung nicht mehr bestimmen, da ein nicht wiegbarer Anteil als Sediment abgelassen wurde.

3.1.3 Herstellung der Spinnmasse

Das aus der oben beschriebenen Synthese erhaltene Grundpolymer eignete sich auf Grund seines zu niedrigen Molekulargewichts von 4.000 g/mol sowie oligomerer Nebenprodukte nicht zur Weiterverarbeitung im Schmelzspinnprozess. Daher mussten aus dem ABSE und den vorbehandelten MWCNT geeignete Spinnmassen hergestellt werden.

Bei Spinnmassen ohne MWCNT wurde das Molekulargewicht des ABSE sowohl thermisch als auch durch Zugabe eines Katalysators weiter erhöht. Dabei wurden ca. 100 g ABSE und 0,1 g Vanadium(III)chlorid unter Rühren in Toluol gelöst. Anschließend wurde das Lösemittel aus der Mischung mittels Destillation bei Temperaturen

von ca. 80 °C und vermindertem Druck abgezogen. Das zurückbleibende ABSE/Katalysatorgemisch wurde bei 190-210 °C unter vermindertem Druck 18 h thermisch nachbehandelt, wobei sowohl die oligomeren Nebenprodukte entfernt als auch das Molekulargewicht durch Vernetzungsreaktionen auf etwa 30.000 g/mol erhöht werden konnte.

Bei den MWCNT-enthaltenden Spinnmassen war eine Erhöhung des ABSE-Molekulargewichts nicht notwendig, da die rheologischen Eigenschaften der Schmelze nicht über das Molekulargewicht des Precursors eingestellt werden sollten, sondern über die Zugabe an MWCNT. Jedoch fand auch in diesem Fall die Entfernung der niedermolekularen Nebenprodukte statt. Diese erfolgte innerhalb von 26 h bei etwa 185 °C und vermindertem Druck.

In den so aufbereiteten ABSE-Precursor konnten nun die vorbehandelten MWCNT dispergiert werden. Dafür wurde das ABSE im selben Lösemittel gelöst, wie es auch für die Herstellung der MWCNT-Mischung verwendet wurde. In diese Lösung wiederum wurde unter Rühren das ebenfalls flüssige Gemisch aus MWCNT und Lösemittel beigelegt. Das entstandene Gemisch wurde erst im Ultraschallbad für etwa 1 h dispergiert und anschließend bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MWCNT/ABSE-Mischungen enthielten 0,5, 1, 2 bzw. 5 Gew. % MWCNT.

3.1.4 Schmelzspinnprozess

Die hergestellten Spinnmassen lagen als Feststoff vor und wurden daher für das Faserspinnen zu einem groben Pulver zerkleinert. Für den Schmelzspinnprozess wurden etwa 8 g Spinnmasse in den 12 ml fassenden Spinnkopf (Abbildung 11) gefüllt. Dieser durch eine Heizmanschette temperierbare Spinnkopf wurde anschließend mehrmals langsam evakuiert (ca. $1 \cdot 10^{-2}$ Pa) und wieder mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff weitestgehend aus dem Spinnkopf zu entfernen und eine Reaktion mit der ABSE-Schmelze zu verhindern. Anschließend wurde die eingefüllte Spinnmasse unter vermindertem Druck (ca. $1 \cdot 10^{-2}$ Pa) bei Temperaturen von 90 bis zu 140 °C (abhängig von der jeweils verwendeten Spinnmasse) erschmolzen, sowie von Gaseinschlüssen befreit. Nachdem die Spinnmasse homogenisiert und temperiert

war, wurde anstelle des Unterdrucks ein Überdruck mittels Stickstoff erzeugt, durch den nach dem Öffnen der sieben Spinndüsen die erschmolzene Spinnmasse herausdrückt wird. Dabei wurden gleichmäßige Fasern geformt, die auf eine Spule gewickelt wurden. Durch die Wahl des Druckes und der Abzugsgeschwindigkeit konnte der Faserdurchmesser und der Verstreckungsgrad der Grünfasern eingestellt werden. Bei den durchgeführten Spinnversuchen variierte der Druck zwischen 2 bis $4 \cdot 10^5$ Pa und die Abzugsgeschwindigkeit zwischen 100 und 200 mm/s (meist 125 mm/s). Abbildung 12 zeigt einen realen Spinnversuch mit einer mit MWCNT-versetzten Spinnmasse.

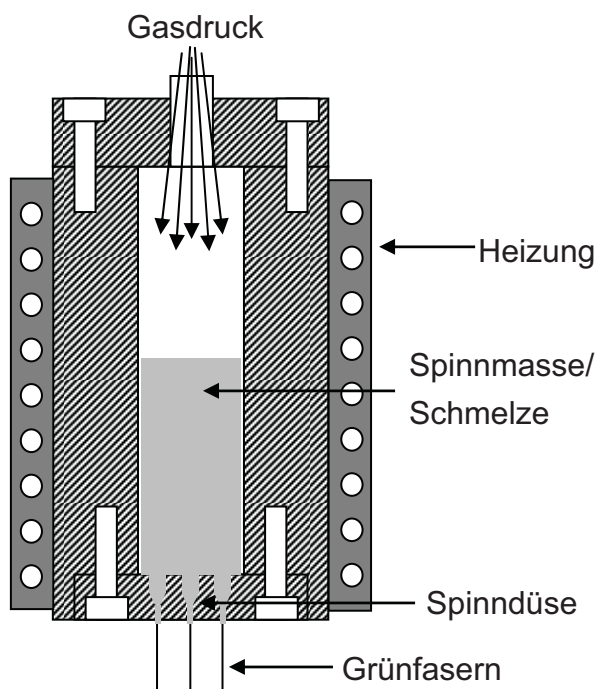


Abb. 11: Schema des verwendeten Spinnkopfes. Abb. 12: Realer Spinnversuch.

3.1.5 Elektronenstrahlhärten

Der Precursor ABSE lässt sich sehr gut mittels Elektronenbestrahlung härten [16,49]. Dabei werden die ABSE Proben (Fasern oder Tabletten) durch einen Elektronenstrahl geführt, so dass die energiereichen Elektronen in den Precursor eindringen. Diese treten durch unelastische Stöße mit den Hüllenelektronen der Atome des bestrahlten Materials in Wechselwirkung. Die beschleunigten Elektronen, deren Energie und Eindringtiefe durch die vorgegebene Beschleunigungsspannung beeinflusst wird, schlagen längs ihrer Bahn durch das Material Sekundärelektronen heraus. Die meis-

ten der so freigesetzten Sekundärelektronen übertragen wiederum ihre Energie auf das bestrahlte Material, wobei Radikale, Ionen und angeregte Moleküle entstehen. Idealerweise bilden sich durch Rekombination der Radikale neue chemische Bindungen aus, die zu einer Vernetzung des Polymers führen, so dass ein unschmelzbares Duomer entsteht. Das bestrahlte Material ist damit gehärtet [34,146,147].

Für die Elektronenbestrahlung wurden die Rollen mit den aufgewickelten Grünfasern durch ein Verpackungssystem aus Polyethylen vor Berührungen und Stößen geschützt, damit die spröden Grünfasern nicht beschädigt oder zerbrochen werden und somit ein komplettes Abwickeln der Fasern gewährleistet werden kann. Außerdem wurde das gesamte Verpackungssystem nochmals in Folien, in denen Stickstoffatmosphäre herrschte, luftdicht verschweißt, um eine Reaktion der Grünfasern mit Sauerstoff zu vermeiden. Die Härtung selbst fand bei der Firma BGS GmbH in Kelheim statt. Verwendet wurde ein Elektronenbeschleuniger Typ Rhodotron TT-300 des Herstellers IBA. Mit einer Strahlenenergie von 10 MeV und Strahlungsdosen von 300 bis 1.000 kGy, die sich durch die Aufsummierung von Teildosen in Höhe von ca. 33 kGy ergaben, wurden die ABSE-Proben bestrahlt.

3.1.6 Pyrolyse

Als Pyrolyse wird die thermische Zersetzung chemischer Verbindungen bezeichnet. Im Falle von Precursoren erhält man eine Keramik. In der vorliegenden Arbeit wurden diskontinuierliche Pyrolysen des ABSE-Bulk-Material, sowie kontinuierliche Faserpyrolysen durchgeführt.

Bei den diskontinuierlichen Pyrolysen wurden ABSE-Proben unter Schutzgasatmosphäre (N_2) in einem Rohrofen RO 10/100 mit digitalem Regler [148] der Fa. Heraeus mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf 1000 °C erwärmt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die kontinuierliche Pyrolyse wurde für die Herstellung keramischer SiCN-Fasern verwendet (Abbildung 13). Dabei wurde ein Rohrofen F-A 100-500/13 der Fa. Gero mit Reglergerät der Fa. Nabertherm verwendet [149]. Zunächst wurden die gehärteten Grünfasern durch den kalten Ofen gezogen und mit Hilfe eine Spanneinrichtung zwischen Aufwickel- und Abwickleinheit fixiert. Während nun die Grünfasern langsam durch den Ofen gezogen werden, heizt dieser gleichzeitig mit 5 K/min auf

1100 °C. Die langsame Aufwicklung gewährleistet, dass die Fasern trotz ihrer Wärmeausdehnung immer unter Zug stehen, die Fasern gestreckt bleiben und damit geradlinig pyrolysiert werden. Beim Erreichen der Pyrolysetemperatur von 1100 °C wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 0,5 cm/min eingestellt, so dass die Fasern ca. 40 min der Höchsttemperatur ausgesetzt waren. Außerdem erfahren sie bei dieser geringen Durchzugsgeschwindigkeit Aufheiz- und Abkühlraten von ca. 10 K/min. Während der gesamten Pyrolyse wurde der Ofen mit Stickstoff gespült, so dass kein Sauerstoff in die Fasern eingebaut wurde. Einzig auf der Abwickleinheit vor dem Ofen waren die Grünfasern der Umgebungsluft ausgesetzt.

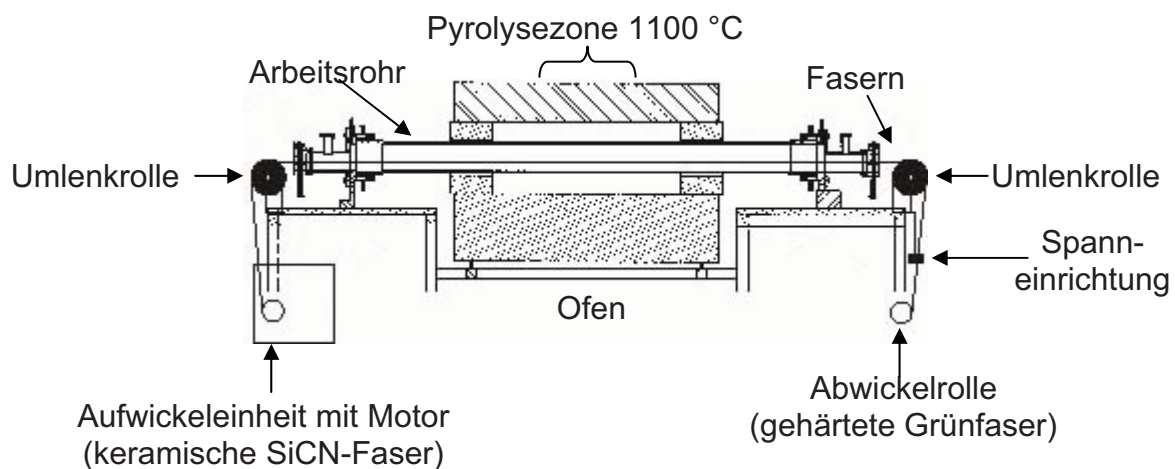


Abb.13: Schema des verwendeten Pyrolyseofen zur kontinuierlichen Herstellung keramischer SiCN-Fasern.

3.2 Charakterisierung der SiCN-Fasern und ihrer Zwischenprodukte

3.2.1 Molekulargewichtsbestimmung

Die Polymereigenschaften sind eine Funktion der Struktur und der Größe der Makromoleküle. Vor allem die Viskosität, der Schmelzpunkt und das Faserziehvermögen werden vom mittleren Molekulargewicht und dessen Verteilung beeinflusst. Daher wurden die thermisch und katalytisch nachvernetzten ABSE-Chargen auf ihr Molekulargewicht hin untersucht. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführt. Durch die GPC-Messungen

lassen sich sowohl das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w als auch die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers bestimmen. Die Messungen wurden am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth durchgeführt. Als Lösemitel diente dabei THF und als Standard Polystyrol.

3.2.2 Elementaranalyse

Da sich Sauerstoff nachteilig auf die Hochtemperatureigenschaften der keramischen SiCN-Fasern auswirkt, wurden sowohl von den Keramikfasern als auch von den Zwischenprodukten Proben entnommen und der prozentuale Sauerstoffanteil durch das Mikroanalytische Labor Pascher in Remagen-Bandorf bestimmt. Für den Versand wurden die Proben unter Schutzgas (N_2) luftdicht in Folien verschweißt.

3.2.3 Rheologie der Spinnmassen

Ein wichtiges Verarbeitungskriterium für den Spinnprozess ist die Viskosität der Polymerschmelze. Daher wurde die komplexe Scherviskosität der verschiedenen Spinnmassen in einem Rotationsrheometer MCR 500 (Fa. Anton Paar) am Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik der Universität Bayreuth ermittelt. Für die verwendeten Spinnmassen erwies sich ein koaxiales Platte-Platte-Messsystem, bei dem der Abstand der Platten 0,5 mm betrug, als besonders geeignet. Zwar sind in einem koaxialen Kegel-Platte-System mit kleinem Kegelwinkel sowohl die Schergeschwindigkeit als auch die Scherspannung im gesamten Spalt konstant, jedoch neigt die Strömung in diesem System bei höheren Schergeschwindigkeiten zur Instabilität, so dass die Strömung während der Messung abreißen kann. Außerdem lässt sich bei einem Platte-Platte-System die Spaltbreite individuell einstellen, damit auch Restagglomerate in den Spinnmassen die rheologischen Messungen nicht behindern. Die Messungen wurden oszillatorisch durchgeführt, d.h. auf die Schmelze wird eine harmonische Scherdeformation mit einer bestimmten Amplitude γ_0 und Kreisfrequenz ω aufgebracht. Die Reaktion des untersuchten Materials auf diese Anregung ist im linearen Fall (davon ist bei den vorliegenden Spinnmassen auszugehen) eine harmonische Scherspannung, die mit der gleichen Kreisfrequenz ω oszilliert, aber um den Phasenwinkel δ verschoben ist und die Amplitude σ_0 besitzt (Abbildung 14).

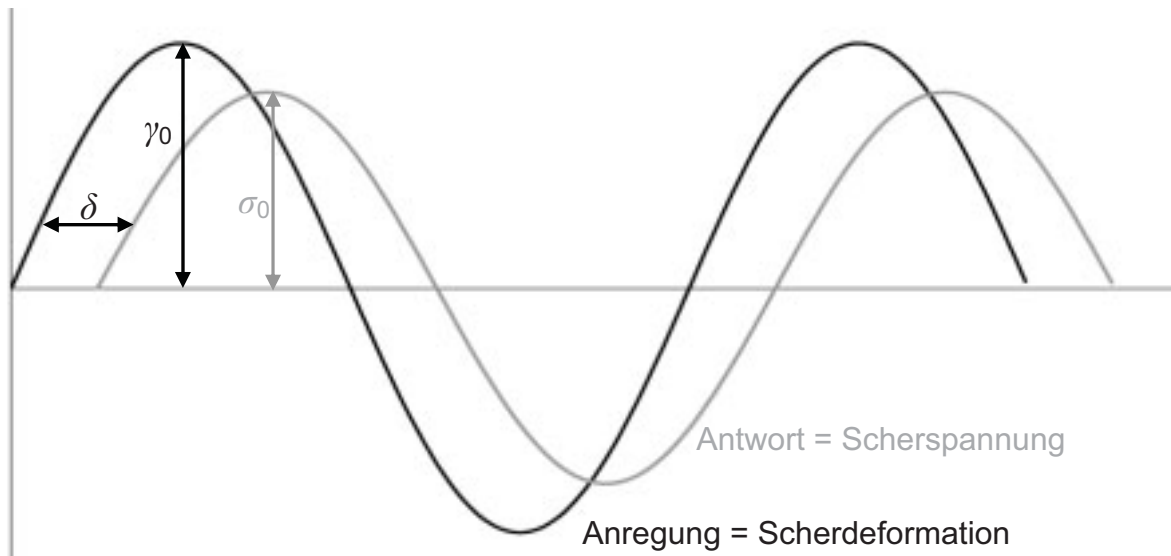


Abb. 14: Scherdeformations- und Scherspannungssignal in einer oszillatorischen Messung.

Mit Hilfe dieser oszillierenden Messung können im Vergleich zu einem reinen Rotationsexperiment Aussagen zu den elastischen (= Speichermodul G') und viskosen Anteilen (= Verlustmodul G'') der Schmelze gewonnen werden, wobei vor allem die elastischen Anteile für einen stabilen Spinnprozess eine große Rolle spielen. Des Weiteren reagieren G' und G'' sehr sensibel auf Füllstoffe, was für die untersuchten Spinnmassen ebenfalls von großem Interesse ist. Zur Errechnung dieser Größen werden die harmonischen Schwingungen durch folgende komplexe Werte bzw. Funktionen dargestellt.

harmonische Scherdeformation (Gleichung 2):

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2)$$

harmonische Scherspannung (Gleichung 3):

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich der komplexe Schermodul (Gleichung 4):

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} \quad (4)$$

Die Komponenten von G^* erhält man durch Anwendung der Eulerschen Formel (Gleichung 5)

$$e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta \quad (5)$$

zu Speichermodul (Gleichung 6)

$$G' = \frac{\sigma_a}{\gamma_a} \cdot \cos \delta(\omega) \quad (6)$$

und Verlustmodul (Gleichung 7)

$$G'' = \frac{\sigma_a}{\gamma_a} \cdot \sin \delta(\omega) \quad (7)$$

Ebenfalls hilfreich zur Einschätzung der elastischen und viskosen Anteile einer Schmelze ist der aus den Gleichungen (6) und (7) abgeleitete Verlustfaktor $\tan \delta$ (Gleichung 8)

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (8)$$

Analog zum komplexen Schermodul lässt sich eine komplexe Viskosität $\eta^*(\omega)$ definieren (Gleichung 9)

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad (9)$$

Der Betrag der komplexen Viskosität kann beschrieben werden als (Gleichung 10)

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} \cdot \sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \quad (10)$$

Die komplexe Viskosität gibt an, wie flüssig bzw. zäh die untersuchte Schmelze ist. Sämtliche Messungen erfolgten in Stickstoffatmosphäre. Als Voruntersuchung wurden Amplitudensweeps durchgeführt. Dabei wurde bei einer konstanten Kreisfrequenz die Scherdeformationsamplitude von kleinen zu großen Werten hin variiert. Die Scherdeformationsamplitude, bei der der Speichermodul eine Abhängigkeit von der Amplitude zeigt, markiert das Ende des linear-viskoelastischen Verhaltens. Für

die anschließende Messung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz wurde daher eine Amplitude innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs gewählt. Der nun folgende Frequenzsweep, d.h. die Variation der Kreisfrequenz bei konstanter Amplitude, erfolgte bei Temperaturen von 90-160 °C. Dabei wurden der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$, der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und $\tan \delta$ zur Charakterisierung der Schmelze herangezogen. Durch den Verlauf und die Lage dieser Werte als Funktion der Frequenz kann das rheologische Verhalten der Schmelze gut beschrieben werden [150].

3.2.4 Gelanteilbestimmung

Bei der Härtung der Grünfasern muss sichergestellt sein, dass die Faser ausreichend vernetzt wurde, um ein Wiederaufschmelzen während der Pyrolyse zu verhindern. Als Maß für den Vernetzungsgrad dient der Gelanteil.

Die Ermittlung des Gelanteils erfolgte gemäß DIN 16892. Dafür wurden tablettenförmige Proben verschiedener ABSE Chargen mit unterschiedlichem Molekulargewicht (3.700, 14.000 und 27.000 g/mol) erschmolzen. Um einen Einbau von Sauerstoff im Polycarbosilazan zu verhindern, was zu einer chemischen Vernetzung führen würde, wurden die Proben während der einzelnen Prozessschritte entweder in der Glovebox gehandhabt oder unter Inertgas in für Sauerstoff undurchlässige Folien verpackt. Die Bestrahlung mit unterschiedlichen Dosen (300, 400, 600, 800 und 1000 kGy) der so vorbereiteten Proben fand in einem Elektronenbeschleuniger (Fa. BGS in Kelheim) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 MeV statt. Die bestrahlten Proben wurden in kleine Stücke gebrochen. Ein Teil dieser Bruchstücke diente für Schmelztests (vgl. diskontinuierliche Pyrolyse). Der Rest wurde zu einem groben Pulver gemahlen, abgewogen und in Toluol gelöst. Die unlöslichen Bestandteile dieser Lösung wurden durch Filtration separiert, mit Toluol gespült, getrocknet und ein zweites Mal gewogen. Die Gelanteilbestimmung geschah nach Gleichung 11 [151].

$$G = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (11)$$

G = Gelanteil [%]

m_1 = Gewicht [g] des Pulver vor der Lösung in Toluol

m_2 = Gewicht [g] der getrockneten und unlöslichen Anteile nach der Filtration

3.2.5 Thermogravimetrie

Für die Herstellung keramischer Fasern ist die keramische Ausbeute des verwendeten Precursors bzw. der Spinnmasse von besonderem Interesse. Mittels Thermogravimetrie kann der Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Dazu wurden Thermowaagen der Firmen Linseis (Modell: Thermowaage L 81) und Netzsch (Modell: STA409) verwendet. Die jeweiligen Spinnmassen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/min auf 1600 °C erwärmt und ohne Haltezeit wieder abgekühlt. Die Messungen fanden unter Stickstoffatmosphäre statt.

3.2.6 Lichtmikroskopie

Die Größe und Verteilung von Agglomeraten aus MWCNT in den Spinnmassen ließen sich sehr gut durch lichtmikroskopische Aufnahmen feststellen. Hierzu kam ein Lichtmikroskop Zeiss Axiovert zum Einsatz. Es wurden Proben der Spinnmassen entnommen und zu einem kleinen Block erschmolzen. Dieser Block wurde kalt eingebettet, und mit einem Schleifgerät Rotopol-V der Firma Struers geschliffen und poliert (Schleifkörnungen: 320 / 800 / 1.200 / 2.400 / 4.000 / OP-S).

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zur optischen Charakterisierung der verwendeten MWCNT, Spinnmassen und der daraus hergestellten Fasern angewandt. Von besonderem Interesse waren dabei folgende Aspekte:

- Morphologie der unbehandelten MWCNT
- Größe, Morphologie und Defektfreiheit der MWCNT nach dem Mahlen in der Planetenkugelmühle
- Verteilung und Ausrichtung der Nanotubes in den Grün- und den keramischen Fasern
- Charakterisierung der Anbindung der MWCNT an die SiCN-Matrix, Detektion von Rissen und Spalten im Bereich der Grenzfläche
- Hinweise auf rissenergieverzehrende Mechanismen, vor allem Pullout-Effekte an den Bruchflächen
- Charakterisierung der aufgewachsenen Oxidschicht sowie deren Anbindung und der Grenzfläche

Bei dem Gerät handelte es sich um ein REM der Marke Zeiss Modell 1540 EsB. Es wurden Auftreffenergien von 1-2 keV eingestellt, und die einzelnen Aufnahmen wurden durch Kombination von SE-Modus und Inlense-SE-Modus mit individuell angepassten Mischungsverhältnissen erstellt. Da sowohl der ABSE-Precursor als auch die SiCN-Keramik über eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit verfügen, wurden die Proben vor dem Mikroskopieren mit Gold bedampft.

3.2.8 Einzelfaserzugversuch bei Raumtemperatur

Die Zugfestigkeit ist eine wichtige mechanische Eigenschaft von Fasern. Dieser Kennwert wurde am Fachgebiet Keramische Werkstoffe und Bauteile der Universität Bremen mit Hilfe von Zugversuchen in speziell entwickelten Prüfapparaturen bestimmt. Für die Zugversuche bei Raumtemperatur wurde je eine Faser (Testlänge 20 mm) in einen Papprahmen eingeklebt und in die Zugprüfmaschine eingespannt. Die zur Zugrichtung parallelen Seiten des Rahmens wurden durchtrennt. Während des Versuches mit einer Dehngeschwindigkeit von 4 mm/min wurde die Dehnung der Faser über der aufgetragenen Kraft bis zum Bruch aufgenommen. Für die Ermittlung der Zugfestigkeit blieben Fasern, die an der Einspannung („Rahmenbruch“) gerissen waren, unberücksichtigt. Die Bruchflächen der regulär gerissenen Fasern wurden im REM untersucht und deren Querschnittsflächen A ermittelt. So konnten nun aus den ermittelten Werten für die Kraft F und die Fläche A die Zugfestigkeit nach der Gleichung 12 berechnet werden [152].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (12)$$

3.2.9 BSR-Test

Um Aussagen über die Kriechneigung der keramischen SiCN-Fasern im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Keramikfasern (Nicalon®, Hi-Nicalon®, Nextel® 610 und 720) treffen zu können, wurden Bend-Stress-Relaxation-Tests (BSR-Tests) nach Morscher und Di Carlo durchgeführt [153,154]. Dieser Test stellt ein einfaches und schnelles Screening der Kriecheigenschaften speziell von Fasern dar. In klassischen Kriechversuchen wird bei konstanter Temperatur auf einen Probekörper eine Last aufgebracht und die Dehnung der Probe über einen langen Zeitraum beobachtet. Ist

mit der Zeit eine weitere Dehnung der Probe über die elastische Dehnung hinaus festzustellen, spricht man von Kriechen. Bei Relaxationsversuchen hingegen wird dem Probekörper eine bestimmte Dehnung auferlegt und die Änderung der Spannung über einen gewissen Zeitraum ermittelt. Nimmt diese Spannung im Laufe der Zeit ab, spricht man von Relaxation. Da ein zum Kriechen neigender Körper auch leicht Spannungen abbaut, kann die Relaxation als Maß für die Kriechneigung herangezogen werden.

Beim BSR-Test werden Einzelfasern derart verknotet, dass sich der Radius R_0 einstellt. Um bei allen zu vergleichenden Fasertypen den gleichen Spannungszustand (Biegespannung σ_b) einzustellen, gehen in den gewählten Ausgangsradius R_0 sowohl der Faserradius r_f als auch der E-Modul der Fasern E_f ein (Gleichung 13).

$$R_0 = \frac{E_f}{\sigma_b} \cdot r_f \quad (13)$$

Es wurden Biegespannungen im Bereich von 250-280 N/mm² gewählt. Je nach Fasertyp betrugen die Schleifenradien damit 8-20 mm.

Nach der Formung der einzelnen Fasern zu Schleifen wurden diese mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf 1000, 1100, 1200 und 1400 °C erwärmt und 1 h bei der jeweiligen Temperatur ausgelagert. Die Auslagerung fand sowohl in Luft in einem Kammerofen als auch in Stickstoffatmosphäre in einem Rohrofen statt. Nach der Temperaturbehandlung wurden die geschlossenen Faserschleifen fotografiert, anschließend am Knoten aufgeschnitten und nach der Öffnung ein zweites Mal mit einer Digitalkamera aufgenommen. Mittels eines Bildbearbeitungsprogramms konnte aus den Fotos sowohl der Anfangsradius R_0 als auch der Radius der entspannten Faser R_a ermittelt werden (vgl. Abbildung 15).

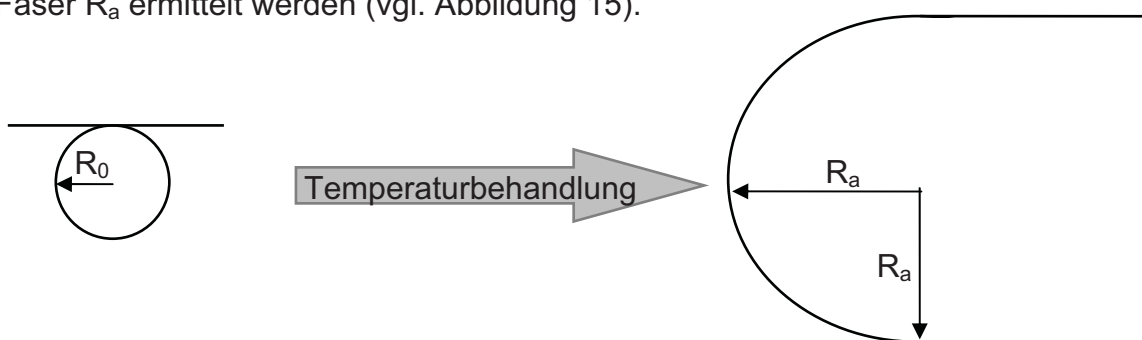


Abb. 15: Ausgangsradius R_0 und Radius R_a der entspannten Faser nach der Wärmebehandlung und der Knotenöffnung.

Aus diesen Werten wurde nach Gleichung 14 der BSR-Parameter m_{BSR} berechnet. Dabei stellt m_{BSR} , das zwischen 0 und 1 liegen kann, ein Maß für die Kriechneigung der Faser dar. Je kleiner m_{BSR} ist, desto größer ist die Kriechneigung.

$$m_{BSR} = 1 - \frac{R_t}{R_a} \quad (14)$$

Wobei: $m_{BSR} = 1$: nur elastische Deformation, kein Kriechen

$m_{BSR} = 0$: Abbau der Spannungen, Kriechen

3.2.10 Oxidationstests

Die Versuche zum Oxidationsverhalten der hergestellten SiCN-Fasern fanden in einem Kammerofen statt. Dabei wurden die Fasern über SiCO Stäbchen gelegt, so dass sie nahezu auf der gesamten Länge von allen Seiten gut mit der Sauerstoffatmosphäre reagieren konnten (Abbildung 16). Neben den keramischen SiCN-Fasern mit und ohne MWCNT-Verstärkung wurden zum Vergleich auch Nicalon®- und Hi-Nicalon®-Fasern auf ihre Oxidationsbeständigkeit hin untersucht. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf Temperaturen von 1100, 1200, 1300, 1400 und 1500 °C aufgeheizt und für 12 h an Luft ausgelagert.

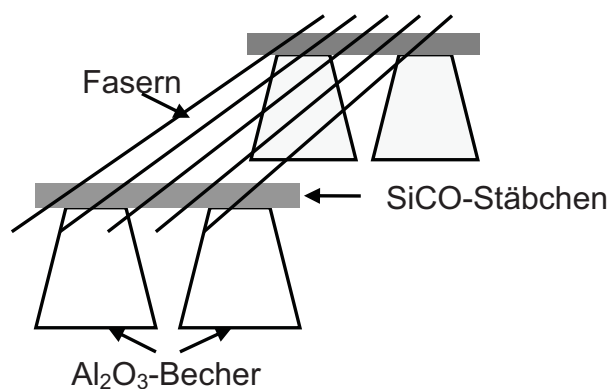


Abb. 16: Versuchsaufbau der Oxidationstests im Kammerofen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung der MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern

4.1.1 Dispergierung der MWCNT in der Spinnmasse

Um die Rheologie der Precursorschmelze gezielt zu beeinflussen und eine Verstärkung der SiCN-Fasern zu erreichen, ist eine homogene Verteilung vereinzelt vorliegender MWCNT erforderlich. Daher lag ein Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Herstellung geeigneter und mit MWCNT versehener Spinnmassen.

Die Eigenschaften des MWCNT-Verbundwerkstoffes hängen u. a. von der Qualität der MWCNT ab [59]. Deshalb wurden die vorbehandelten, d.h. in der Planetenkugelmühle gemahlenen MWCNT im REM zunächst auf mögliche Schädigungen hin untersucht (Abb. 17).

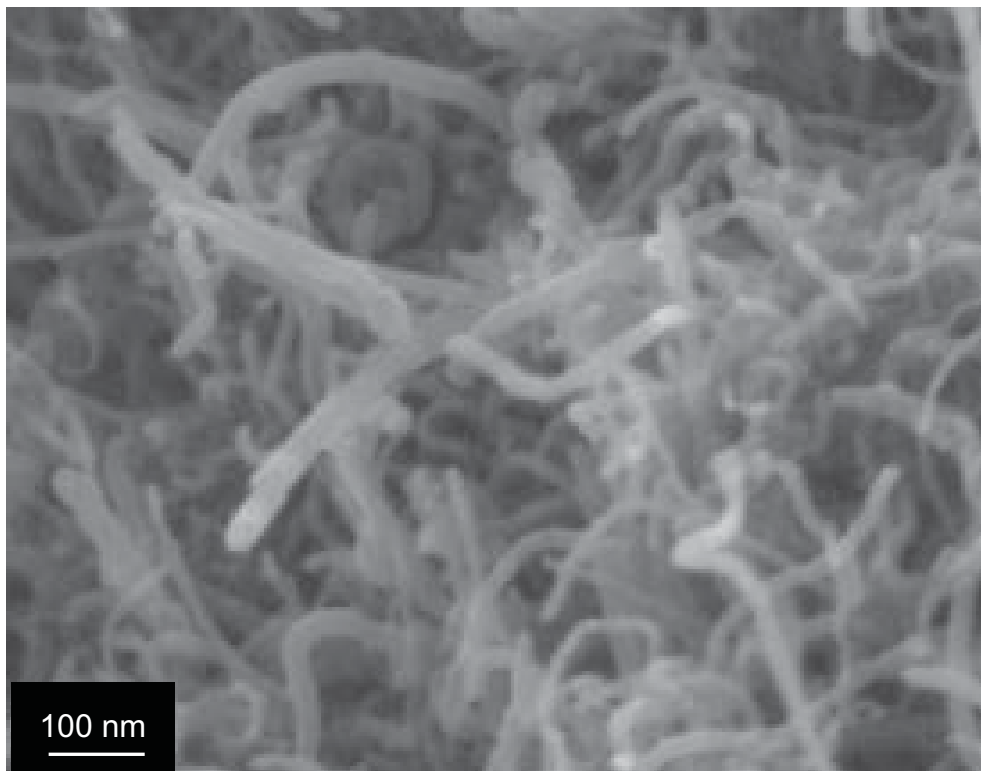


Abb. 17: REM-Aufnahme der MWCNT nach der 24-stündigen Mahlung in einer Planetenkugelmühle.

Die MWCNT sind auf Grund ihrer Länge und Krümmungen stark ineinander verschlungen (Abb. 17). Zudem wirken infolge der geringen Partikelgröße starke Van-der-Waalskräfte zwischen den einzelnen MWCNT. Beide Aspekte erschweren eine völlige Dispergierung der MWCNT. Deren Durchmesser variiert in dem vom Hersteller angegeben Bereich von ca. 20-50 nm, die genaue Länge der einzelnen Tubes hingegen ist auf Grund der Agglomeratbildung nicht feststellbar. Ermittelt wurde, dass mit der Planetenkugelmühle und den gewählten Bedingungen die MWCNT auf eine durchschnittliche Länge von 10 μm zerkleinert werden. Auch nach 24-stündigem Mahlen sind keine Schädigungen an den MWCNT feststellbar, was sich beispielsweise in Dellen oder Rissen hätte bemerkbar machen müssen. Vor allem die Enden der Tubes sind – wie auch bei den ungemahlenen MWCNT – geschlossen. Dies weist darauf hin, dass sich die MWCNT nach der Aufmahlung und Trennung ihre Enden wieder schließen. Auf diese Weise bleiben keine Valenzen offen und der energetisch günstigste Zustand im Graphitgitter wird wieder eingenommen. Für die mögliche Aufbringung von Zuglasten bedeutet dies darüber hinaus, dass die Spannungen komplett von der äußersten Graphitlage aufgenommen werden.

Die MWCNT wurden somit durch den Mahlvorgang zwar in ihrer Länge gekürzt, aber nicht beschädigt. Diese Mahlung vereinfacht jedoch die Dispergierung erheblich. Die in Abbildungen 19 a) und b) dargestellten ABSE-Proben enthielten jeweils 5 Gew.% MWCNT und wurden in Lösung für mehrere Stunden im Ultraschallbad dispergiert. Obwohl beide Proben für das Auge homogen schwarz eingefärbt waren, zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen deutliche Unterschiede in der Größe und Verteilung der Restagglomerate, die in den Aufnahmen als helle Gebiete in der dunkel erscheinenden ABSE-Matrix hervortreten. Während bei den ungemahlenen MWCNT die Größe der Agglomerate stark variiert und mehr als 100 μm betragen kann, sind die gemahlen MWCNT gleichmäßiger verteilt. Ihre durchschnittliche Agglomeratgröße beträgt weniger als 5 μm . Daher wurden für weitere Untersuchungen die MWCNT in der Planetenkugelmühle vorbehandelt.

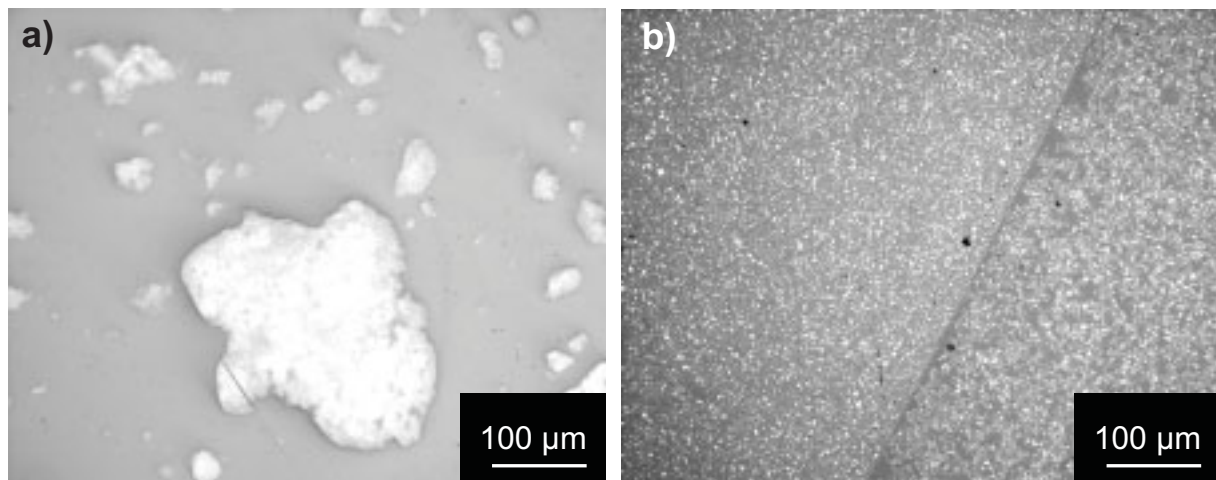


Abb. 18: Vergleich der Agglomeratgröße nach der Dispergierung im Ultraschallbad von unbehandelten (a) und gemahlenen (b) MWCNT in ABSE.

Im Folgenden fanden Dispergierversuche nach unterschiedlichen aus der Literatur bekannten Verfahren statt. In verschiedenen Versuchsreihen wurden dabei die MWCNT durch Kneten oder Mischen im Minidoppelschneckenextruder in die Precursorschmelze eingerührt. Auch das Beimischen der MWCNT in eine niedrigviskose Lösung durch Rühren mittels Hochgeschwindigkeitsrührer (Ultraturax) oder Ultraschall (kontinuierlich / intervallweise) wurde untersucht. Die Abbildungen 19 a) und b) zeigen beispielhaft die unterschiedlichen Dispergierungsergebnisse.

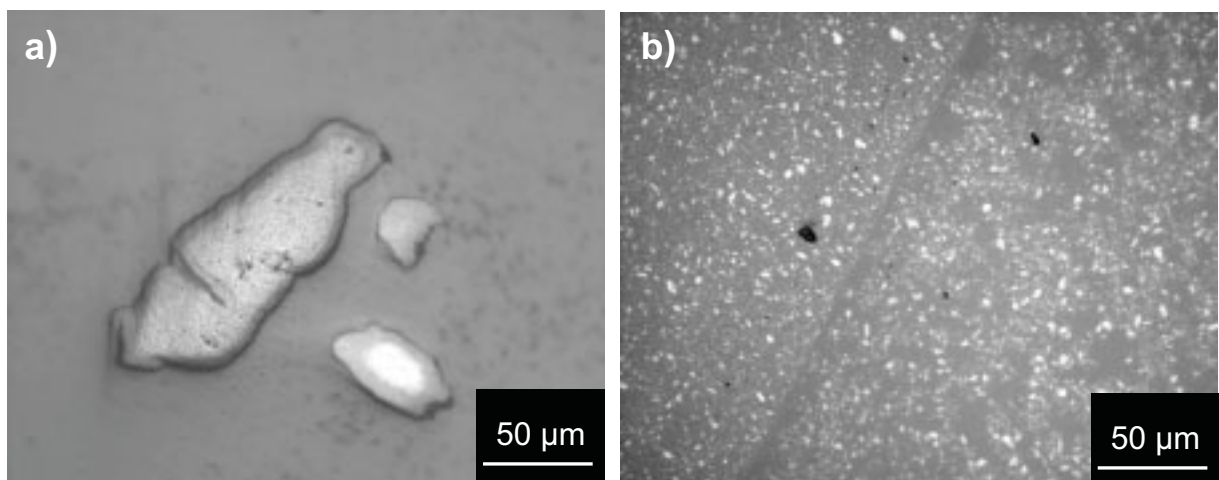


Abb. 19: Vergleich der Agglomeratgröße nach der Dispergierung in der Polymer-schmelze (a) durch Kneten und (b) in einer niedrigviskosen Lösung im Ultraschallbad.

Die Methoden, bei denen die MWCNT direkt in die hochviskose Polymerschmelze eingebracht werden, zeigen die im Vergleich schlechtesten Ergebnisse. Hier sind die Agglomerate noch sehr groß ($>100\text{ }\mu\text{m}$), und vereinzelte MWCNT sind nicht zu beobachten. Durch die starke Scherung während des Knetens scheinen sich die MWCNT-Agglomerate zwar zu verstrecken, aber die Verschlaufungen ziehen sich umso fester zusammen. Erst durch ein Auseinanderbrechen einzelner MWCNT kann eine Deagglomerierung erzielt werden. In Übereinstimmung hiermit stellten auch Andrews et al. [118] fest, dass die Verbesserung der Dispergierung mit einer Abnahme der CNT-Länge einhergeht.

Bessere Ergebnisse werden durch einen hohen Energieeintrag in eine niedrigviskose Mischung aus MWCNT, Precursor und Lösemittel erreicht. Nach Abziehen des Lösemittels sind in der Precursormatrix MWCNT-Agglomerate in der Größenordnung von $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ zu beobachten. Als besonders geeignet erwies sich dabei die Behandlung im Ultraschallbad, wobei zwischen dem in der Literatur empfohlenen polaren Lösemittel DMF [120–122] und Toluol keine Unterschiede festgestellt werden konnten. Auf Grund der einfacheren Handhabung und der besseren Löslichkeit von ABSE in Toluol wurde daher für die weiteren Dispergiermischungen Toluol verwendet.

Als beste Dispergiermethode erwies sich somit eine Kombination aus 24-stündigem Mahlen der MWCNT mit Toluol in der Planetenkugelmühle und einer anschließenden 1-stündigen Beschallung des ABSE-Toluol-MWCNT-Gemisches im Ultraschallbad. Diese Methode führte zu einer gleichmäßigen Verteilung der MWCNT, wobei diese entweder vereinzelt oder in kleinen Agglomeraten von wenigen μm vorliegen. In beiden Fällen werden die MWCNT gut von der ABSE-Matrix umhüllt (Abbildung 20). Diese gute Benetzung der MWCNT mit ABSE hängt zum einen mit der Dispergiermethode über die sehr niedrigviskose Lösung, zum anderen mit der hohen Affinität des Precursors zu Kohlenstoff zusammen. Des Weiteren können auch Pullout-Effekte (Abbildung 21) festgestellt werden, d.h. MWCNT ragen scheinbar unbeschädigt an der Bruchfläche aus der Precursormatrix heraus.

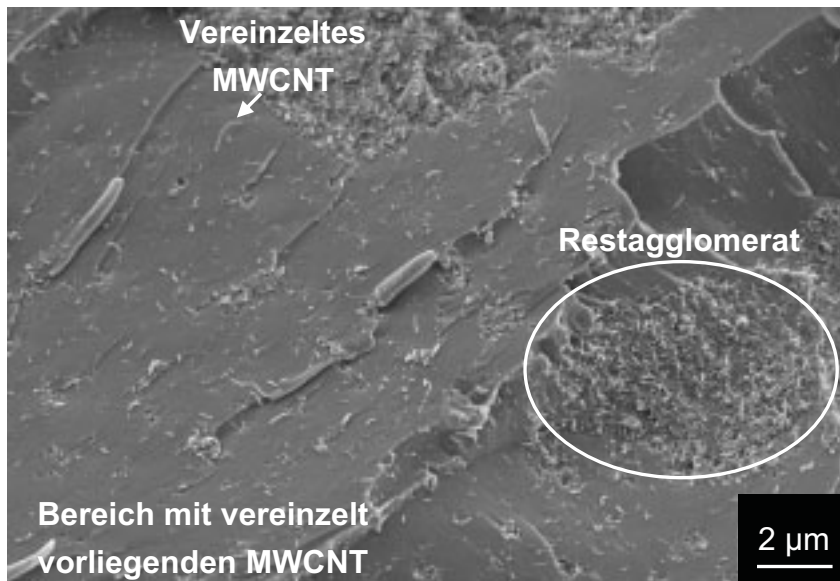


Abb. 20: REM-Aufnahme vereinzelter und noch agglomerierter MWCNT, die in beiden Fällen gut in die Precursor-matrix eingebettet sind.



Abb. 21: Pullout von MWCNT an einer Matrixbruchfläche.

Eine weitere Reduzierung der Anzahl an Restagglomeraten konnte durch die Sedimentation und anschließende Abscheidung der Agglomerate aus der MWCNT-Toluol-Mischung erzielt werden. Vorteil dieses zusätzlichen Schrittes war eine homogenere Verteilung der MWCNT, da größere Agglomerate entfernt wurden. Nachteilig war jedoch, dass durch das Entfernen der vorhandenen Agglomerate ein nichtbestimmbarer Anteil an MWCNT „verloren ging“, so dass eine gezielte Einstellung des MWCNT-Gehalts in den Composites nicht möglich war. Eine genaue Vorgabe des Gehaltes an MWCNT ist allerdings für die Ermittlung der Eigenschaften in Abhängigkeit des verwendeten MWCNT-Gehalts unabdingbar. Des Weiteren reagglomerierten bereits vereinzelt vorliegende MWCNT auf Grund von Van-der-Waals-Kräften während der Sedimentation, so dass zwar einige Agglomerate abgeschieden wurden, sich jedoch auch neue wieder bilden konnten. Damit blieb das Zeitfenster für eine sinnvolle Trennung durch Sedimentation sehr klein. Die Sedimentation wurde daher jeweils vor Ablauf einer Stunde abgebrochen.

In Übereinstimmung mit Lin et al. [123] konnten die Dispergiererergebnisse durch die Zugabe eines Dispergators verbessert werden. Als geeignet erwies sich „Disperbyk® 2070“ der Firma Byk, der zu gleichen Teilen mit den MWCNT bereits bei der Mahlung

in der Planetenkugelmühle beigefügt wurde. Er erleichterte die homogene Verteilung der MWCNT im ABSE-Precursor erheblich. Während ohne Dispergator noch 2 bis 5 μm große Agglomerate zu finden sind (Abbildung 22 a)), liegen die MWCNT durch die Zugabe des Dispergators vereinzelt und homogen verteilt vor (Abbildung 22 b)).

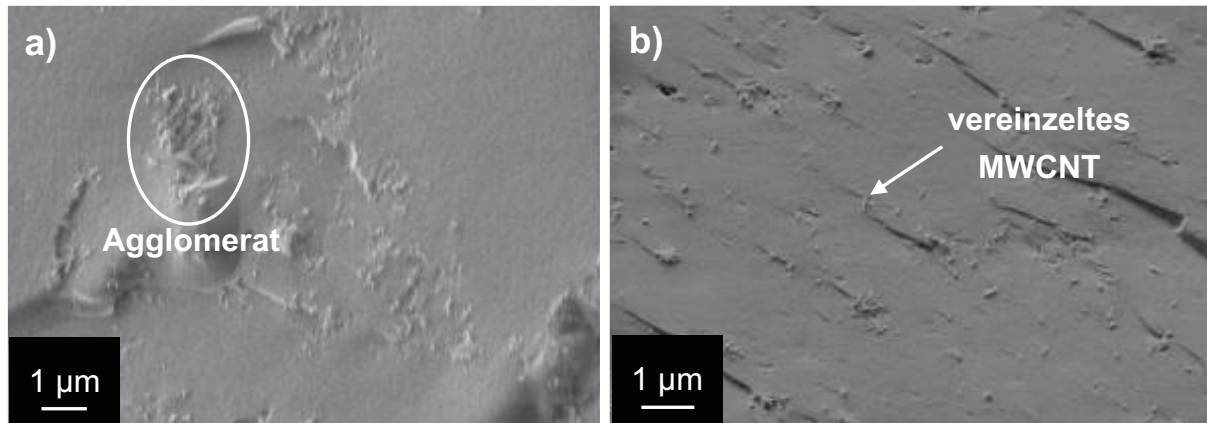


Abb. 22: a) Restagglomerate in der Größe von 2-5 μm ohne Verwendung eines Dispergators und b) homogen verteilte und vereinzelt MWCNT durch Verwendung eines Dispergators.

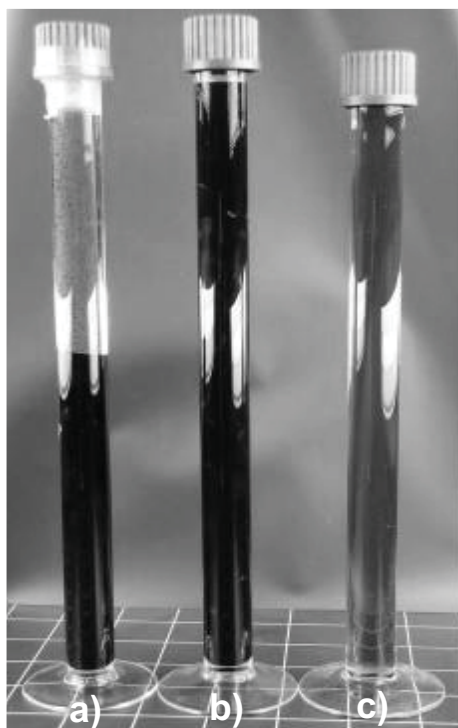


Abb. 23: Suspensionen aus MWCNT und Toluol
a) ohne Dispergator
b) mit Dispergator
c) mit Dispergator, verdünnt.

Die Wirkung des Dispergators, der laut Hersteller besonders zur Dispergierung von Ruß geeignet ist, beruht darauf, dass sich dessen Moleküle an die Oberfläche der MWCNT hängen und Abstoßungskräfte erzeugen, die größer sind als die anziehenden Van-der-Waalskräfte [155,156]. Während Dispergatoren gewöhnlich nur in geringen Mengen von weniger als 1 Gew.% des zu dispergierenden Pulvers eingesetzt werden, empfiehlt der Hersteller bei diesem Dispergator zur gleichmäßigen Einbringung von Ruß jedoch eine Beimengung von 50-80 Gew.% [157]. Auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche der MWCNT mit über 200 m^2/g [64] wurde sogar eine Zugabe von 100 Gew.% (im Verhältnis zu den MWCNT) benötigt, um die gewünschten Dispergiererergebnisse zu erhalten. Besonders

deutlich wird der Einfluss des Dispergators durch Abbildung 23. In allen drei Gefäßen befinden sich mittels Ultraschall aufbereitete Suspensionen aus gemahlenen MWCNT und Toluol. Diese Suspensionen wurden anschließend ruhig gelagert. In Zylinder a) bilden sich nach einiger Zeit gut sichtbare MWCNT-Agglomerate. Da die MWCNT auf Grund der Van-der-Waals-Kräfte reagglomerieren, flocken sie aus dem klaren Toluol aus und sinken zu Boden. In Zylinder b) wurde der MWCNT-Toluol-Mischung noch Dispergator zugefügt. Hier ist die Suspension homogen schwarz. Die Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen MWCNT sind damit größer als die Van-der-Waalskräfte. Deutlicher wird dieses Verhalten durch die Mischung in Gefäß c). Hier wurde die Suspension des Zylinders b) durch Zugabe von Toluol verdünnt. Auch in der verdünnten Suspension, die nun nicht mehr schwarz, sondern hellbraun erscheint, sind keine Agglomerate sichtbar.

4.1.2 Einfluss der MWCNT auf die Viskosität der Polymerschmelze

Nachdem die gleichmäßige Einbringung der MWCNT in die Precursor-Matrix erreicht werden konnte, wurde der grundsätzliche Einfluss der MWCNT auf die Viskosität der ABSE-Schmelze untersucht. In einem ersten Schritt sollte dabei die optimale Menge an Nanotubes ermittelt werden, die benötigt wird, um eine für den Schmelzspinnprozess geeignete Viskosität einzustellen. Da Pötschke et al. [130] im System Polycarbonat/CNT durch Zugaben von bereits 2-5 Gew.% CNT einen deutlichen Anstieg der Viskosität des Polymers feststellten, wurde nun die Wirkung von 0,5, 1, 2 und 5 Gew.% MWCNT in ABSE ohne Verwendung eines Dispergators untersucht. Abbildung 24 zeigt die Abhängigkeit der komplexen Viskosität von einem MWCNT-Gehalt bis zu 2 Gew.% und von der Temperatur bei einer Frequenz der Scherung von 10 s^{-1} , gemessen im linear-viskoelastischen Bereich.

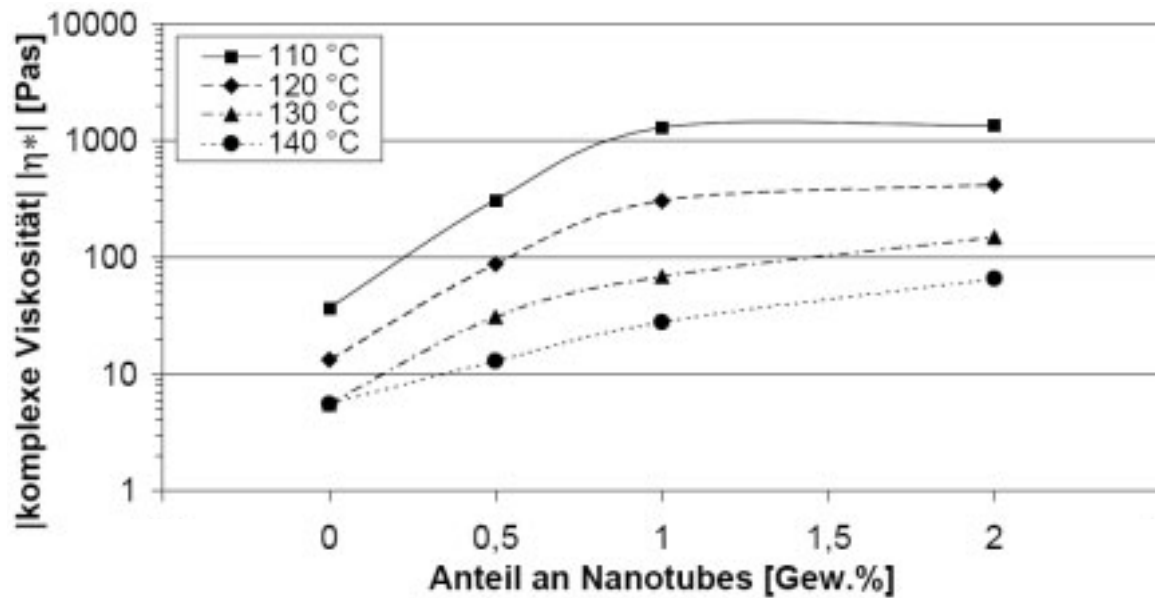


Abb. 24: Verlauf der komplexen Viskosität bei einer Kreisfrequenz von 10 s^{-1} in Abhängigkeit vom MWCNT-Gehalt und der Temperatur.

Die komplexe Viskosität der Precursorschmelze hängt zum einen von der eingestellten Temperatur ab, d.h. je höher die Temperatur, desto niedriger ist die komplexe Viskosität. Dieses Verhalten beruht auf einer mit der Temperatur zunehmenden Beweglichkeit der Makromoleküle innerhalb der polymeren Matrix. Zum anderen nimmt die komplexe Viskosität bereits durch die Zugabe von 0,5 Gew.% MWCNT deutlich zu. Während die komplexe Viskosität bei 140 °C etwa logarithmisch mit dem Gewichtsanteil der MWCNT im Compound ansteigt, erreicht die komplexe Viskosität bei einer Temperatur von 110 °C eine Sättigung bei 1 Gew.% MWCNT. In diesem Fall hat sich die komplexe Viskosität der Schmelze von etwa 40 Pas auf 1.300 Pas um mehr als den Faktor 30 erhöht. Mit der Zugabe höherer Gehalte an MWCNT ändert sich die komplexe Viskosität kaum noch, was für eine optimale Zugabe von 1 Gew.% MWCNT im ABSE spricht. Außerdem wird durch dieses Verhalten deutlich, dass der Einfluss der MWCNT auf die Schmelze mit zunehmender Viskosität ansteigt, da hier höhere Scherkräfte zwischen Matrix und Partikel wirken.

Die Proben mit 5 Gew.% MWCNT konnten im Platte-Platte-Rheometer nicht vermessen werden, da sich das Compound selbst bei wesentlich höheren Temperaturen nicht mehr aufschmelzen ließ. Auch dies bestätigt den großen Einfluss bereits geringer Mengen an MWCNT auf die Rheologie des ABSE-Precursors. Diese im Vergleich

zur Literatur [129,130] wesentlich stärkeren Effekte können durch die hohe Affinität des Polycarbosilazans ABSE zu Kohlenstoff und damit verbundenen starken Wechselwirkungen erklärt werden.

In Abbildung 25 ist die Abhängigkeit der komplexen Viskosität vom Gehalt an MWCNT und von der Kreisfrequenz bei einer Temperatur von 120 °C dargestellt. Bei dieser Temperatur entspricht die komplexe Viskosität eines Compounds mit 1 Gew.% MWCNT etwa der einer katalytisch nachvernetzten Spinnmasse bei 130 °C. Diese komplexe Viskosität im Bereich von 300-400 Pas hat sich in Vorversuchen als günstig für den Spinnprozess an der verwendeten Laborspinnanlage erwiesen.

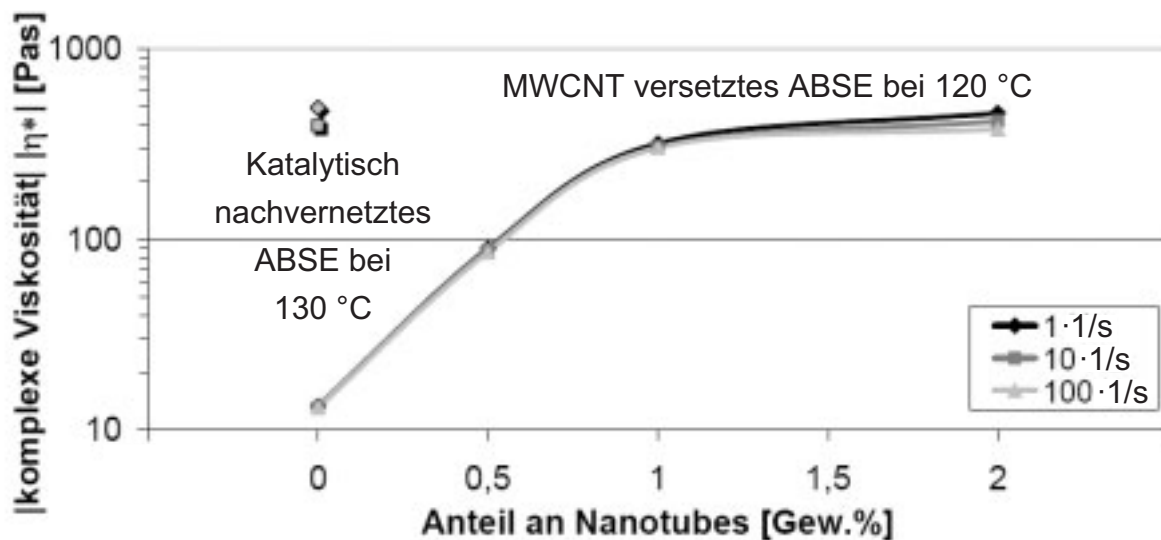


Abb. 25: Verlauf der komplexen Viskosität bei 120°C in Abhängigkeit vom MWCNT-Gehalt und der Kreisfrequenz. Die komplexe Viskosität von katalytisch nachvernetztem ABSE ist als Referenzmarke aufgenommen.

Aus Abbildung 25 geht ebenso hervor, dass sich mit der Zugabe der MWCNT zum Precursor die Schmelze von einer newtonschen zu einer nichtnewtonschen Flüssigkeit verändert. Während beim Precursor im Ausgangszustand die komplexe Viskosität unabhängig von der Kreisfrequenz ist (Abbildung 26), nimmt bei den ABSE/MWCNT-Mischungen die komplexe Viskosität mit zunehmender Kreisfrequenz ab. Dies ist ein Hinweis für ein nichtnewtonsches, pseudoplastisches Fließverhalten, welches für den Spinnprozess gewünscht wird. Die Veränderung des Fließverhaltens nach Zugabe von MWCNT wird besonders durch Abbildung 26 deutlich. Zur Ermittlung der Abhängigkeit der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz

wurde eine konstante Temperatur von 110 °C gewählt und Spinnmassen mit 1 Gew.% MWCNT und/oder 1 Gew.% Dispergator verwendet.

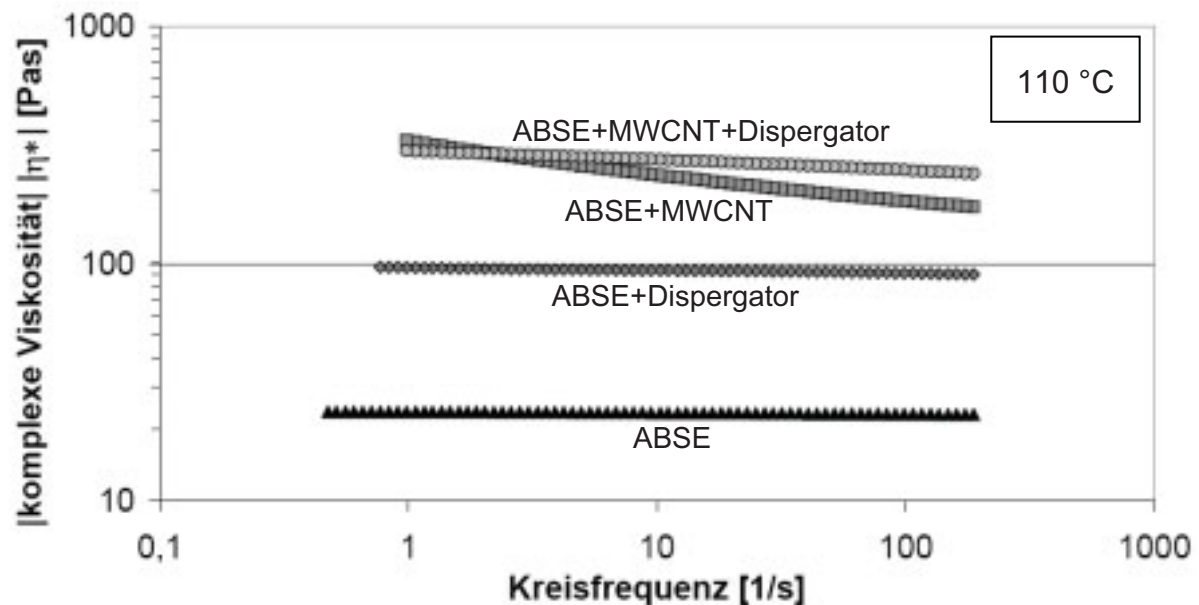


Abb. 26: Verlauf der komplexen Viskosität bei 110°C über der Kreisfrequenz, Untersuchung des Einflusses nach Zugabe von 1 Gew.% MWCNT und 1 Gew.% Dispergator in den Precursor.

Durch die Zugabe von MWCNT erhöht sich zum einen die komplexe Viskosität der ABSE-Schmelze und zum anderen bildet sich ein nichtnewtonsches Fließverhalten aus. Während die komplexe Viskosität des Ausgangsprecursors über der gesamten Kreisfrequenz konstant bleibt, nimmt die komplexe Viskosität des MWCNT/ABSE-Compounds mit zunehmender Kreisfrequenz ab. Diese Abnahme ist bei einer zusätzlichen Beimengung von 1 Gew.% Dispergator zum MWCNT/ABSE-Gemisch nicht mehr festzustellen. Zwar wird auch hier die komplexe Viskosität im Vergleich zum unbehandelten ABSE erhöht, jedoch bleibt die komplexe Viskosität über den gesamten gemessenen Bereich der Kreisfrequenz konstant. Dieses Verhalten kann als Folge von zwei sich entgegen gerichteten Prozessen verstanden werden. Auf der einen Seite reduziert der Dispergator die Wechselwirkung zwischen MWCNT und Matrix, was theoretisch zu einer Viskositätserniedrigung des Compounds führt. Auf der anderen Seite aber erhöht der Dispergator die Viskosität der reinen ABSE-Matrix vermutlich auf Grund von chemischen Reaktionen. Damit erfährt das ABSE/MWCNT/Dispergator-Gemisch zwar insgesamt eine Viskositätssteigerung,

jedoch ohne dabei ein nichtnewtonsches Fließverhalten auszubilden. Die Beibehaltung des viskosen Fließverhaltens bei Dispergatorzugabe wird durch Abbildung 27 bestätigt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul, also zwischen den viskosen und elastischen Anteilen einer Schmelze [150]. Je höher dabei der Verlustfaktor liegt, desto ähnlicher verhält sich die Schmelze einer viskosen Flüssigkeit.

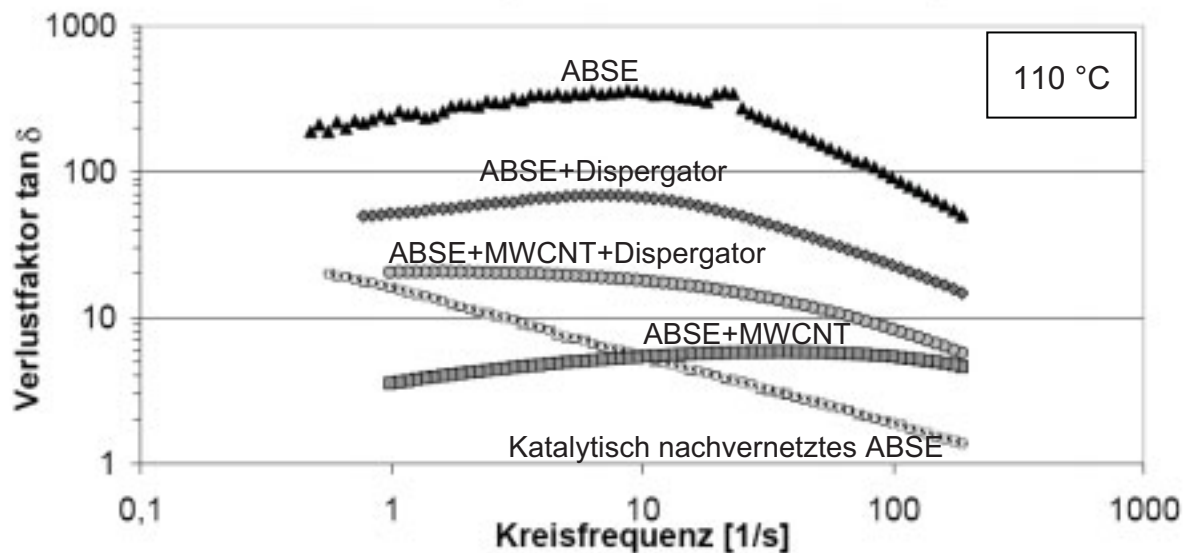


Abb. 27: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ bei 110 °C über der Kreisfrequenz, Untersuchung des Einflusses der Zugabe von 1 Gew.% MWCNT und/oder 1 Gew.% Dispergator in den ABSE-Ausgangsprecursor.

Den niedrigsten Verlustfaktor und damit den am stärksten ausgeprägten elastischen Anteil in der Schmelze besitzt das MWCNT/ABSE-Compound. Die Abweichung vom viskosen Fließverhalten nimmt zu geringen Kreisfrequenzen hin zu. Die Proben mit Dispergator weisen dagegen einen höheren Verlustfaktor und damit ein eher viskos dominiertes Fließverhalten auf.

Abbildung 28 zeigt, dass durch die Zugabe von MWCNT zum ABSE-Ausgangsprecursor die elastischen Anteile der Schmelze, d.h. der Speichermodul, zunehmen, was für den Schmelzspinnprozess von Vorteil ist.

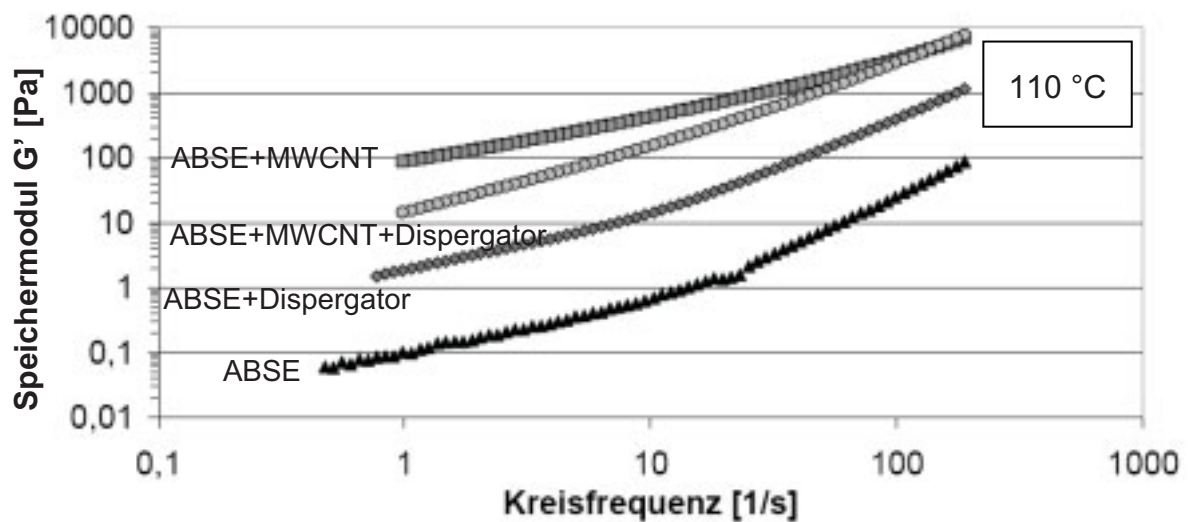


Abb. 28: Verlauf des Speichermoduls bei 110 °C über der Kreisfrequenz, Untersuchung des Einflusses durch Zugabe von 1 Gew.% MWCNT und/oder 1 Gew.% Dispergator in den Ausgangsprecursor.

Durch die Verwendung des Dispergators kann zwar die Viskosität auf den gewünschten Bereich von etwa 300 Pas erhöht werden (Abb. 26), jedoch stellt sich dabei kein nichtnewtonsches Fließverhalten ein. Damit führt die Zugabe des Dispergators auf der einen Seite zu einer optimalen Verteilung MWCNT in der Matrix, unterbindet aber auf der anderen Seite die gewünschten Wechselwirkungen zwischen Precursor und Nanotube. Insgesamt kann durch Zugabe von bereits 1 Gew.% MWCNT die Rheologie der Spinnmassen gezielt beeinflusst und eine für den Schmelzspinnprozess geeignete Schmelzviskosität mit dem benötigten elastischem Verhalten eingestellt werden.

4.1.3 Spinnverhalten der mit MWCNT versetzten Spinnmasse

Die mit und ohne Dispergator hergestellten MWCNT/ABSE-Spinnmassen wurden in der Spinnanlage im Labormaßstab auf ihre Spinnfähigkeit hin untersucht. Ohne Dispergator wurden Spinnmassen mit 0,5, 1, 2 und 5 Gew.% MWCNT im ABSE versponnen. Dabei wurde die Spinntemperatur so eingestellt, dass die benötigte Schmelzviskosität vorhanden war. So erwies sich für die mit 0,5 Gew.% MWCNT hergestellte Spinnmasse eine Spinntemperatur von ca. 110 °C und für die Spinnmasse mit 1 Gew.% ca. 120 °C als am besten geeignet, was die Ergebnisse der Vis-

kositätsmessungen sehr gut bestätigt. Bei den Spinnmassen mit 2 Gew.% MWCNT musste die Temperatur für den Spinnvorgang um weitere 5 °K erhöht werden. Die Massen, die mit 5 Gew.% MWCNT versetzt waren, ließen sich selbst bei deutlich höheren Temperaturen nicht verspinnen. Diese Spinnmassen waren nicht mehr schmelzbar, sondern behielten sogar bei Temperaturen > 160 °C einen gummiartigen Zustand bei. Dies wurde auch schon bei der Messung der Scherviskosität festgestellt. Die Spinnmassen mit 0,5, 1 bzw. 2 Gew.% MWCNT ließen sich dagegen gut verspinnen und waren durchgängig tiefschwarz. Tabelle 4 fasst die geeigneten Spinnparameter für die unterschiedlichen Spinnmassen zusammen.

Tab. 4: Geeignete Spinnparameter für die mit MWCNT versetzten Spinnmassen ohne Dispergatorzugabe bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 125 mm/s.

Anteil MWCNT [Gew.%]	Spinntemperatur [°C]	Druck [bar]	Bemerkungen
0,5	110-115	2	Ungleichmäßiger Faserdurchmesser
1	120	3	Ungleichmäßiger Faserdurchmesser
2	125	3	Ungleichmäßiger Faserdurchmesser
5	-	-	Nicht mehr aufschmelzbar

Bereits beim Spinnen kann festgestellt werden, dass die Fasern in ihrem Durchmesser variieren. Streicht man mit den Fingern über die Fasern, spürt man die ungleichmäßige Form der Fasern und deren raue Oberfläche. REM-Aufnahmen zeigen diese Unregelmäßigkeiten sehr deutlich. In Abbildung 29 ist der Faserverlauf einer Grünfaser mit 2 Gew.% MWCNT zu sehen. Gut erkennbar sind noch Restagglomerate, die für die Unebenheiten in der Faseroberfläche verantwortlich sind. Auch der variierende Faserdurchmesser spricht für Inhomogenitäten in der Spinnmasse, die auf eine ungleichmäßige Dispergierung der MWCNT zurückzuführen sind.

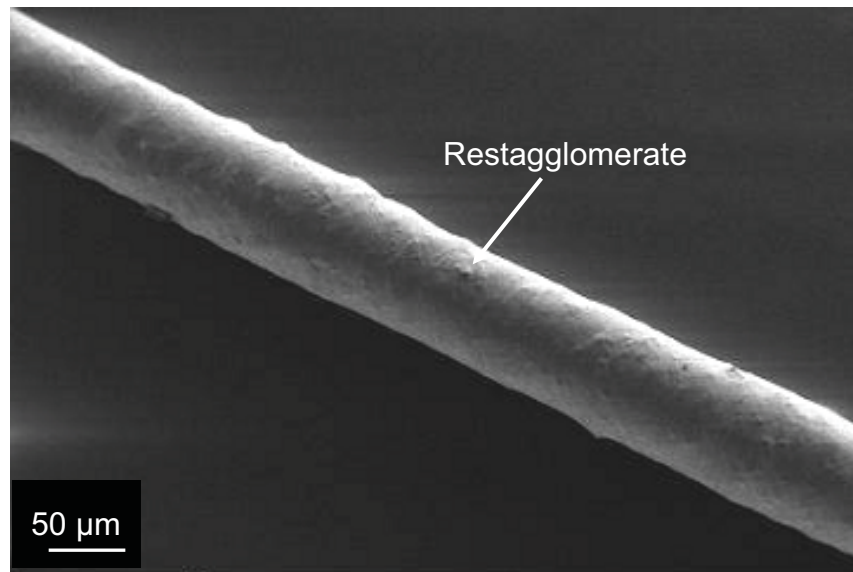


Abb. 29: REM-Aufnahme einer Grünfaser mit 2 Gew.% MWCNT.

Die noch vorhandenen Agglomerate sind besonders deutlich als dunkle Gebiete in einer lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 30) zu erkennen. Die dargestellte Faser wurde mittels einer Pinzette von Hand aus der Schmelze gezogen. Durch die starken mechanischen Verschlaufungen innerhalb eines Agglomerates können die MWCNT trotz Verstreckung nicht in axialer Faserrichtung ausgerichtet werden.

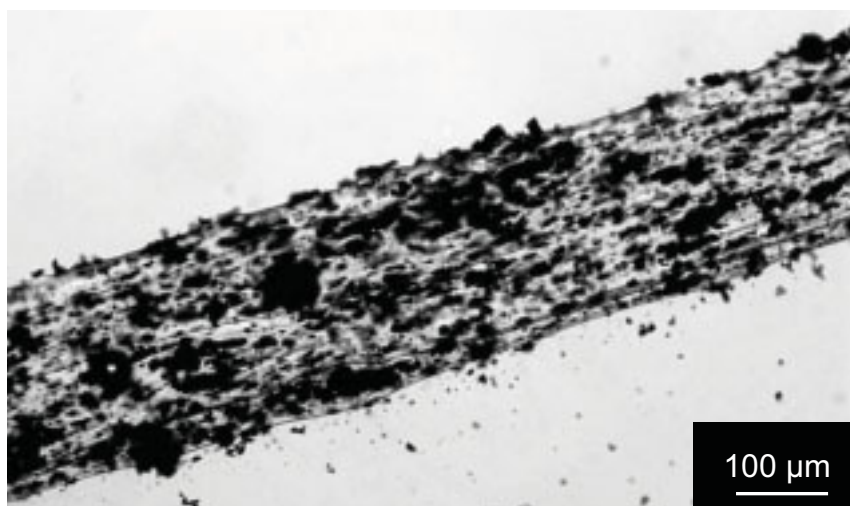


Abb. 30: Lichtmikroskopische Aufnahme einer von Hand aus der Schmelze gezogenen Grünfaser mit 1 Gew.% MWCNT (in Zusammenarbeit mit Dr. Erik Frank, ITCF Denkendorf).

Die REM-Aufnahmen 31a) und b) zeigen Faserquerbruchflächen. In Abbildung 31a) sind sowohl einzeln dispergierte MWCNT, als auch Agglomerate im Bereich von wenigen μm zu finden. Abbildung 31b) zeigt die Bruchfläche in stärkerer Vergrößerung. Hier sind die einzelnen, teilweise infolge Pullouts aus der Bruchfläche herausragenden MWCNT und deren Anbindung an die Matrix gut zu erkennen. Die MWCNT sind selbst innerhalb der Agglomerate völlig von der Precursormatrix umgeben. Mechanische Risse oder Spalte lassen sich nicht erkennen. Dies weist auf eine gute Matrix/MWCNT-Anbindung hin, die in polymeren Verbundwerkstoffen für eine Erhöhung der Zugfestigkeit verantwortlich ist.

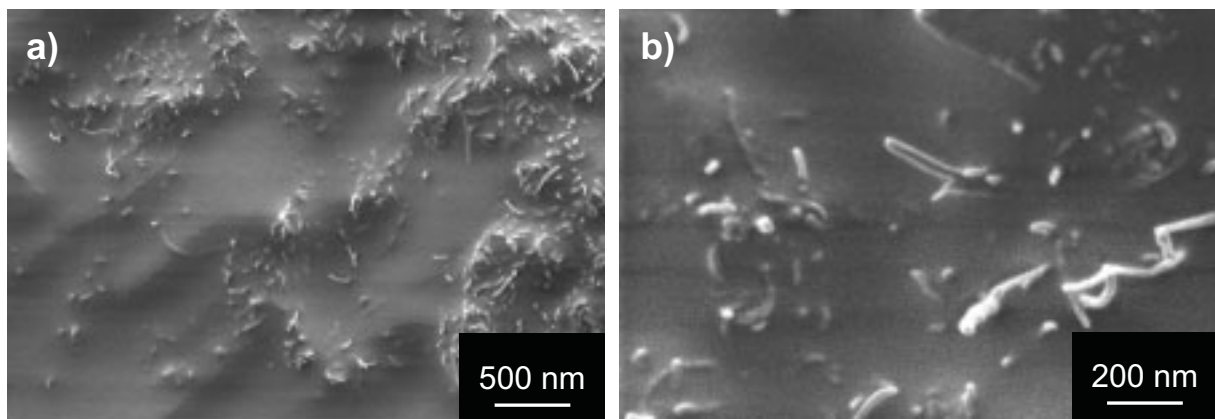


Abb. 31: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer Grünfaser mit 2 Gew.% MWCNT

a) Restagglomerate in der Größenordnung von wenigen μm

b) Faser-Pullout der MWCNT aus der ABSE-Matrix.

Bestätigt wird die Wirksamkeit der festigkeitssteigernden Mechanismen im Compound durch einen Anstieg der Zugfestigkeit bei ungehärteten Grünfasern in Abhängigkeit vom MWCNT-Gehalt der Fasern (siehe Tab. 5).

Tab. 5: Zugfestigkeiten ungehärteter Grünfasern in Abhängigkeit vom MWCNT-Anteil in der Spinnmasse.

Spinnmasse	Molekulargewicht [g/mol]	Zugfestigkeit [MPa]	Standardabweichung [MPa]
katalytisch nachkondensiertes ABSE	24810 _[16]	10-15 _[16]	-
ABSE + 0,5 Gew.% MWCNT	3700	22,1	11,5
ABSE + 1 Gew.% MWCNT	3500	29,6	5,5

Diese Festigkeitszunahme, die auch in anderen Systemen polymerer Fasern in der Literatur nachgewiesen wurde [59,118,131-133], ist auf den Verstärkungseffekt der MWCNT zurückzuführen. Wie bereits erwähnt ist die Stärke der Festigkeitszunahme stark abhängig von den verwendeten Materialien und damit verbunden von der Affinität der Matrix zu den MWCNT. Wie auch schon die rheologischen Messungen gezeigt haben, sind die Wechselwirkungen zwischen dem ABSE und den MWCNT sehr stark, so dass bereits geringe Zugaben an MWCNT die mechanischen Eigenschaften der polymeren Grünfasern positiv beeinflussen. Verglichen mit den in der Literatur untersuchten Materialmischungen gehört das ABSE/MWCNT-Compound zu einem der Systeme, bei dem die Verstärkung durch MWCNT besonders deutlich ausgeprägt ist [59,118,131-133]. Zu beachten ist, dass dieser Effekt trotz vorhandener Restagglomerate in der Faser, die eine konsequente Ausrichtung der MWCNT in axialer Faserrichtung verhindern, derart ausgeprägt ist. Durch die verbesserte Grünfaserfestigkeit werden die Handhabung der polymeren Faser und die Weiterverarbeitung zur Keramikfaser wesentlich erleichtert.

Auch Dispergator enthaltende Spinnmassen wurden versponnen. Dabei wurden zwei Spinnmassen verwendet, aus denen mittels Sedimentation Restagglomerate entfernt wurden. Die Spinnmassen enthielten nach diesem Schritt <0,5 bzw. <1 Gew.% MWCNT. Für die Spinnversuche erwies sich eine Spinn temperatur von 90 °C, ein Gasdruck von 2 bar und eine Abzugsgeschwindigkeit von 125 mm/min als gut geeignet. Die im Vergleich zu den Spinnmassen ohne Dispergator niedrigere Spinn temperatur bestätigt nochmals den Einfluss des Dispergators auf die Rheologie der Spinn-

masse. Durch den Dispergator sind die Wechselwirkungen zwischen den MWCNT und dem ABSE so weit herabgesetzt, dass die Schmelze das newtonsche Fließverhalten beibehält und eine niedrigere Viskosität aufweist als die Spinnmassen ohne Dispergatorzugabe. Dennoch ist ein Verspinnen dieser Spinnmassen möglich, und der Spinnprozess erscheint sogar stabiler im Vergleich zu den Versuchen ohne Dispergator, da keine Agglomerate in den Fasern enthalten sind, die Inhomogenitäten hervorrufen könnten. Das Fehlen der Agglomerate äußert sich auch in der Faserstruktur. Abbildung 32 zeigt, dass die Oberfläche der Faser glatt ist und der Durchmesser konstant bleibt. Auch haptisch können keine Unebenheiten an den Fasern festgestellt werden. Die Fasern sind ebenfalls durchgängig tiefschwarz.



Abb. 32: REM-Aufnahme einer Grünfaser mit weniger als 1 Gew.% MWCNT und 1 Gew.% Dispergator.

In der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 33) einer handgezogenen Faser gleicher Zusammensetzung sind ebenfalls keine Agglomerate zu erkennen. Die vereinzelt vorliegenden MWCNT konnten sich nun durch das Verstrecken beim Faserziehen in axialer Richtung anordnen. Stellen, an denen die Ausrichtung der MWCNT zu erkennen ist, wurden in der Abbildung 33 durch weiße Pfeile hervorgehoben.

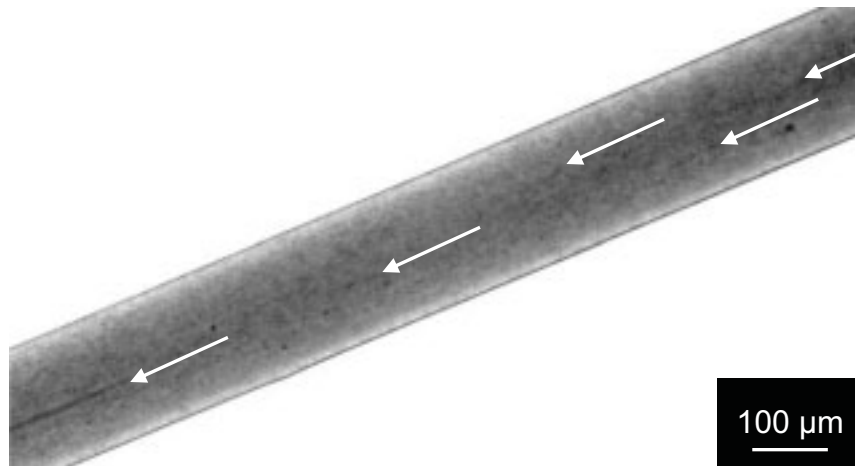


Abb. 33: Lichtmikroskopische Aufnahme einer von Hand aus der Schmelze gezogenen Grünfaser mit weniger als 1 Gew.% MWCNT und 1 Gew.% Dispergator (in Zusammenarbeit mit Dr. Erik Frank, ITCF Denkendorf).

Auch in der Querbruchfläche lassen sich keine Agglomerate nachweisen. Abbildung 34a) zeigt vereinzelte und gleichmäßig verteilte MWCNT. In der Vergrößerung 34b) ist außerdem zu erkennen, dass die MWCNT axial in Faserrichtung aus der Bruchfläche herausragen und somit parallel zur Belastung ausgerichtet sind. Die MWCNT wurden trotz Dispergators gut von der ABSE-Matrix benetzt. Auch hier können Pullouts der MWCNT festgestellt werden. Beides spricht damit ebenfalls bei Verwendung des Dispergators für eine gute Benetzung der MWCNT mit der ABSE-Matrix.

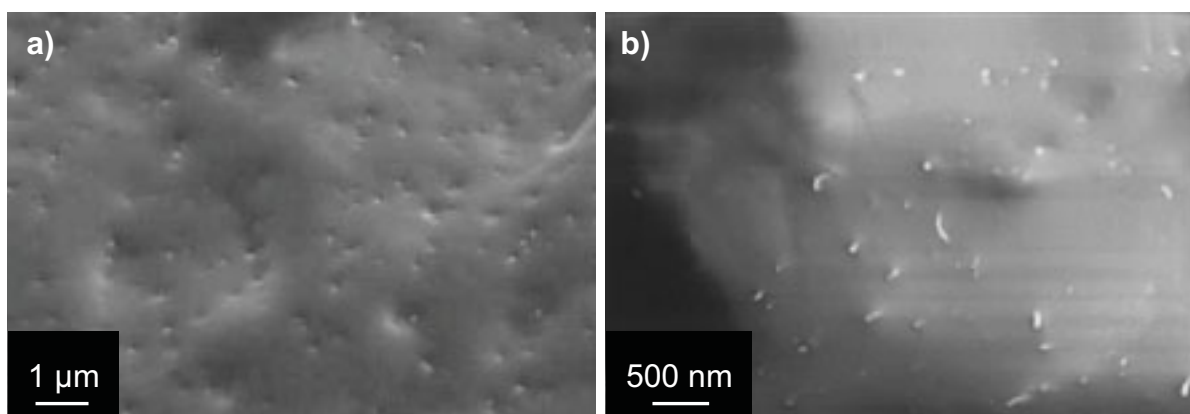


Abb. 34: REM-Aufnahmen der Querbruchfläche einer Grünfaser mit <1 Gew.% MWCNT und 1 Gew.% Dispergator

- a) Vereinzelte und homogen verteilte MWCNT
- b) Ausrichtung der MWCNT in axialer Faserrichtung und Faser-Pullout der MWCNT.

4.1.4 Einfluss der MWCNT auf die Härtung mittels Elektronenstrahl

Um eine Weiterverarbeitung der polymeren Grünfasern mittels Pyrolyse zu einer keramischen SiCN-Faser zu ermöglichen, müssen die Fasern gehärtet und damit unschmelzbar gemacht werden. Daher wurde der Einfluss der MWCNT auf das Vernetzungsverhalten des Precursors während der Elektronenstrahlhärtung untersucht. Die Effektivität der Elektronenbestrahlung zu verifizieren ist nicht trivial. Durch die während der Bestrahlung neu entstehenden Bindungen, die im Idealfall die Makromoleküle des Precursors zu einem unschmelzbaren dreidimensionalen Netzwerk verbinden, wird das amorphe Gefüge des Polycarbosilazans nicht wesentlich verändert. Daher können auch keine optischen oder elektronenoptischen Methoden herangezogen werden, um den Vernetzungsgrad des Precursors festzustellen. Die durch die Elektronenbestrahlung neu gebildeten chemischen Bindungen sind im Verhältnis zu der Anzahl bereits vorhandener Bindungen im Precursor sehr gering. Ein spektroskopischer Nachweis der Vernetzung mittels NMR- oder FTIR-Spektroskopie ist daher nicht möglich. Zwar ändert sich durch die Verknüpfung einzelner Makromoleküle das Molekulargewicht des Polycarbosilazans, aber gleichzeitig wird das Polymer unlöslich, so dass GPC-Messungen nicht sinnvoll sind. Daher kann der Grad der Vernetzung nur über den Gelanteil, der für hochvernetzte PE-Rohre in der DIN 16892 [151] definiert wurde, bestimmt werden. Ob der Vernetzungsgrad für die Weiterverarbeitung zur Keramik ausreicht, kann durch Pyrolyseversuche, die ein Aufschmelzen der Proben bei zu geringer Härtung zur Folge hätten, bestätigt werden. Für die Schmelztests und die Gelanteilbestimmung wurden Proben in Tablettenform gegossen und mittels Elektronenbestrahlung gehärtet. Da die mittlere Eindringtiefe eines Elektronenstrahls bei diesem Material laut Aussage der Firma BGS unter den vorliegenden Bedingungen etwa 3 cm beträgt, wird die Tablette von etwa 10 mm Dicke ähnlich gehärtet, wie es auch bei einzelnen Fasern der Fall wäre. Außerdem werden für anschließende Pyrolyseversuche die Fasern immer direkt auf der Rolle gehärtet, was ein für die Faser belastendes Ab- und wieder Aufwickeln überflüssig macht. Auch in diesem Fall muss der Elektronenstrahl durch mehrere Lagen ABSE-Fasern und durch die Rolle inklusive Verpackungssystem dringen. Damit eignen sich die tablettenförmigen Proben sehr gut zur Simulation der realen Faserhärtung. Die bestrahlten ABSE-Proben enthielten 5 Gew.% MWCNT. Dies ist zwar mehr, als für die Ein-

stellung der gewünschten Viskosität als Optimum ermittelt wurde, aber auf diese Weise lässt sich der mögliche Einfluss der MWCNT auf das Ergebnis des Elektronenstrahlhärtens deutlicher feststellen. Als Vergleichsproben wurden Tabletten derselben ABSE-Charge ohne Beimengung von MWCNT verwendet. Das Molekulargewicht des Precursors betrug bei allen Proben 3.700 g/mol. Der Vergleich des Gelanteils von Proben mit und ohne MWCNT in Abhängigkeit der Elektronenstrahldosis ist in Abbildung 35 dargestellt.

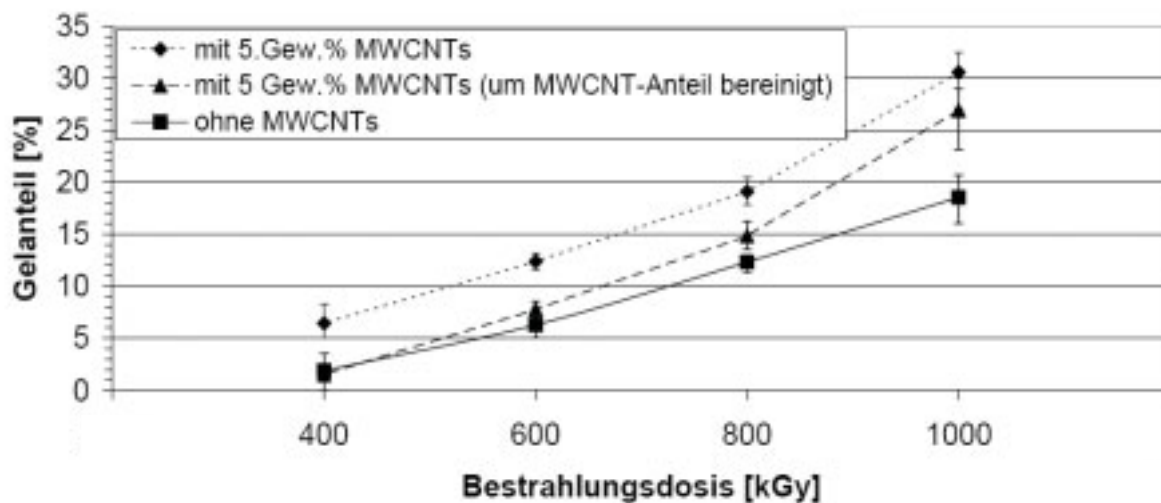


Abb. 35: Vergleich des Gelanteils (Gleichung 11) bei ABSE-Proben mit einem Molekulargewicht von 3.700 g/mol mit und ohne Zugabe von 5 Gew.% MWCNT in Abhängigkeit von der Elektronenstrahldosis.

Mit zunehmender Bestrahlungsdosis steigt bei den Vergleichsproben ohne MWCNT der Gelanteil fast linear von etwa 2 auf 18,5 % an. Bei den Proben mit 5 Gew.% MWCNT scheint der Gelanteil von Beginn an höher zu sein, was jedoch nur auf die Zugabe der 5 Gew.% MWCNT zurückzuführen ist, da die MWCNT bei der Feststellung der unlöslichen Anteile ebenfalls das feine Filterpapier nicht passieren und als Filtrerrückstand mit gewogen werden. Um einen direkten Vergleich der Proben mit und ohne Zugabe von MWCNT zu ermöglichen, wurde in Abbildung 35 eine um die 5 Gew.% MWCNT bereinigte Kurve eingefügt. Aus dieser ist ersichtlich, dass der Gelanteil der MWCNT-haltigen Probe mit zunehmender Bestrahlungsdosis etwas stärker ansteigt als der der MWCNT-freien Probe. Während der Gelanteil bei einer Bestrahlungsdosis von 400 kGy ebenfalls bei ca. 2 % liegt, wird nach einer Bestrah-

lung von 1.000 kGy ein Gelanteil von durchschnittlich 27 % gemessen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die MWCNT die Effektivität der Elektronenbestrahlung leicht verbessern können. Der für die effektive Härtung zugrunde liegende Mechanismus bei Verwendung von MWCNT muss in weiterführenden Untersuchungen noch geklärt werden.

In einem nächsten Schritt wurde die Dosis an Elektronenstrahlung ermittelt, die zu einer vollständigen Härtung der Proben nötig ist. Da die MWCNT, wie oben diskutiert, den Härtungseffekt der ABSE-Matrix leicht steigern, konnte reines ABSE mit einem Molekulargewicht von 3.700 g/mol als Probenmaterial verwendet werden. Reicht die Dosis für diese Proben aus, ist dies mit Sicherheit auch für die MWCNT-haltige Proben der Fall. Für die Ermittlung der minimal nötigen Strahlungsdosis wurde nach der Bestrahlung der Gelanteil bestimmt und diese Ergebnisse mit Schmelztests verglichen (siehe Abbildung 36).

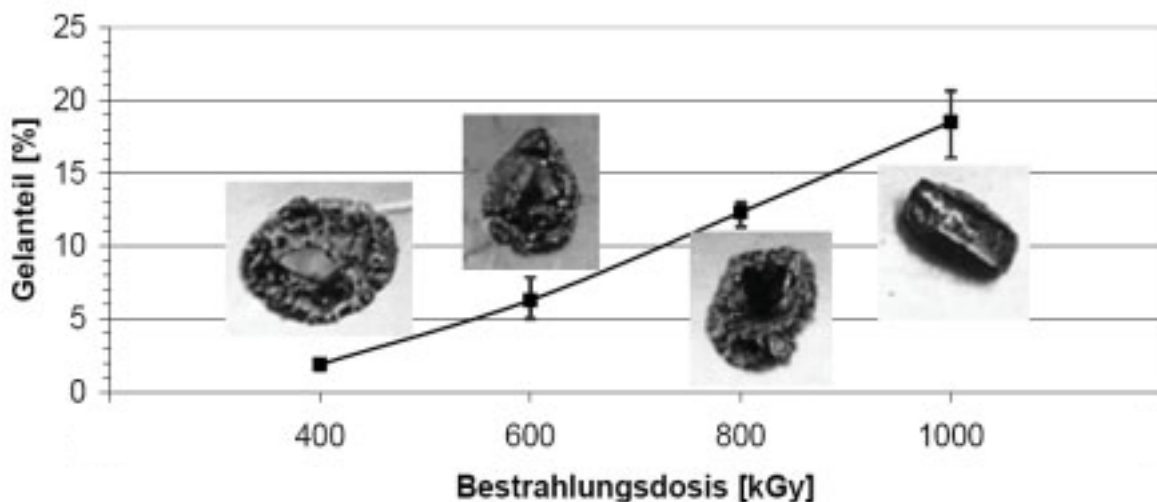


Abb. 36: Abhängigkeit des Gelanteils bei ABSE-Proben mit einem Molekulargewicht von 3.700 g/mol und Vergleich mit Pyrolyseergebnissen der mit 400, 600, 800 und 1.000 kGy bestrahlten Proben.

Die Zunahme des Gelanteils mit der Bestrahlungsdosis (Abbildung 36) lässt sich durch die Bildung freier Radikale und deren Rekombination erklären. Die Rekombination der Radikale führt unter anderem auch zu intermolekularen Vernetzungsreaktionen unter Neubildung von kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Makromolekülen des Precursors, so dass sich das Polycarbosilazan in einen unlöslichen

Duroplasten unter Beibehaltung seiner äußeren Form umwandelt [158,159]. Je höher dabei die Bestrahlungsdosis gewählt wird, desto höher ist auch der entstandene Vernetzungsgrad. Der stete Anstieg des Gelanteils spricht dafür, dass das Polycarbosilazan infolge der Bestrahlung hauptsächlich vernetzt und weniger einer Degradation unterliegt. Beide Mechanismen können während der Bestrahlung gleichzeitig auftreten, wobei jeweils einer dieser Effekte bei unterschiedlichen Polymeren überwiegt. Während z.B. PE durch Elektronenbestrahlung vernetzt und seine mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften verbessert, zersetzt sich unter anderem PVC völlig [159]. Im Falle der ABSE-Grünfasern wird durch die Elektronenbestrahlung eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie die Erhöhung der Zugfestigkeit und Reduzierung der Sprödigkeit erreicht, was die Weiterverarbeitung der Fasern erleichtert. Außerdem ermöglicht erst die durch die Vernetzung erreichte Unschmelzbarkeit die Pyrolyse der Grünfasern zu keramischen SiCN-Fasern. Da die Unschmelzbarkeit die wichtigste Voraussetzung für die Umwandlung der gehärteten ABSE-Fasern zu keramischen SiCN-Fasern darstellt, wurden die Schmelzversuche (Pyrolyseproben in Abbildung 36) an den bestrahlten ABSE-Proben vorgenommen und mit den Ergebnissen der Gelanteilbestimmung verglichen. Die Proben, die nur mit geringen Dosen bestrahlt wurden und damit auch einen niedrigeren Gelanteil aufweisen, sind während der Pyrolyse bis 1000 °C geschmolzen. Lediglich die Probe, die mit 1.000 kGy bestrahlt wurde und einen Gelanteil von 18,5 % besitzt, war komplett unschmelzbar. Dieses Ergebnis steht offensichtlich im Widerspruch zu Versuchen von Hacker [16], der für eine komplette Härtung seiner Fasern, die aus ABSE-Chargen mit einem Molekulargewicht von 25.000-30.000 g/mol hergestellt worden waren, nur eine Bestrahlungsdosis von 200 kGy benötigte. Dieser Widerspruch ließ die Vermutung zu, dass der Härtungseffekt auch stark vom Molekulargewicht des zu härtenden Precursors abhängt. Daher wurde der Zusammenhang des Gelanteils nach einer Bestrahlung mit 300 kGy vom Molekulargewicht der verwendeten ABSE-Charge untersucht (Abbildung 37).

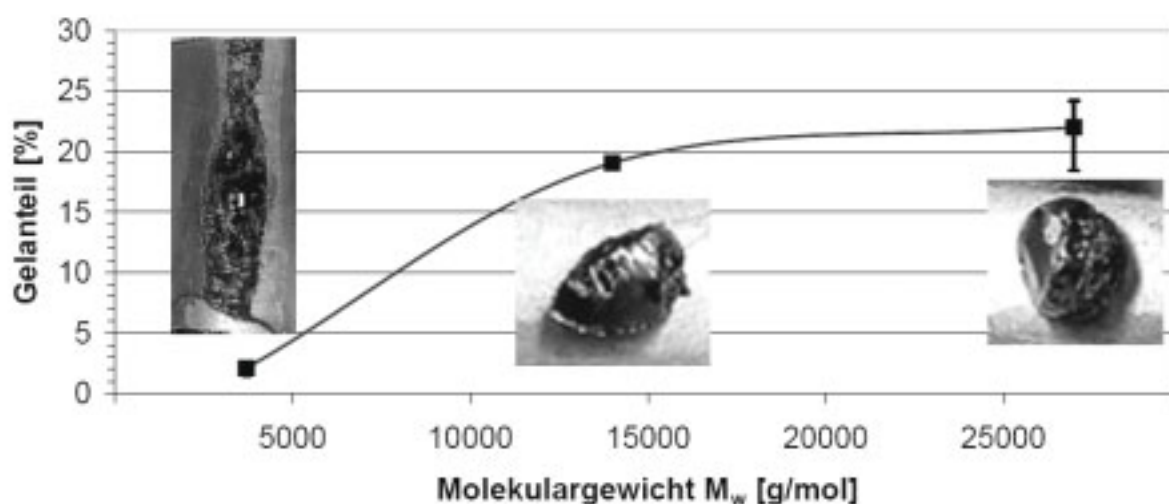


Abb. 37: Abhängigkeit des Gelanteils bei ABSE-Proben mit unterschiedlichem Molekulargewicht, nach einer Bestrahlung mit 300 kGy und Vergleich mit Bildern von jeweils entsprechenden ABSE- Pyrolyseproben.

Mit ansteigendem Molekulargewicht nimmt der Gelanteil der bestrahlten Probe zu. Dabei ist ein starker Anstieg von 2 % bei ABSE mit einem Molekulargewicht von 3.700 g/mol auf 19 % bei einem Molekulargewicht von 14.000 g/mol festzustellen. Bei darüber hinaus höherem ABSE-Molekulargewicht dagegen ist die Zunahme des Gelanteils geringer ausgeprägt. So wurde bei 27.000 g/mol ein Gelanteil von durchschnittlich 22 % festgestellt. Die Pyrolyseversuche zeigten, dass eine Bestrahlungsdosis von 300 kGy bei ABSE-Chargen mit einem Molekulargewicht von 3.700 g/mol nicht ausreicht, um die Probe vollständig zu härten. D.h. die Anzahl der durch die Bestrahlung neu gebildeten, kovalenten Bindungen reicht bei dieser geringen Moleküllänge nicht aus, um ein stabiles dreidimensionales Netzwerk zu bilden. Damit schmilzt die Probe während der Pyrolyse auf. Im Fall von höheren Molekulargewichten des Precursors reicht dagegen die gleiche Anzahl an neu gebildeten Vernetzungspunkten aus, um unlösliche Cluster zu bilden, was sich an dem starken Anstieg des Gelanteils zeigt und zu einem unschmelzbaren, dreidimensionalen Netzwerk führt. Bei noch höheren Molekulargewichten stellt sich eine Sättigung des Gelanteils bei etwa 22 % ein. Im Vergleich zu den ABSE-Chargen mit niedrigerem Molekulargewicht ist hier die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich neue Bindungen innerhalb des bereits unlöslichen Netzwerkes bilden, als dass noch lösliche Bestandteile neu an dieses Netzwerk geknüpft werden. Die Schmelztests (Fotos in Abbildung 37) zei-

gen, dass bestrahlte ABSE-Proben mit einem Gelanteil über 18,5 % während der Pyrolyse nicht aufschmelzen. Damit stimmen die hier gewonnenen Ergebnisse gut mit denen von Hacker [16] überein.

Der Dispergator ließ keinen Einfluss auf die Härbarkeit der Grünfasern erkennen. Die mit MWCNT und Dispergator versehenen Fasern konnten bei gleicher Strahlungsdosis wie Faserchargen ohne Zusatz von Dispergator vollständig elektronenstrahlgehärtet werden, so dass sie bei der Pyrolyse nicht mehr aufschmolzen.

Damit musste für die Wahl der Elektronstrahldosis weniger die Zugabe an MWCNT und ggf. Dispergator berücksichtigt werden, als vielmehr das mittlere Molekulargewicht der verwendeten Spinnmassen. Während bei katalytisch nachkondensierten Spinnmassen, die ein Molekulargewicht von mehr als 25.000 g/mol besitzen, eine Elektronenstrahldosis von 200 kGy [16] für eine vollständige Härtung ausreichend ist, benötigten die mit MWCNT versetzten Spinnmassen auf Grund ihres niedrigen Molekulargewichts von etwa 4.000 g/mol eine deutlich höhere Bestrahlungsdosis im Bereich von 600-800 kGy. Aber auch diese Dosis ist im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Dosen von 7,5 – 20 MGy, mit denen Hi-Nicalon® und andere SiC-Fasern bestrahlt werden, sehr gering [22,57,160]. Da die Kosten für die Elektronenbestrahlung stark mit der zur vollständigen Härtung benötigten Strahlungsdosis ansteigen, könnten bei einer kommerziellen Herstellung von keramischen SiCN-Fasern die Kosten der Härtung auf deutlich niedrigerem Niveau als bei den heute erhältlichen Fasern gehalten werden. Dies gilt ebenso für MWCNT-verstärkte SiCN-Fasern.

4.1.5 Pyrolyseverhalten der mit MWCNT modifizierten Fasern

Um Aussagen zum Pyrolyseverhalten der verwendeten Spinnmassen treffen zu können, ist es notwendig, das Verhalten der einzelnen Komponenten während der Temperaturbehandlung in Stickstoffatmosphäre genauer zu untersuchen. Da die verwendeten Spinnmassen abhängig von der Zugabe von MWCNT und Dispergator zu 98-99 Gew.% aus Precursor bestehen, spielt die Umwandlung des polymeren ABSE in eine SiCN-Keramik die größte Rolle. In Abbildung 38 sind TG-Kurven (Aufheizrate: 5 K/min, Atmosphäre: N₂) und die während der Pyrolyse bis 1100 °C entstehende Abspaltprodukte zweier unbestrahlter ABSE-Chargen mit unterschiedlich großem Molekulargewicht zu sehen. Bei beiden ABSE-Chargen werden in drei sich überlap-

penden Stufen zuerst Oligomere (200-350 °C), dann Ammoniak (NH_3 , 250-600 °C) auf Grund der thermischen Vernetzung des Precursors und schließlich Methan (CH_4 , 450-800 °C) frei. Während der letzten Stufe findet zudem die Keramisierung, d.h. die Umwandlung vom duroplastischen Polymer zu einer anorganischen Keramik statt. Die Mengen an Ammoniak und Methan, die abgespalten werden, sind bei beiden Chargen etwa gleich groß. Jedoch dampft bei der ABSE-Probe mit dem geringeren mittleren Molekulargewicht eine größere Menge an Oligomeren während der Temperaturbehandlung ab. So beträgt die keramische Ausbeute des ABSE mit einem Molekulargewicht M_w von 3.600 g/mol 71 %, was etwa 2 % geringer ist als bei der höhermolekularen (15.000g/mol) ABSE-Charge. Auch Hacker [16] stellte für unterschiedliche Spinnmassen nach einer Pyrolyse bis 1000 °C variierende keramische Ausbeuten von 68-78 % fest. Damit hängt die keramische Ausbeute entscheidend von der Vorbehandlung des ABSE ab, d.h. wurde die Spinnmasse im Vorfeld thermisch und auch katalytisch nachkondensiert, erhöht sich die keramische Ausbeute des Precursors. In diesen Fällen wurden oligomere Bestandteile entweder an das polymere Netzwerk geknüpft oder aus der Schmelze entfernt.

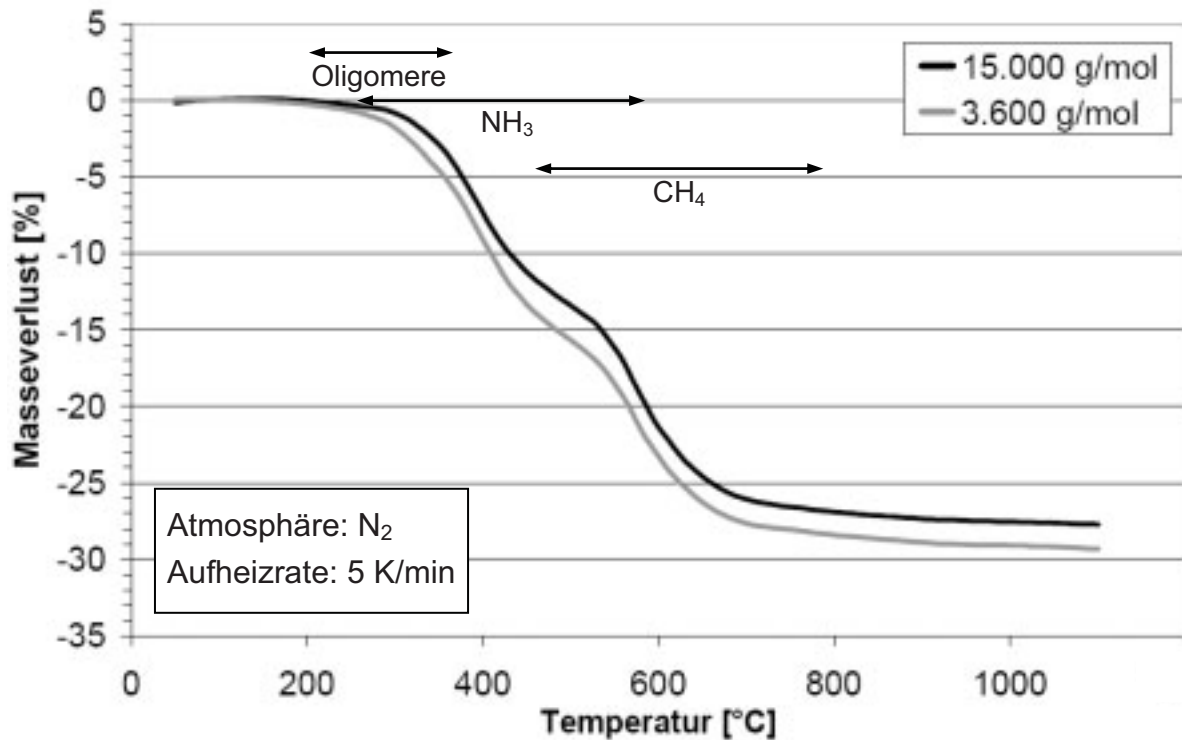


Abb. 38: Vergleich des Masseverlustes und der Zersetzungsprodukte zweier unbestrahlter ABSE-Chargen mit unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten während der Pyrolyse.

Außer durch Nachkondensation können Oligomere auch über die Elektronenbestrahlung an das polymere Netzwerk gebunden werden, so dass sie während der Pyrolyse nicht mehr abdampfen können. Damit erhöht sich die keramische Ausbeute eines ABSE-Precursors, der ein mittleres Molekulargewicht von 3.700 g/mol besitzt, entsprechend der zuvor aufgetragenen Bestrahlungsdosis (Abbildung 39).

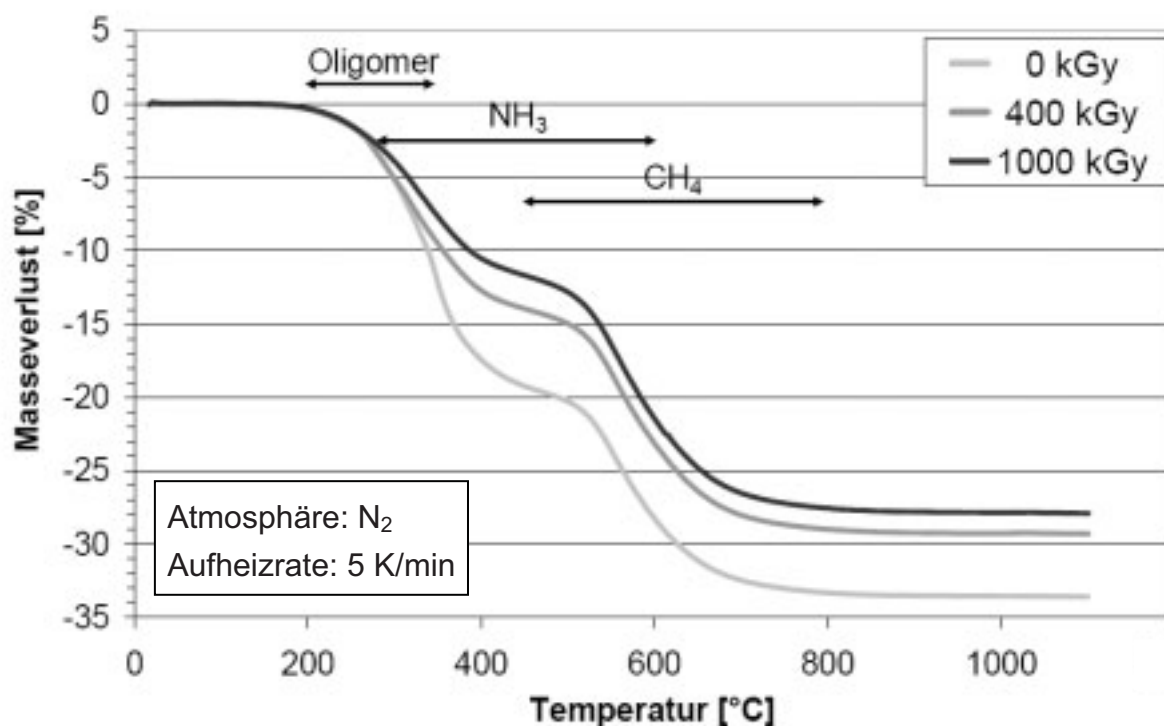


Abb.39: Vergleich des Masseverlustes und der Zersetzungsprodukte einer ABSE-Charge mit einem mittleren Molekulargewicht von 3.700 g/mol nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Elektronenstrahldosen während der Pyrolyse.

Besonders deutlich wird der Anstieg der keramischen Ausbeute durch Erhöhung der Bestrahlungsdosis bei ABSE-Chargen von geringem mittleren Molekulargewicht, da diese einen hohen oligomeren Anteil besitzen, der über die Bestrahlung zu Makromolekülen verbunden wird und damit nicht mehr abdampfen kann. Eine deutliche Zunahme der keramischen Ausbeute im Vergleich zur unbestrahlten Probe ist bereits bei einer Strahlungsdosis von 400 kGy zu verzeichnen. Danach steigt die keramische Ausbeute auch bei einer Bestrahlung mit 1.000 kGy weniger stark an. Wie bei den Ergebnissen der Gelanteilbestimmung kann auch hier der Einfluss der Elektronenbestrahlung auf das polymere Netzwerk als Grund angeführt werden. Bei der Pyrolyse können nur Oligomere mit relativ niedrigem Molekulargewicht abdampfen. Bereits durch die Bestrahlung mit geringen Elektronenstrahldosen werden viele dieser Oligomere durch die Bildung neuer kovalenter Bindungen in ihrem Molekulargewicht so weit erhöht, dass ein Abdampfen nicht mehr möglich ist. Bei weiterer Erhöhung der Bestrahlungsdosis steigt damit die statistische Wahrscheinlichkeit an, neue Bin-

dungen zwischen den bereits verknüpften und nicht mehr abdampfenden Molekülen zu bilden, was zu kaum höheren keramischen Ausbeuten führt. Dieses Sättigungsverhalten wurde ebenfalls bei den Ergebnissen der Gelanteilbestimmung festgestellt, wobei das Sättigungsniveau aber erst bei deutlich höheren Strahlungsdosen erreicht wurde. Grund hierfür sind die jeweils erforderlichen Molekulargewichte. Während bereits ein geringes mittleres Molekulargewicht ausreicht, um ein Verdampfen des Moleküls zu verhindern, müssen wesentlich mehr Vernetzungspunkte und ein höheres Molekulargewicht erzeugt werden, um auch ein Aufschmelzen bzw. Lösen des Polymers zu unterbinden.

Um das Pyrolyseverhalten der mit MWCNT versetzten Spinnmassen genau zu verstehen, wurden ebenfalls TG-Messungen mit den MWCNT und dem verwendeten Dispergator durchgeführt (Abbildung 40).

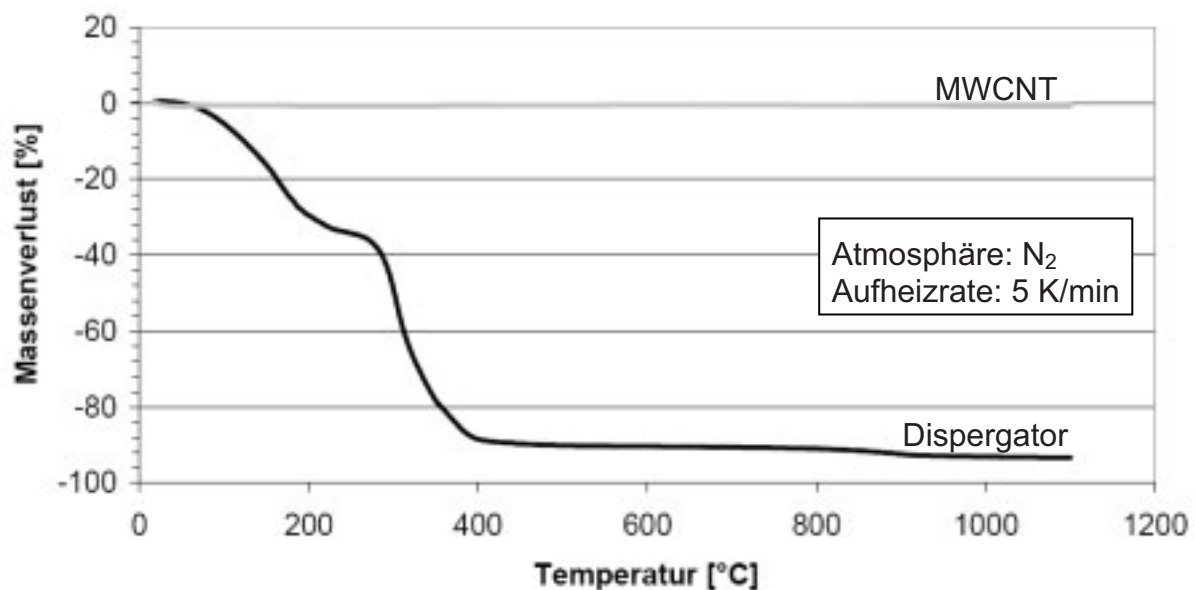


Abb. 40: Masseverluste von MWCNT und Dispergator während der Pyrolyse in N₂-Atmosphäre.

Der organische Dispergator zersetzt sich thermisch in Stickstoffatmosphäre bis zu Temperaturen von ca. 400 °C nahezu ohne Rückstand. Nach der Pyrolyse bleibt lediglich ein Rest von 7 % der Ausgangsmasse als Kohlenstoff erhalten. Damit kann ein möglicher Einfluss des Dispergators auf die chemischen und mechanischen Ei-

enschaften der keramischen SiCN-Faser vernachlässigt werden. Bei dem MWCNT dagegen ist kein Masseverlust festzustellen. Das Pyrolyseverhalten der einzelnen Komponenten muss daher bei der Interpretation der TG-Messungen an den Spinnmassen berücksichtigt werden (Abbildung 41).

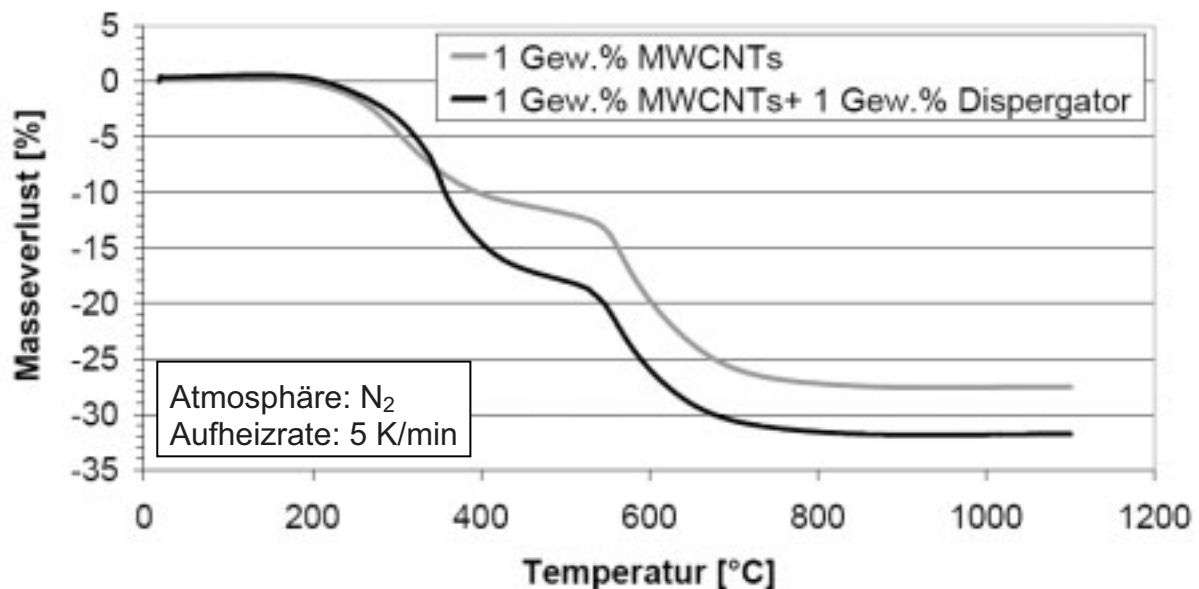


Abb. 41: Masseverluste von unbestrahlten Spinnmassen bestehend aus thermisch nachbehandeltem ABSE, 1 Gew.% MWCNT und 1 Gew.% Dispergator während der Pyrolyse.

Wie erwartet ist die keramische Ausbeute der Spinnmasse ohne Dispergator größer als die der mit Dispergator versetzten Masse. Der prozentuale Unterschied des Masseverlustes beider Spinnmassen liegt für die dargestellten Messungen jedoch über 1 Gew.%, was darauf schließen lässt, dass ebenfalls der oligomere Anteil der Spinnmassen leicht variiert. Sowohl der eingebrachte Dispergator, als auch die vorhandenen Oligomere zersetzen sich bzw. verdampfen bei Temperaturen bis zu 400 °C, so dass der Effekt des Dispergators nicht klar erkennbar ist. Ab ca. 400 °C findet keine weitere Zersetzung des Dispergators statt, und beide Kurven verlaufen parallel, d.h. die eigentliche Umwandlung vom Duromer in eine Keramik wird durch die Zugabe des Dispergators nicht beeinflusst.

Neben dem Masseverlust findet, wie in Abbildung 42 am Beispiel des SiCN-Precursors HVNG dargestellt, während der Pyrolyse eine Zunahme der Materialdichte statt [7]. Diese Ergebnisse sind gut auf den ABSE-Precursor übertragbar.

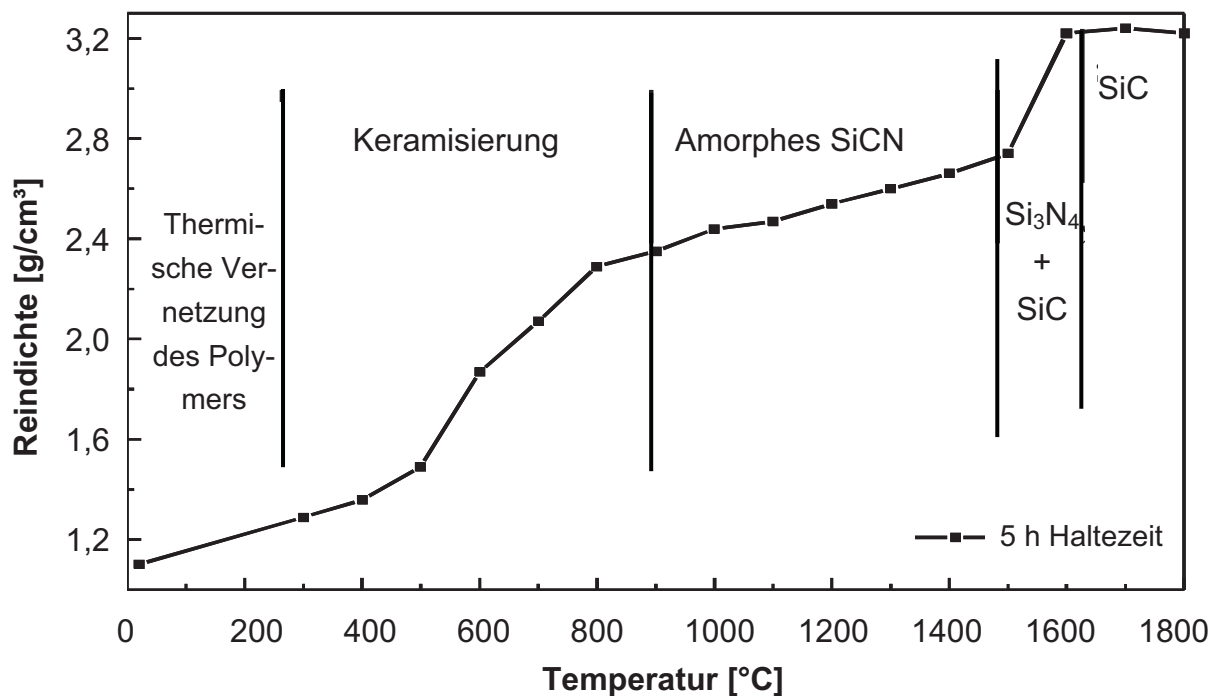


Abb. 42: Änderung der Reindichte des SiCN-Precursors HVNG (Aufheizrate: 5 K/min, Haltezeit: 5 h, Atmosphäre: N_2) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur [7]. Die Bereiche des Übergangs vom Polymer zur amorphen Keramik und im weiteren Verlauf bis zu den thermodynamisch stabilen Phasen Si_3N_4 und SiC sind schematisch eingezeichnet.

Der Masseverlust bei gleichzeitiger Dichtezunahme des ABSE-Precursors führt dazu, dass eine Volumenschrumpfung des Materials erfolgt. Dies zeigt sich auch in der Längenschrumpfung während der Pyrolyse von ABSE-Grünfasern zu keramischen SiCN-Fasern (Abbildung 43). Die geringe Längenzunahme bei 300 °C ist auf die Wärmeausdehnung der noch polymeren Faser zurückzuführen.

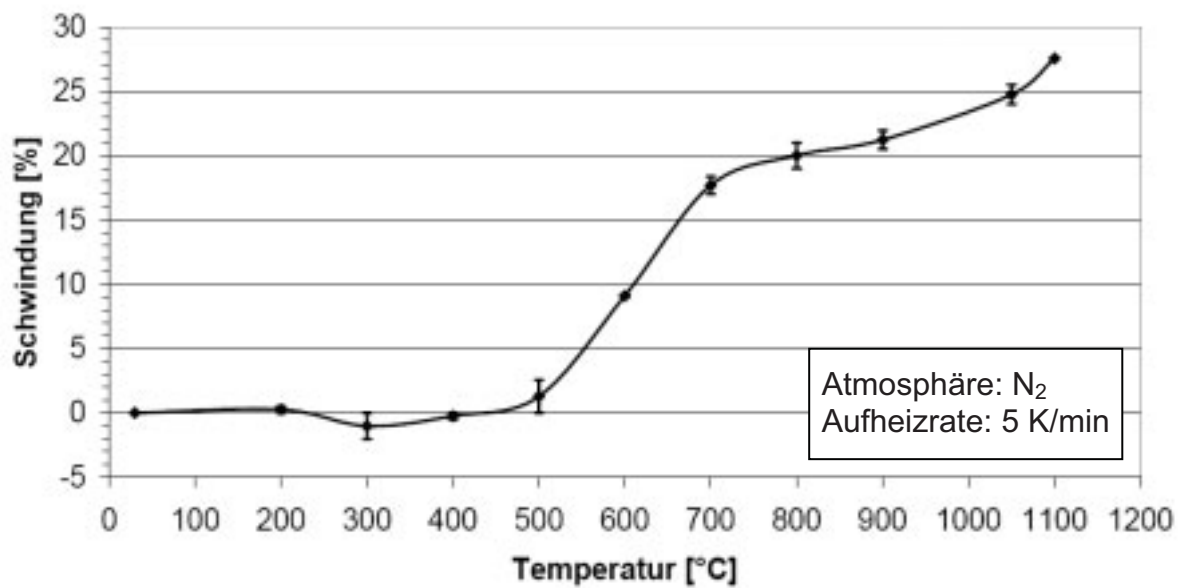


Abb.43: Längenschwindung von SiCN-Fasern während der Pyrolyse.

Neben der Faserlänge nimmt auch der Faserdurchmesser ab. Die MWCNT dagegen behalten während der Temperaturbehandlung ihre Dimensionen bei, so dass die Precursormatrix auf die MWCNT aufschumpft und eine starke Bindung zwischen Nanotube und Precursor entsteht. Auf den entsprechenden REM-Aufnahmen 44 a)-d) ist sowohl bei Faserchargen mit und ohne Dispergator die gute Anbindung der MWCNT an die keramische SiCN-Matrix zu erkennen, da die Nanotubes vollständig von der Matrix umgeben und weder Risse noch Poren erkennbar sind. Trotz dieser starken MWCNT/SiCN-Anbindung, konnten in dem keramischen Verbund Pullout-Effekte festgestellt werden.

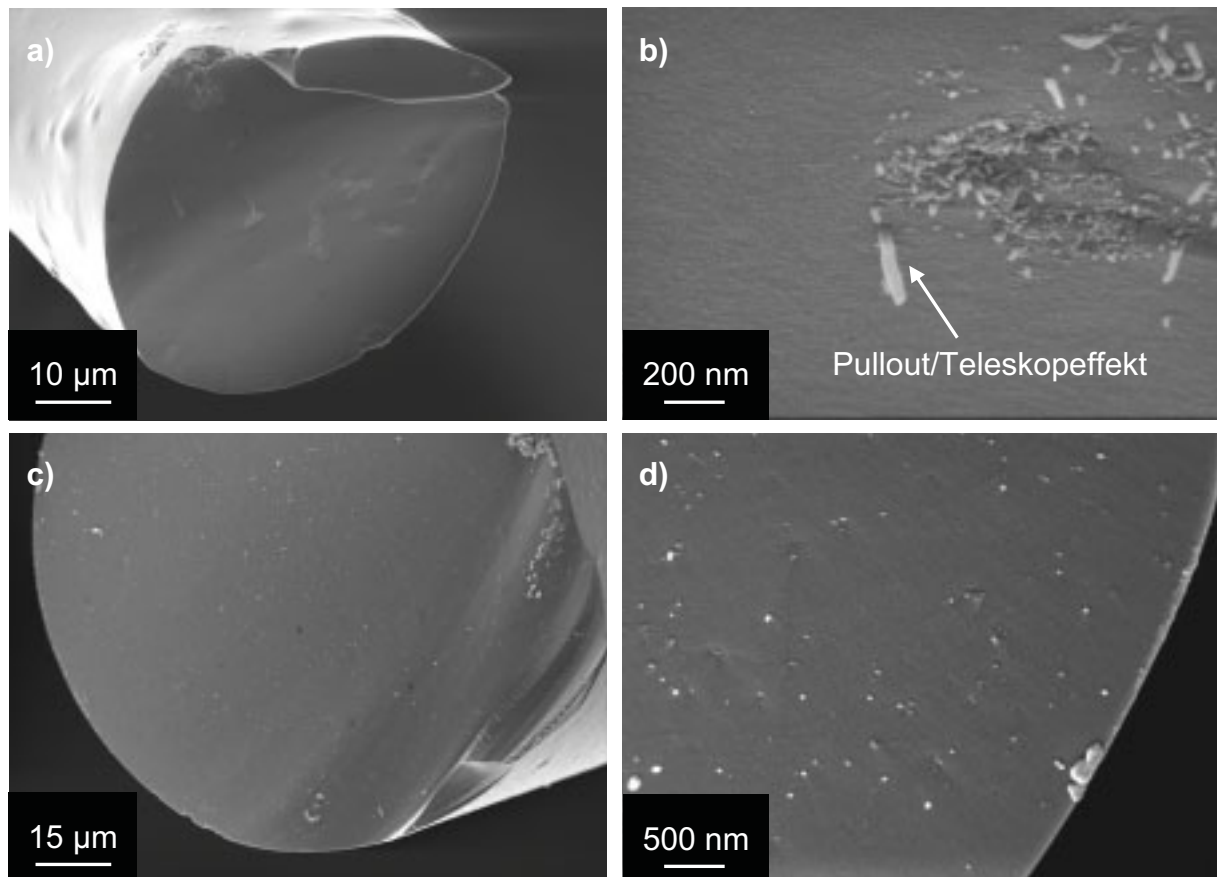


Abb. 44: Morphologie MWCNT verstärkter keramischer SiCN-Fasern.

a) und b) ohne Dispergator: Auch nach der Pyrolyse bleiben die MWCNT-Restagglomerate der Spinnmassen erhalten.

c) und d) mit Dispergator: Völlig homogene Verteilung unbeschädigter MWCNT in der Bruchfläche einer keramischen SiCN-Faser bei Verwendung von Dispergator in der Ausgangsspinnmasse.

In allen Fällen a)-d) können Pullouts bzw. Teleskopeffekte der MWCNT beobachtet werden.

Die vorhandenen Pullouts lassen sich sehr gut mit dem von Yu et al. [89] an MWCNT beobachteten Teleskopeffekt erklären. Durch die geschlossenen Enden der Tubes (je ein halbes Fulleren) greifen Zugkräfte ausschließlich an der äußersten Graphitlage an. Ist nun die Anbindung der keramischen Matrix an diese äußerste Graphitlage des MWCNT so stark, dass die Bruchenergie nicht innerhalb des Interface (=Grenzfläche zwischen MWCNT und Matrix) umgelenkt wird und stattdessen die

äußerste Graphitlage bricht, wird der Riss durch die schwachen Van-der-Waalskräfte zwischen den einzelnen Graphitlagen weitergeleitet (vgl. Abbildung 45). Dies führt zum einen zum Debonding und letztlich zum Pullout einzelner Graphitlagen aus dem MWCNT und zum anderen wird auch durch das Abgleiten der einzelnen Graphitlagen Energie verbraucht. Damit kann durch die Verwendung von MWCNT im Gegensatz zu SWCNT ohne zusätzliches Aufbringen einer Interphase die Rissenergie effektiv umgelenkt und aufgezehrt werden.

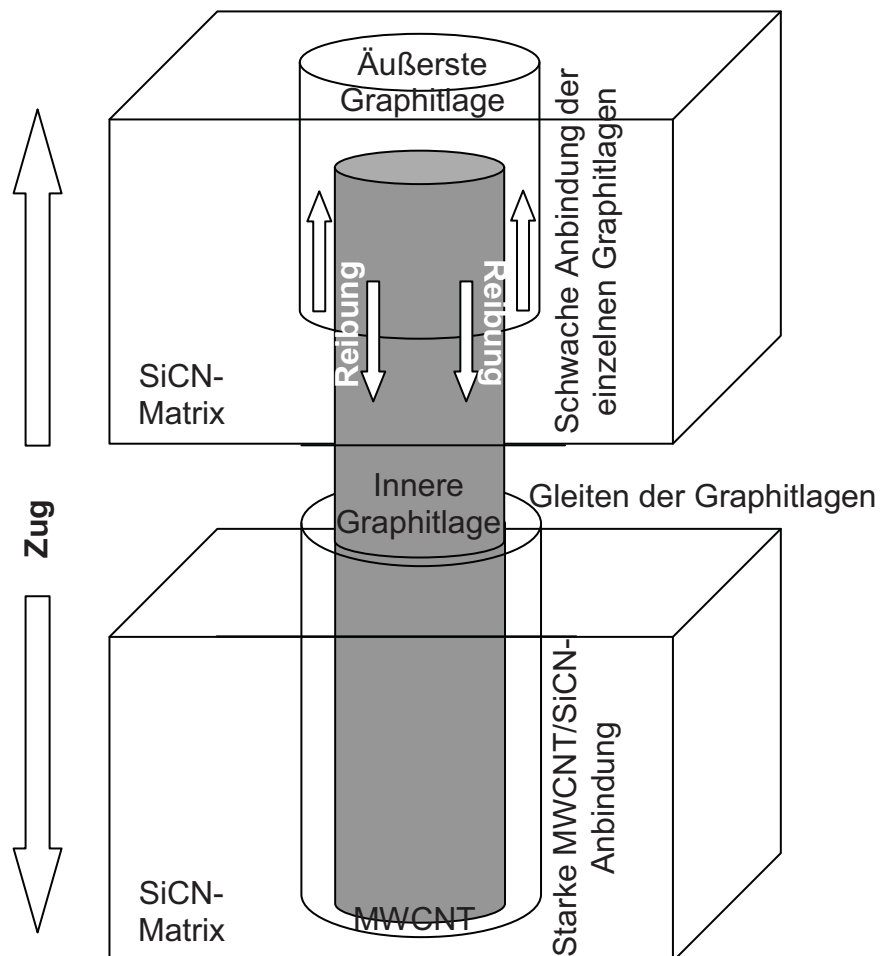


Abb. 45: Schema des Teleskopeffektes im keramischen SiCN/MWCNT-Verbund.

4.1.6 Resümee zur Herstellbarkeit MWCNT-verstärkter SiCN-Fasern

Die Herstellung keramischer SiCN-Fasern über die fünf Stufen Precursorsynthese, Aufbereitung der Spinnmasse, Schmelzspinnen, Elektronenstrahlhärten und Pyrolyse ist ein sehr komplexer Vorgang, der sensibel auf Modifikationen im Verfahren und auf die verwendeten Materialien reagiert. Daher war es von großem Interesse, ob

MWCNT-verstärkte keramische SiCN-Fasern verfahrenstechnisch herstellbar sind und wie sich die Zugabe der MWCNT auf den Prozess insgesamt auswirkt.

Für die Herstellung geeigneter Spinnmassen müssen die MWCNT gleichmäßig in die ABSE-Matrix eingebracht werden. Prinzipiell führen Dispergiermethoden, die mit Lösungen und niedrigen Viskositäten arbeiten, zu einer besseren Verteilung der MWCNT in der Matrix, als Methoden, die in einer hochviskosen Precursorschmelze durch Scherkräfte die MWCNT dispergieren. Als besonders geeignet, um eine gleichmäßige Verteilung der MWCNT im ABSE zu erreichen, erwies sich eine Kombination von drei Schritten. Im ersten Schritt werden die MWCNT mit Toluol in einer Planetenkugelmühle auf eine mittlere Länge von etwa 10 μm gekürzt und große Agglomerate zerschlagen. Im zweiten Schritt werden die so vorbehandelten MWCNT in einer ABSE-Toluol-Lösung im Ultraschallbad weiter dispergiert. Schließlich wird unter ständigem Rühren das Toluol mittels Destillation aus der Mischung entzogen, so dass ein festes ABSE-MWCNT-Compound zurückbleibt. In den so hergestellten Spinnmassen sind Restagglomerate von 2-5 μm Durchmesser vorzufinden, die jedoch gleichmäßig in der ABSE-Matrix verteilt sind. Durch die Zugabe von Dispergator können diese Restagglomerate völlig aufgelöst werden.

Die Morphologie der Grünfasern hängt stark vom Grad der Dispergierung ab. Sind in der Spinnmasse noch Agglomerate vorhanden, so sind diese auch nach dem Spinnprozess in den Grünfasern zu finden und führen dort zu Unregelmäßigkeiten im Faserdurchmesser und der Faseroberfläche. Bei Spinnmassen ohne Restagglomerate besitzen die Grünfasern eine glatte Oberfläche und einen konstanten Durchmesser. Innerhalb der Faser sind die MWCNT axial zur Faserrichtung ausgerichtet.

Während der Dispergator einen positiven Einfluss auf die Homogenität der Dispergierung und damit auf die Morphologie der Grünfasern ausübt, werden durch ihn jedoch die Wechselwirkungskräfte zwischen Matrix und MWCNT herabgesetzt. Dies äußert sich im rheologischen Verhalten der Schmelzen unterschiedlicher Spinnmassen. So werden bereits durch die Zugabe von 1 Gew.% MWCNT, wie erhofft, sowohl die Viskosität als auch die elastischen Anteile der Schmelze im Vergleich zum Ausgangs-ABSE deutlich erhöht. Dieser Effekt ist bei Zugabe des Dispergators jedoch weniger stark ausgeprägt. Des Weiteren bleibt das newtonsche Fließverhalten des Ausgangsprecursors bestehen. Bei den Spinnmassen mit reinen MWCNT bildet sich da-

gegen ein nichtnewtonsches Fließverhalten aus, durch das die Stabilität des Schmelzspinnprozesses erhöht wird.

Damit sind Spinnmassen sowohl mit als auch ohne Zugabe von Dispergator über den Schmelzspinnprozess verspinnbar, jedoch müssen für die Spinnmassen mit Dispergator deutlich niedrigere Prozesstemperaturen gewählt werden.

Eine weitere Modifikation in den Prozessparametern muss bei der Einstellung der Elektronenstrahldosis vorgenommen werden. Zwar üben weder die MWCNT noch der Dispergator einen negativen Einfluss auf die Härtungsergebnisse aus, aber das wesentlich geringere mittlere Molekulargewicht der hier verwendeten ABSE-Matrix im Vergleich zu katalytisch nachkondensiertem ABSE muss bei der Wahl der Elektronenstrahldosis berücksichtigt werden. Für vergleichbare Härtungsergebnisse werden infolge des geringen Molekulargewichts etwa drei- bis vierfach höhere Dosen (das entspricht 600-800 kGy) benötigt.

Die Pyrolyse unter Stickstoffatmosphäre kann wie gewohnt durchgeführt werden. Während dieser Temperaturbehandlung wandelt sich die gehärtete ABSE-Matrix in eine SiCN-Keramik um und schrumpft auf die MWCNT auf, so dass eine starke Anbindung der MWCNT an die SiCN-Keramik ausgebildet wird. In REM-Aufnahmen konnten keine Risse, die als mechanische Schwachstellen wirken würden, nachgewiesen werden. Es ließen sich sogar Pullout-Effekte auf Grund des Teleskopeffekts der MWCNT in den Bruchflächen beobachten, so dass Rissenergie zwischen den einzelnen Graphitlagen aufgezehrt werden sollte.

Die verwendeten MWCNT selbst überstehen ohne optisch feststellbare Schädigungen jeden Prozessschritt von der Aufmahlung bis hin zur Pyrolyse, was die Voraussetzung für eine mechanische Verstärkungswirkung in der keramischen SiCN-Faser darstellt.

4.2 Eigenschaften der MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern

Durch den Einsatz von MWCNT kann wie erhofft der ABSE-Ausgangsprecursor in seinen rheologischen Eigenschaften so verändert werden, dass sich ein stabiler Schmelzspinnprozess einstellt, bei dem Grünfasern entstehen, die zu keramischen SiCN-Fasern weiterverarbeitet werden können. Aber nicht nur auf die Eigenschaften

der Polymerschmelze können die MWCNT gezielt Einfluss nehmen, sondern auch auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Endprodukts, der keramischen SiCN-Faser. Dies wird in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben.

4.2.1 Zugfestigkeit

Durch die Zugabe der MWCNT in den ABSE-Precursor entstehen quasi carbonfaser-verstärkte keramische SiCN-Fasern. Die MWCNT können daher auf der einen Seite als verstärkendes Element wirken. Auf der anderen Seite jedoch verursachen die Restagglomerate in den Fasern, die ohne Dispergator hergestellt werden, eine sehr unregelmäßige Faserform. Die Schwankungen im Faserdurchmesser verhindern dabei eine gleichmäßige Verteilung der Spannungen, und die vorhandenen Unebenheiten in der Oberfläche können als Bruch auslösende Fehler wirken. Außerdem sind in diesen Agglomeraten die MWCNT nicht in axialer Faserrichtung angeordnet, so dass die MWCNT die aufgetragenen Zugspannungen nicht optimal aufnehmen können. In REM-Aufnahmen wurden zwar Pullouts der MWCNT festgestellt, doch muss nun geklärt werden, ob die so eingebrachten MWCNT insgesamt geeignet sind die Zugfestigkeit der SiCN-Matrix zu erhöhen.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass für die hier durchgeführten ersten Versuchen aus Kostengründen MWCNT verwendet wurden, die aus einem CVD-Prozess hervorgegangen sind. Diese MWCNT weisen eine im Vergleich mit MWCNT, die über Laserablation oder im Lichtbogen hergestellt werden, relativ hohe Fehlerdichte und Verunreinigungen auf. Daher stellt sich die Frage, ob bereits die geringe Qualität der hier verwendeten MWCNT einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Faser hat.

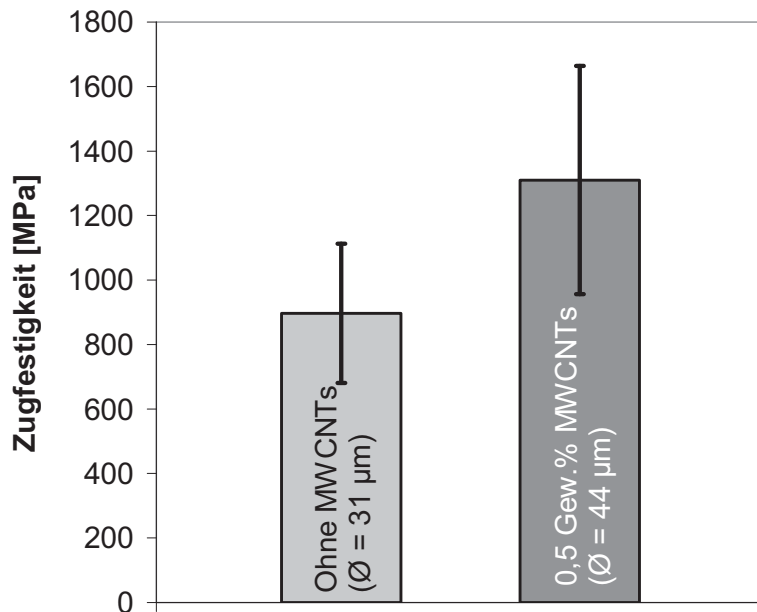


Abb. 46: Zugfestigkeit keramischer SiCN-Fasern mit und ohne MWCNT (hergestellt ohne Zugabe von Dispergator in der Spinnmasse).

Trotz der geringen MWCNT-Qualität und der noch vorhandenen Restagglomerate in den keramischen SiCN-Fasern weisen jedoch die ersten Festigkeitsuntersuchungen an jeweils ca. 20 Fasern (Abbildung 46) darauf hin, dass die Beimengung der MWCNT einen festigkeitssteigernden Einfluss auf die keramischen SiCN-Fasern ausübt. Die Zugfestigkeit bei der untersuchten Fasercharge mit 0,5 Gew.% MWCNT liegt mit einem mittleren Wert von nahezu 1,4 GPa im Vergleich zu der Charge ohne MWCNT-Verstärkung (ca. 0,9 GPa) um ca. 50 % höher. Damit wirken die MWCNT in der keramischen Faser eher als Verstärkungskomponente und weniger als Bruch auslösender Fehler.

4.2.2 Kriechverhalten

Die Zugfestigkeit beschreibt eine Eigenschaft der Faser bei einer kurzfristigen Belastung. Für den Einsatz der keramischen SiCN-Fasern ist jedoch auch das Kriechverhalten, d.h. die Änderung der mechanischen Eigenschaften bei einer bestimmten Temperatur und dauerhafter Belastung von großem Interesse. Daher wurde die Kriechneigung anhand der Bestimmung des BSR-Faktors m_{BSR} nach Morscher und Di Carlo [153] charakterisiert. Nach Perchenek et al. [32] sollte dabei der BSR-

Parameter bei der gewünschten Einsatztemperatur den Wert $m_{BSR} = 0,4$ nicht unterschreiten. Um eine Einordnung der gewonnenen Ergebnisse vornehmen zu können, wurden zum Vergleich BSR-Tests an den wichtigsten kommerziell erhältlichen keramischen Fasern durchgeführt. In der ersten Versuchsanordnung (Abbildung 47) fanden die Auslagerungen der verknoteten Fasern in Stickstoffatmosphäre statt, um die Kriechneigung ohne den Einfluss von Sauerstoff auf die Morphologie der Fasern zu untersuchen.

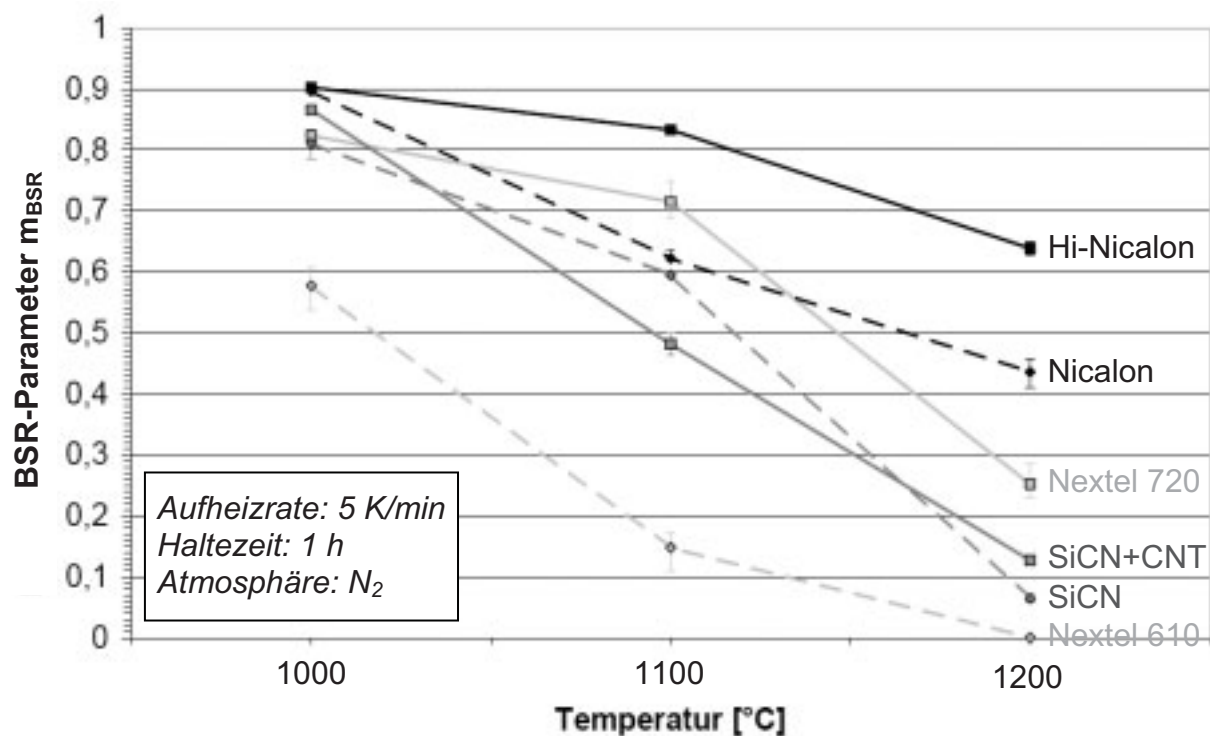


Abb. 47: BSR-Parameter m_{BSR} (aus Gleichung 14) als Maß für die Kriechneigung von kommerziell erhältlichen keramischen Fasern im Vergleich zu SiCN-Fasern (mit und ohne Zugabe von MWCNT).

Mit zunehmender Auslagerungstemperatur sinkt der BSR-Parameter m_{BSR} aller geprüften Fasertypen deutlich ab, d.h. die Kriechneigung nimmt zu. Während bei 1000 °C Nextel® 610 als einzige Faser einen ausgeprägten Spannungsabbau erkennen lässt, setzt bei den anderen Fasertypen erst während einer Auslagerung bei 1200 °C deutliches Kriechen ein.

Die höchste Kriechresistenz weisen die nichtoxidischen SiC-Fasern auf. Selbst bei 1200 °C ist der BSR-Parameter m_{BSR} für die Hi-Nicalon® Faser nur auf 0,7 und für

die Nicalon® Faser auf 0,5 abgesunken. Die mit Hi-Nicalon® verglichene höhere Kriechneigung der Nicalon® Faser liegt in ihrer Mikrostruktur begründet. Auf Grund ihres relativ hohen Sauerstoffgehalts von bis zu 20 Gew.% [161] besteht das Gefüge aus einer amorphen SiOC-Phase, nanokristallinem β -SiC und freiem Kohlenstoff [162]. Dabei verbindet die SiOC-Phase als Korngrenzenphase die SiC-Kristalle (< 2 nm) und die Cluster aus freiem Kohlenstoff (< 1 nm) miteinander [163]. Bei Temperaturen ab 1100 °C zersetzt sich zum einen die amorphe SiOC-Phase in CO und eine SiO₂-Phase, und zum anderen beginnt ein Wachstum der nanokristallinen SiC-Körner [164]. Beides führt zu einem Spannungsabbau, so dass die Faser kriecht. Die Hi-Nicalon® Faser dagegen besitzt weniger als 1 Gew.% Sauerstoff. Ihr Gefüge besteht hauptsächlich aus nanokristallinem SiC und freiem Kohlenstoff. Damit bildet sich zwischen den Korngrenzen kaum die zum Kriechen neigende SiO₂-Glasphase aus. Der Spannungsabbau erfolgt nur durch das Kornwachstum des nanokristallinen Ausgangsgefüges, was im Vergleich zur Nicalon® Faser in einem verbesserten Kriechverhalten resultiert [165]. Da sowohl Nicalon® als auch Hi-Nicalon® bei Temperaturen von bis zu 1300 °C pyrolysiert werden, ist bei den untersuchten Temperaturen die Pyrolyse bereits abgeschlossen.

Die höchste Kriechneigung besitzt die oxidische Faser Nextel® 610. Ihr feines polykristallines Gefüge aus reinem Al₂O₃ ist bei niedrigen Temperaturen zwar für eine hohe Festigkeit verantwortlich, jedoch beginnen die Körner bei höheren Temperaturen zu rekristallisieren. Durch das einsetzende Kornwachstum werden aufgebrachte Spannungen abgebaut [50]. Beim Nextel® Typ 720 sind die Körner des Ausgangsgefüges etwa um den Faktor 5 größer als bei der Nextel® 610 und von einer sekundären Mullit-Phase (55 Vol%) umgeben. Damit sind zwar die Festigkeit und der E-Modul bei RT etwas geringer, aber bei höheren Temperaturen behindert die Mullit-Phase das Kornwachstum der Al₂O₃-Körner. Es finden weniger Umlagerungsreaktionen im Gefüge statt, die die aufgebrachten Spannungen abbauen, wie es bei der Nextel® Faser 610 der Fall ist. Die unterschiedlichen Gefügestrukturen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur zeigen die Abbildungen 48 a)-d).

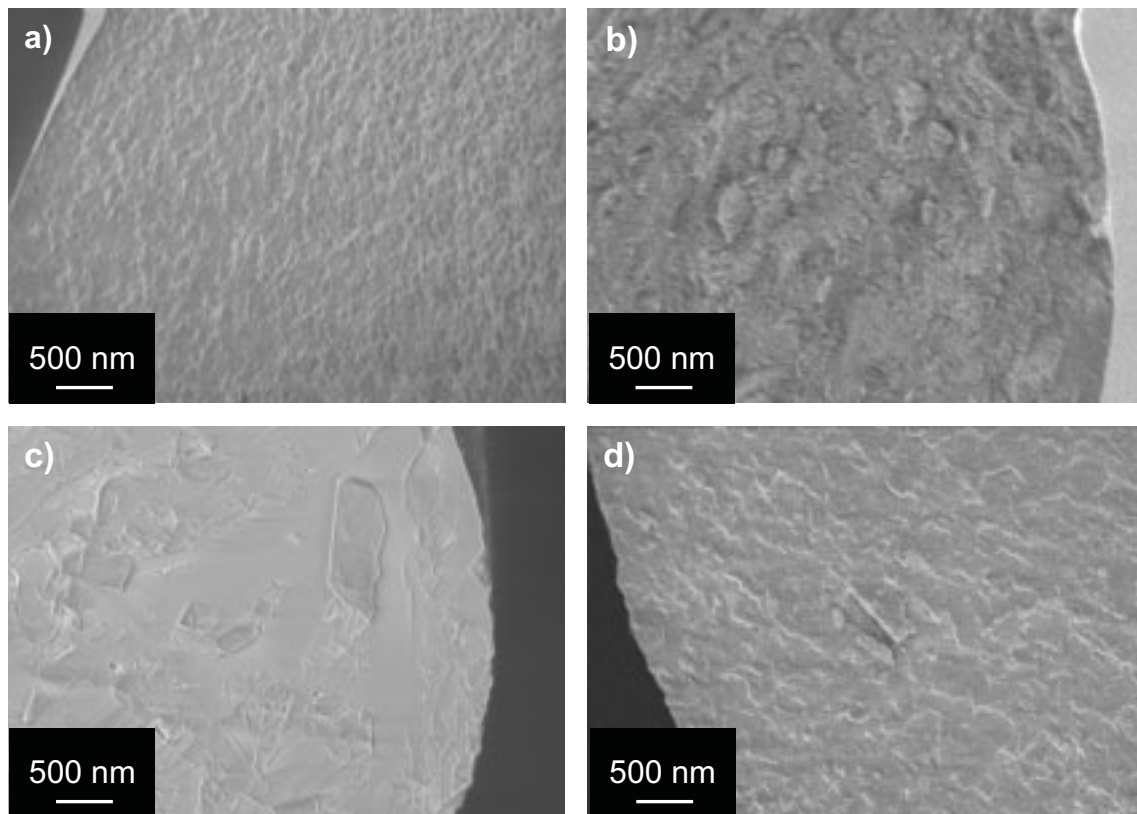


Abb. 48: a) Feinkristallines Ausgangsgefüge der Nextel® 610 Faser
b) Kristallines Ausgangsgefüge der Nextel® 720 Faser
c) deutliches Kornwachstum der Nextel® 610 Faser nach 1 h bei 1400 °C
d) geringes Kornwachstum der Nextel® 720 Faser nach 1 h bei 1400 °C.

Die SiCN-Fasern mit und ohne MWCNT zeigen nach der einstündigen Auslagerung in Stickstoffatmosphäre bei 1000 °C ähnlich hohe m -Werte (ca. 0,8) wie Nextel® 720, Nicalon® und Hi-Nicalon®. Damit ist ihr Kriechverhalten deutlich besser als das der Nextel® 610 Faser. Ab einer Auslagerungstemperatur von 1100 °C liegen die m -Werte beider SiCN-Fasertypen deutlich unter denen der Nicalon®, Hi-Nicalon® und Nextel® 720. Grund hierfür ist die Pyrolysetemperatur der SiCN-Fasern von 1100 °C. Bei höheren Auslagerungstemperaturen beginnt sich das metastabile amorphe Gefüge der SiCN-Keramik umzuordnen, so dass Spannungen abgebaut werden und die Faser zu kriechen beginnt. Mit einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur lässt sich die Kriechbeständigkeit der Faser steigern, und laut Hacker [16] können bei 1300 °C optimale Fasereigenschaften erzielt werden. Die Zugabe von MWCNT hat auf die Kriechbeständigkeit der SiCN-Fasern keinen signifikanten Einfluss. Die mit MWCNT

versetzten SiCN-Fasern zeigen lediglich eine geringfügig höhere Kriechresistenz (Abbildung 47). Dennoch ist es bemerkenswert, dass die SiCN-Fasern trotz Fertigung von Hand im Labormaßstab und damit auch verbunden mit hohen Sauerstoffanteilen im Gefüge und trotz geringerer Pyrolysetemperatur zumindest bei Temperaturen unterhalb von 1100 °C eine annähernd gleiche Kriechbeständigkeit aufweisen wie die kommerziellen Nicalon® und Hi-Nicalon® Fasern. Bei Optimierung des Herstellungs- und Pyrolyseprozesses ist eine höhere Kriechresistenz auch der MWCNT-haltigen SiCN-Fasern zu erwarten.

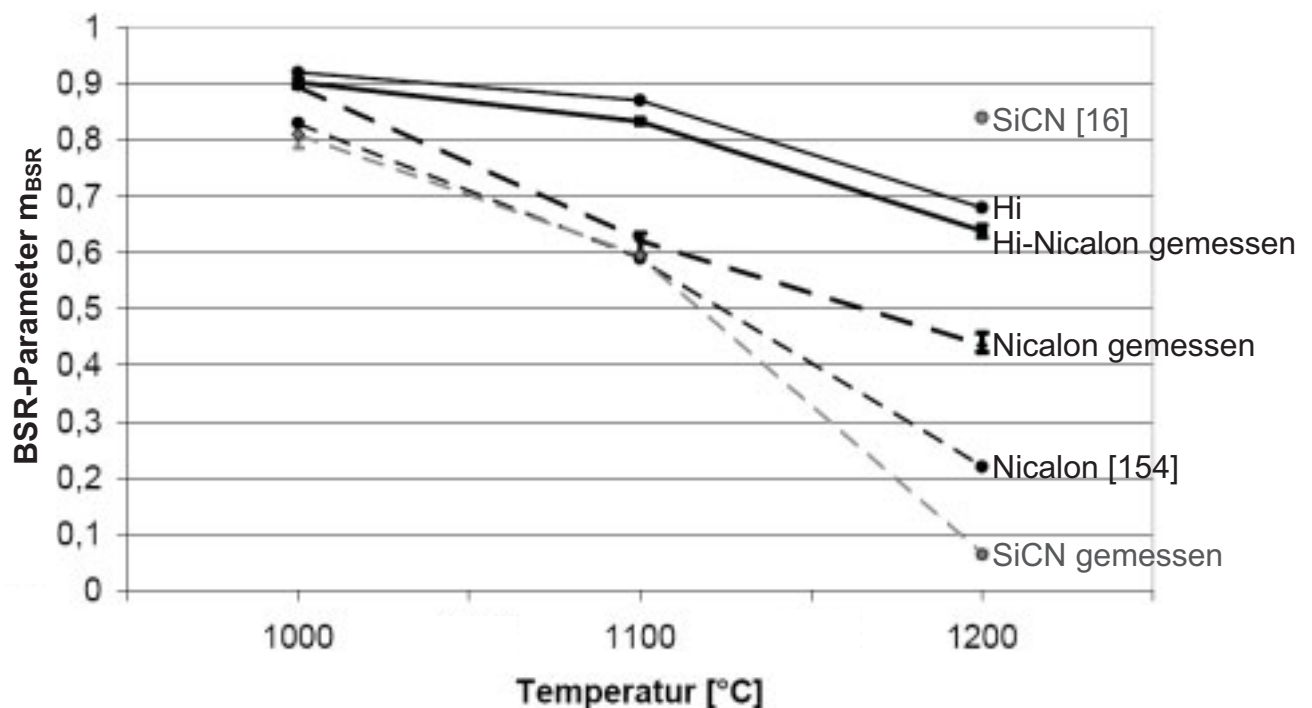


Abb. 49: Vergleich der gemessenen BSR-Werte mit Literaturwerten.

Aus den genannten Gründen liegen die in dieser Arbeit ermittelten BSR-Werte für SiCN-Fasern weit unter denen, die Hacker [16] festgestellt hat. Die BSR-Werte der anderen nichtoxidischen Fasern hingegen werden durch Literaturangaben bestätigt [154,166]. Sowohl die BSR-Werte für Nicalon als auch für Hi-Nicalon Fasern, die unter ähnlichen Versuchsbedingungen (1 h Haltezeit bei $T_{\max}$, Inertgasatmosphäre) gemessen wurden, liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den selbst durchgeführten Messungen (Abbildung 49).

Für den Einsatz der Fasern spielt jedoch vor allem das Verhalten bei hohen Temperaturen in oxidierender Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Daher wurden die

Auslagerungen in einer zweiten Versuchsanordnung in Luft wiederholt (Abbildung 50).

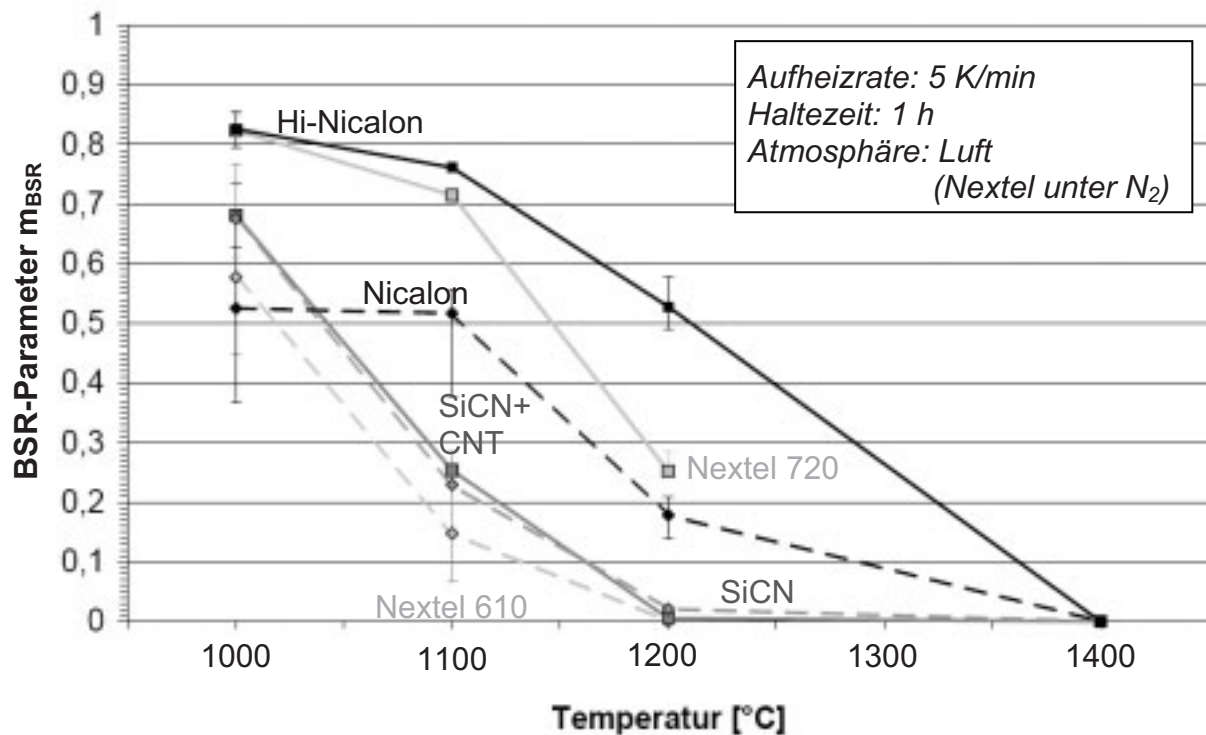


Abb. 50: BSR-Parameter m_{BSR} (aus Gleichung 14) als Maß für die Kriechneigung von kommerziell erhältlichen keramischen Fasern im Vergleich zu SiCN-Fasern (mit und ohne Zugabe von MWCNT).

Nach der Auslagerung an Luft zeigen alle Fasertypen niedrigere m-Werte und damit eine schlechtere Kriechresistenz. Dies war auch gegen alle Erwartungen bei den oxidischen Nextel® Fasern der Fall. Jedoch liegen hier die Gründe für die schlechteren m-Werte nicht in der Auslagerungsatmosphäre, sondern im etwas variierenden Versuchsaufbau. Während der Auslagerung in Stickstoffatmosphäre wurden die Faserschleifen auf Graphitfolie gelagert. Mit dieser Unterlage nahmen die Fasern keinerlei chemische oder mechanische Verbindung auf und konnten problemlos wieder von der Folie entfernt werden. Für die Auslagerung in Luft hingegen wurden als Unterlage Platten aus Al_2O_3 gewählt. Während der Auslagerung sinterten nun die Nextel® Fasern zum Teil an die Unterlage an, was beim Ablösen der Fasern zu Beschädigungen führte. Damit sind die Ergebnisse der oxidischen Fasern nicht repräsentativ.

tiv. Daher wurden stattdessen die Ergebnisse der Auslagerung in N_2 zum Vergleich herangezogen.

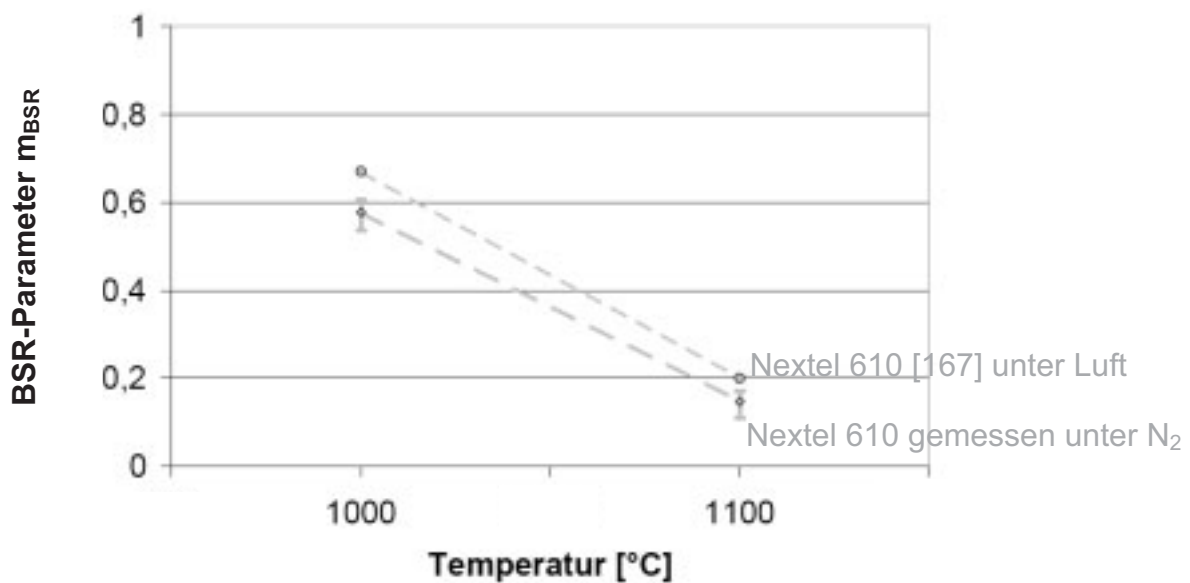


Abb. 51: Vergleich der gemessenen BSR-Werte für Nextel 610 unter N_2 -Atmosphäre mit Literaturwerten nach Auslagerung in Luft.

Die Zulässigkeit dieser Annahme zeigt Abbildung 51. Hier liegen die gemessenen BSR-Parameter für Nextel 610 unter N_2 -Atmosphäre sehr nahe an den Literaturwerten, die in Luftatmosphäre ermittelt wurden [167].

Grund für die niedrigeren m-Werte bei der Auslagerung der nichtoxidischen Fasern in Luft ist die Diffusion von Sauerstoff in die Faser unter Bildung einer Oxidschicht (Abbildungen 52 a)-d)).

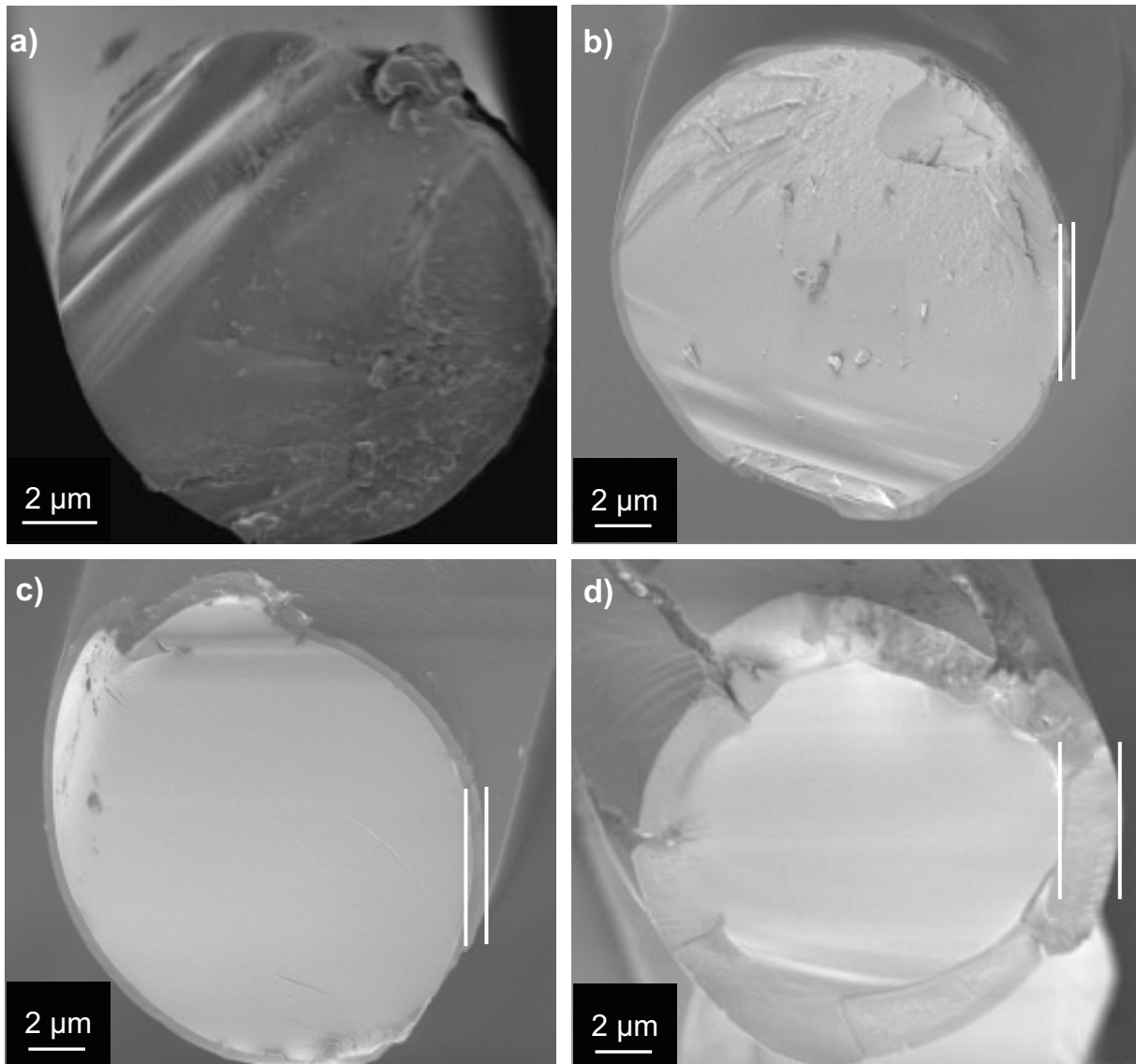


Abb. 52: Aufwachsen der Oxidschicht am Beispiel der Nicalon-Faser nach einer einstündigen Auslagerung an Luft bei a) 1100 °C, b) 1200 °C, c) 1300 °C und d) 1400 °C.

Bereits bei 1100 °C reagiert der Sauerstoff aus der Umgebung mit den SiC und SiCN-Fasern, so dass sich an der Oberfläche eine dichte, festhaftende SiO₂-Schicht bildet, unter der sich eine SiCNO-Zwischenschicht mit unterschiedlicher Konzentration

on an Sauerstoff befindet. Die chemischen Reaktionen hierzu werden im folgenden Kapitel 4.2.3 (Oxidationsverhalten) genauer beschrieben. Durch das Eindringen des Sauerstoffes in das Faserinnere ändert sich auch das amorphe Gefüge der Faser, was mit einem Anstieg der Kriechneigung verbunden ist. Außerdem kann die Oxidschicht, die sich auf der Oberfläche der gekrümmten Faser bildet, nach Faseröffnung wie ein Korsett wirken. D.h. die Oxidschicht verhindert ein Aufspringen der Faser entsprechend der vorhandenen inneren Spannung, so dass bei den oxidierten Fasern kleinere m -Werte gemessen werden als bei den nicht oxidierten Fasern. Auch nach Auslagerung an Luft weist die Hi-Nicalon® Faser den im Vergleich höchsten m -Wert auf (ca. 0,55 bei 1200 °C). Grund hierfür ist wiederum der geringe Sauerstoffanteil der Faser (<1 Gew.%). Sowohl die Nicalon® Fasern als auch die SiCN-Fasern besitzen deutlich höhere Sauerstoffgehalte von 10 bis 21 Gew.%. Durch den enthaltenen Sauerstoff wird das Oxidschichtwachstum beschleunigt und die entstehende dickere Schicht nimmt stärkeren Einfluss auf die m -Werte der Fasern. Nach einer einstündigen Auslagerung bei 1400 °C behalten infolge extensiven Kriechens alle Fasertypen nach Öffnung ihre Schlaufenform bei, d.h. keine der Fasertypen kann bei dieser Temperatur langfristig an Luft eingesetzt werden. Die Diffusion von Sauerstoff in die nichtoxidischen Fasern beeinflusst somit deren Kriechbeständigkeit. Im folgenden Kapitel wird daher auf das Oxidationsverhalten der Fasern detailliert eingegangen.

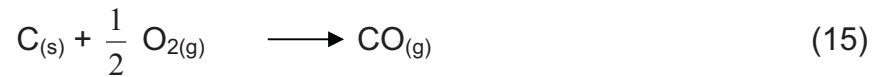
4.2.3 Oxidationsverhalten

Beim Oxidationsverhalten der keramischen SiCN-Fasern interessieren zum einen die Oxidationsmechanismen und zum anderen der Vergleich der Oxidationsbeständigkeit mit den kommerziell wichtigen Vertretern Nicalon® und Hi-Nicalon®. Zudem stellte sich die Frage, inwieweit die Zugabe an MWCNT das Oxidationsverhalten der keramischen SiCN-Fasern beeinflusst.

Das Gefüge der SiCN-Fasern besteht aus freiem Kohlenstoff, der in Nanoclustern vorliegt und in die amorphe SiCN(O)-Struktur eingebettet ist. Damit liegt ein komplexes System vor, in dem die einzelnen Komponenten freier Kohlenstoff, SiC und Si₃N₄ nach unterschiedlichen Oxidationsmechanismen mit dem Luftsauerstoff reagieren.

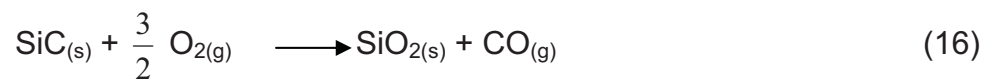
Zu Beginn der Auslagerung in Sauerstoff bei erhöhter Temperatur lassen sich drei Reaktionen aufstellen (Gleichungen 15-17).

1. Der Sauerstoff reagiert mit dem freien Kohlenstoff nach Gleichung 15:

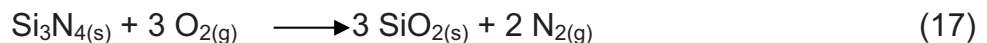


Das entstandene gasförmige CO dampft ab und ist damit für eine Massenabnahme verantwortlich.

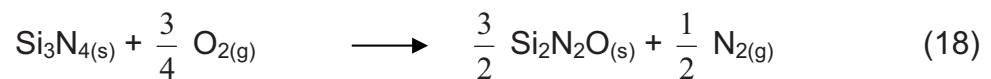
2. Die SiC-Bindungen reagieren zu SiO_2 und CO nach Gleichung 16:



3. Si_3N_4 bildet ebenfalls SiO_2 mit N_2 als Nebenprodukt nach Gleichung 17:



Einige Autoren [168-176] gehen jedoch nicht von einer direkten Umwandlungsreaktion des Si_3N_4 aus, sondern von einem zweistufigen Prozess (Gleichungen 18 und 19) bei dem eine Duplexschicht aus SiO_2 und einer $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Teilschicht entsteht, die weder kristallin noch stöchiometrisch sein muss.



Bei Si_3N_4 -Keramiken konnte diese $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Schicht, die als zusätzliche Diffusionsbarriere wirkt, nachgewiesen werden. Jedoch fehlen Beweise für das Auftreten einer entsprechenden SiNCO-Teilschicht bei SiCN-Keramiken, was jedoch an einer zu groben Auflösung der bisher verwendeten Messmethoden liegen kann [165,168,170-173]. Stattdessen wurde eine SiNCO-Zwischenschicht, die eine graduelle Zusammensetzung zwischen der Oxidschicht und dem Faserinneren besitzt nachgewiesen (Abbildung 53). Durch die Reaktion des Siliziums mit dem Sauerstoff bildet sich in jedem Fall eine SiO_2 -Schicht, die sich bei Temperaturen $>1400^\circ\text{C}$ in kristallines β -Cristobalit umwandelt. Diese Oxidschichtbildung geht mit einer Massezunahme einher. Die benötigte Aktivierungsenergie zur Öffnung einer Si-N-Bindung ($E_a = 330\text{--}490 \text{ kJ/mol}$) liegt im Vergleich zu Si-C-Bindungen ($E_a = 90\text{--}140 \text{ kJ/mol}$) höher

[168,169]. Daher wirkt sich ein hoher Stickstoffanteil in der Faser positiv auf die Oxidationsbeständigkeit der SiCN-Fasern aus. Insgesamt besitzen damit die SiCN-Fasern eine höhere Oxidationsbeständigkeit als die SiC-Fasern [180].

Ist in der SiCN-Keramik bereits Sauerstoff vorhanden, verringern diese Si-O-Bindungen vor allem die Anzahl der Si-N-Bindungen, so dass auch die Oxidationsbeständigkeit der Faser sinkt. Durch oben genannte Reaktionen (Gleichungen 15-19) oxidiert die Faseroberfläche schnell. Sobald die entstehende SiO₂-Schicht die gesamte Faseroberfläche umgibt, verlangsamt sich die Oxidation, da das Fortschreiten der Oxidationsfront in das Faserinnere nun von der Diffusion des Sauerstoffs durch die SiO₂-Schicht abhängig ist. Die SiO₂-Schichtdicke zeigt nun die für passivierende Schichten typische parabolische Abhängigkeit von der Zeit. Weder Kohlenstoff noch Stickstoff können in dieser Schicht detektiert werden [177-179]. Abbildung 53 zeigt den schematischen Aufbau der Oxidschicht einer SiCN(O)-Faser und die qualitative Konzentration der einzelnen Elemente in der Schicht.

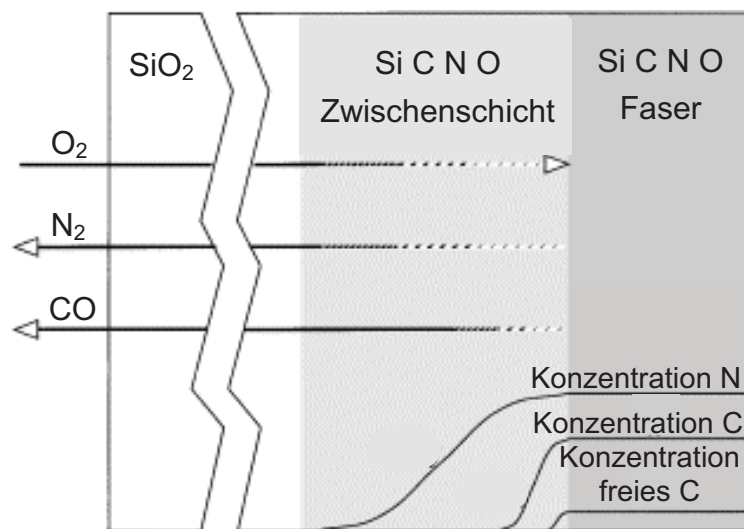


Abb. 53: Schematische Beschreibung der Oxidation von keramischen SiCN(O)-Fasern:

- Richtung des Transfers der Reaktionsprodukte
- Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente innerhalb der Oxidschicht und dem graduellen Übergang zum Faserinneren [180].

Ab einer bestimmten SiO₂-Schichtdicke bilden sich Poren in der ansonsten dichten Oxidschicht. Diese Poren entstehen laut Chollon [165] an der Grenzfläche von

Schicht und Faser durch einen wachsenden Gasdruck der Abspaltprodukte (hauptsächlich verursacht durch CO). Dieser Druck steigt so weit an, dass es nicht nur zur Porenbildung, sondern auch zu Rissen in der Oxidschicht und zum Ablösen vom Faserkern kommen kann. Da diese Porenbildung erst ab einer bestimmten Oxidschichtdicke (ca. 1 μm) einsetzt, wurde sie mittels REM-Aufnahmen von Hacker [16] bestätigt, während in den dünneren SiO_2 -Schichten, die am ICF Denkendorf untersucht wurden, keine Poren vorhanden waren [16]. Des Weiteren können Risse durch die unterschiedliche Dichte von SiCN und SiO_2 entstehen, da die Umwandlung des amorphen Fasergefüges in SiO_2 mit einer Volumenzunahme verbunden ist. Kann die Schicht die dadurch entstehenden Spannungen nicht mehr ausgleichen, kommt es zum Ablösen von Schicht und Faserkern. Dadurch wirkt die SiO_2 -Schicht nicht mehr passivierend und die Oxidationsrate wächst wieder stark an. Begünstigt wird dies durch eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur. Ebenfalls kommt es ab einer bestimmten Oxidschichtdicke während der Abkühlung von Auslagerungs- auf Raumtemperatur zu Abplatzungen der Schicht vom Faserkern. Dies resultiert zum einen aus den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von SiO_2 und amorphem SiCN und zum anderen aus der thermodynamischen Umwandlung von β - in α -Cristobalit, die mit einer Dichteänderung einhergeht.

Neben den Oxidationsmechanismen ist auch der Vergleich der Oxidationsstabilität der MWCNT-verstärkten SiCN -Fasern mit den Nicalon® und Hi-Nicalon® Fasern sehr wichtig. Charakterisiert werden kann das Oxidationsverhalten durch die parabolische Oxidationskonstante K_p (Gleichung 20).

$$d^2 = K_p t \quad (20)$$

Je größer der Wert von K_p , desto schneller schreitet die Oxidation voran (Abbildung 54).

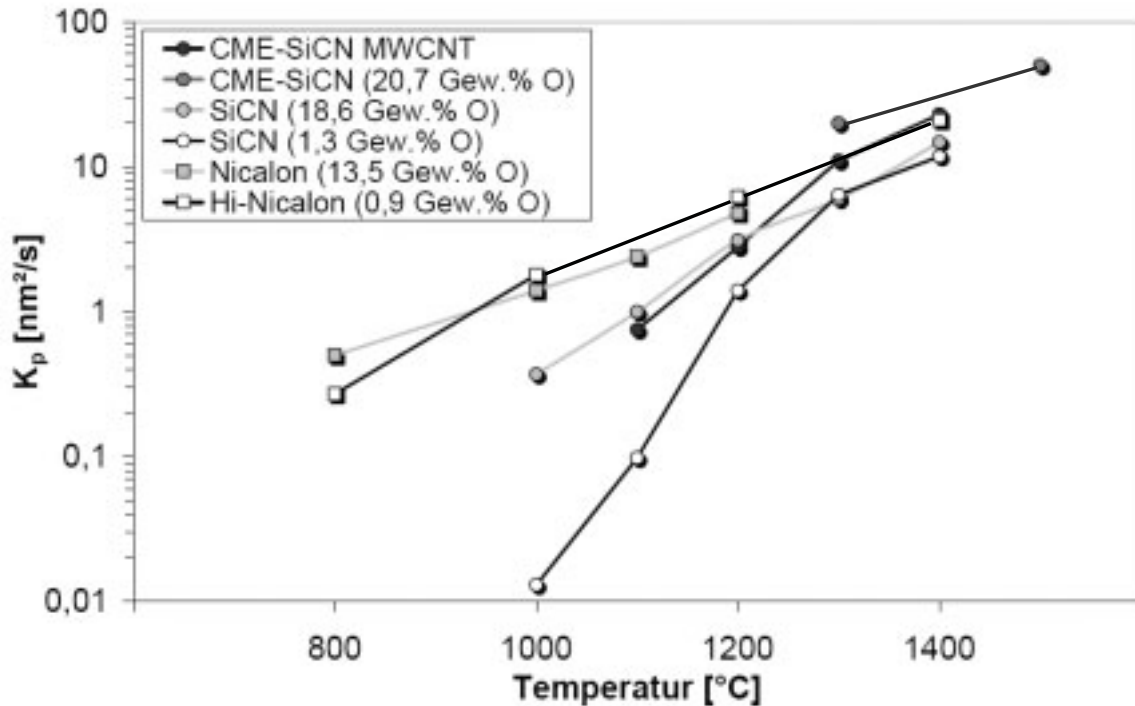


Abb. 54: Vergleich der parabolischen Oxidationskonstanten für die MWCNT-verstärkten SiCN-Fasern mit denen anderer polymerabgeleiteter Keramikfasern [16].

Offensichtlich ist, dass für alle aufgeführten Fasern die Oxidationsgeschwindigkeit mit steigender Auslagerungstemperatur zunimmt. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit der wachstumsbestimmenden Diffusionsprozesse der Schicht nach einer Arrhenius-Funktion zurückzuführen. Ebenfalls hängt die Oxidationsneigung von den Elementen ab, aus denen die Keramik besteht, da beispielsweise SiC-Bindungen eine geringere Bindungsenergie als SiN-Bindungen besitzen. Daher zeigt die aufgeführte SiCN-Faser mit 1,3 Gew.% Sauerstoff die geringsten K_p -Werte, vor allem bei Temperaturen bis 1200 °C. Für die am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe (CME) der Universität Bayreuth hergestellten SiCN-Fasern bedeutet dies, dass die Oxidationsbeständigkeit durch eine Reduzierung des Sauerstoffgehalts, der noch zum Teil bis zu 21 Gew.% beträgt, deutlich verbessert werden kann. Aber selbst mit solch hohen Sauerstoffgehalten liegen die K_p -Werte in der gleichen Größenordnung wie für die anderen vorgestellten keramischen Fasern (bei 1400 °C ca. 10 nm²/s). Dies gilt auch für die MWCNT-verstärkten SiCN-Fasern. Damit verringern die MWCNT die Oxidationsbeständigkeit der keramischen Fasern nicht. Diese Schlussfolgerung kann auch

durch REM-Aufnahmen 55 a)-e) von oxidierten MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern bestätigt werden. Abgebildet sind die Querbruchflächen.

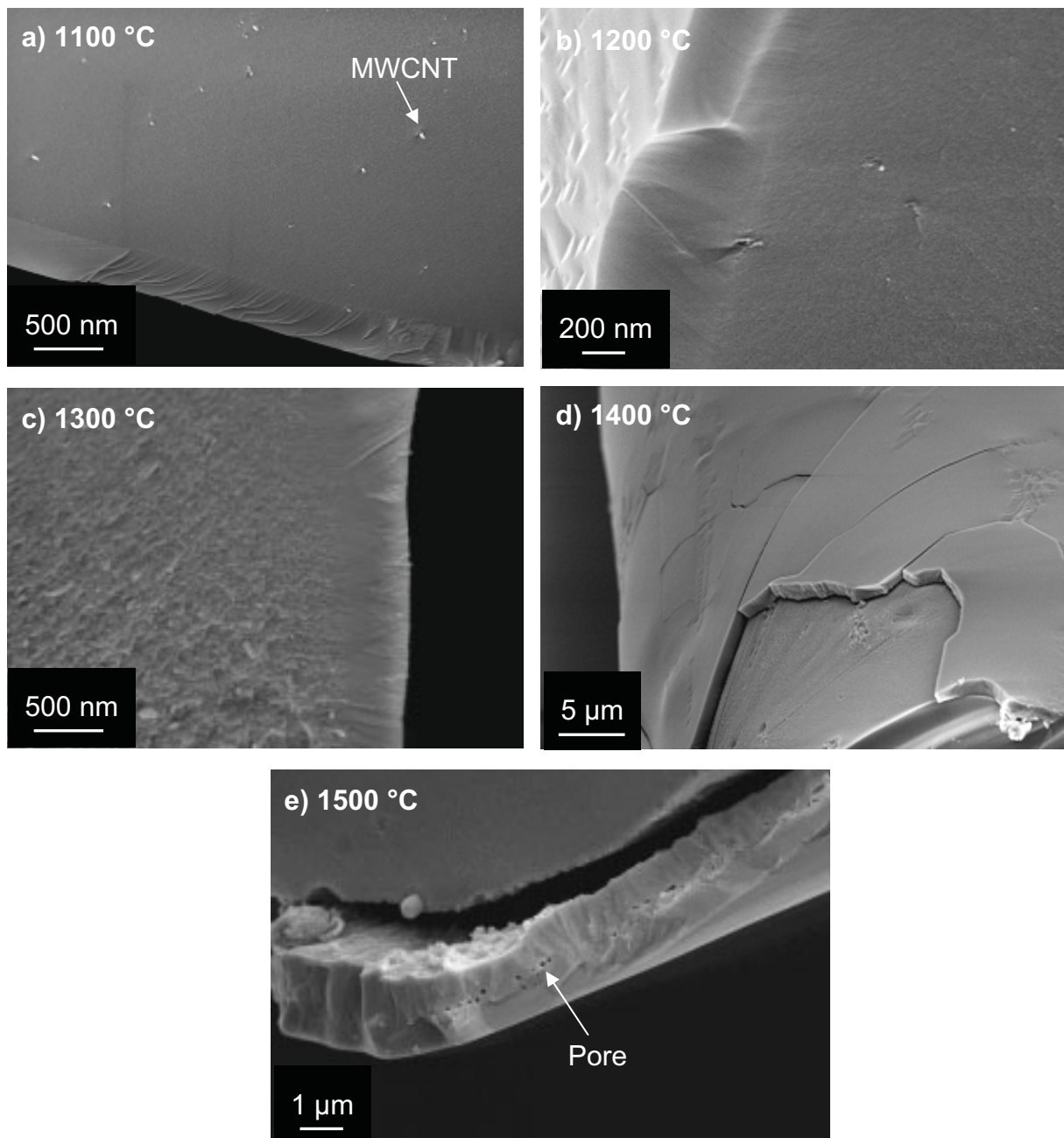


Abb. 55: Aufwachsen der Oxidschicht bei MWCNT- verstärkten keramischen SiCN-Fasern nach einer 12-stündigen Auslagerung an Luft bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 55a) zeigt eine MWCNT-verstärkte SiCN-Faser, die nach einer 12-stündigen Auslagerung an Luft bei einer Temperatur von 1100 °C eine dünne, dichte

und festhaftende Oxidschicht aufweist. Bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1300 °C bleibt die SiO₂-Schicht auch während der Abkühlung auf RT fest mit dem Faserkern verbunden. Erst ab einer Temperatur von 1400 °C (Abbildung 55d)) sind die Spannungen, die beim Abkühlen auf RT durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxidschicht und Faserkern entstehen, so groß, dass es zu Rissen und Abplatzungen der SiO₂-Schicht kommt. Dass diese Abplatzungen erst durch die Abkühlung entstehen und nicht schon während der Auslagerung auftraten, ist daran zu erkennen, dass der freiliegende Faserkern keine Spuren von Oxidation, d.h. keine neue SiO₂-Schicht aufweist. Ab einer Auslagerungstemperatur >1400 ° beginnt zudem die SiO₂-Schicht zu kristallisieren (= Cristobalit). Diese Kristallinität ist gut an den Bruchlinien in der Abbildung 55e) zu erkennen. Die Poren, die sich bei etwa 1 µm Schichtdicke in der SiO₂-Schicht bilden, sind ebenfalls deutlich zu sehen. Die MWCNT im Faserinneren oxidieren nicht. Besonders interessant ist das Verhalten der MWCNT, wenn sie die wachsende SiO₂-Schicht erreicht (Abbildung 56).

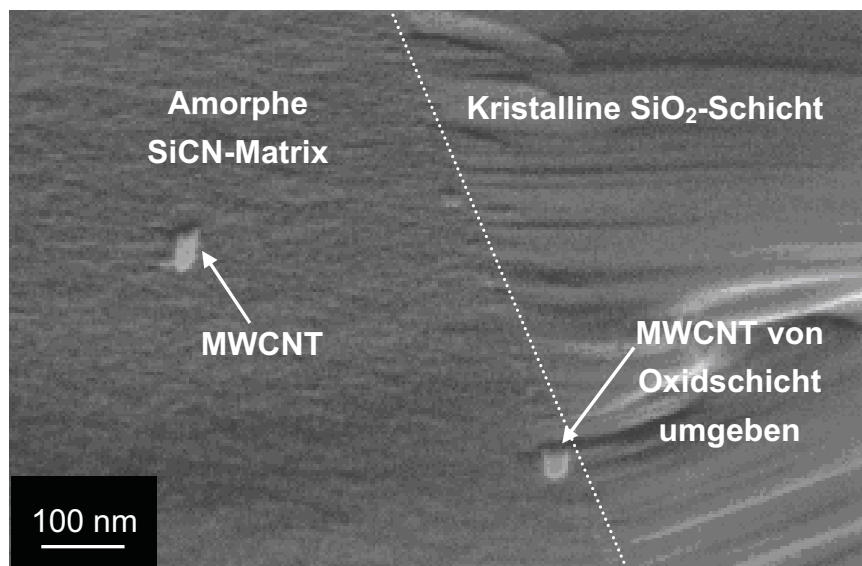


Abb. 56: REM-Aufnahme von MWCNT in der Zone zwischen Oxidschicht und Faserkern (12-stündige Auslagerung in Luft bei 1500 °C).

Die MWCNT sind in der amorphen SiCN-Matrix, die auch Sauerstoff von bis zu 21 Gew.% enthält, sehr gut vor Oxidation geschützt. Selbst das MWCNT, welches gerade von der Oxidschicht erreicht wird, scheint unversehrt. Auch in Abbildung 57

zeichnen sich an der Faseroberfläche weiterhin MWCNT-Agglomerate in der Oxidschicht ab. An den Stellen, an denen sich die Oxidschicht vom Faserkern gelöst hat, ragen unversehrte MWCNT heraus.

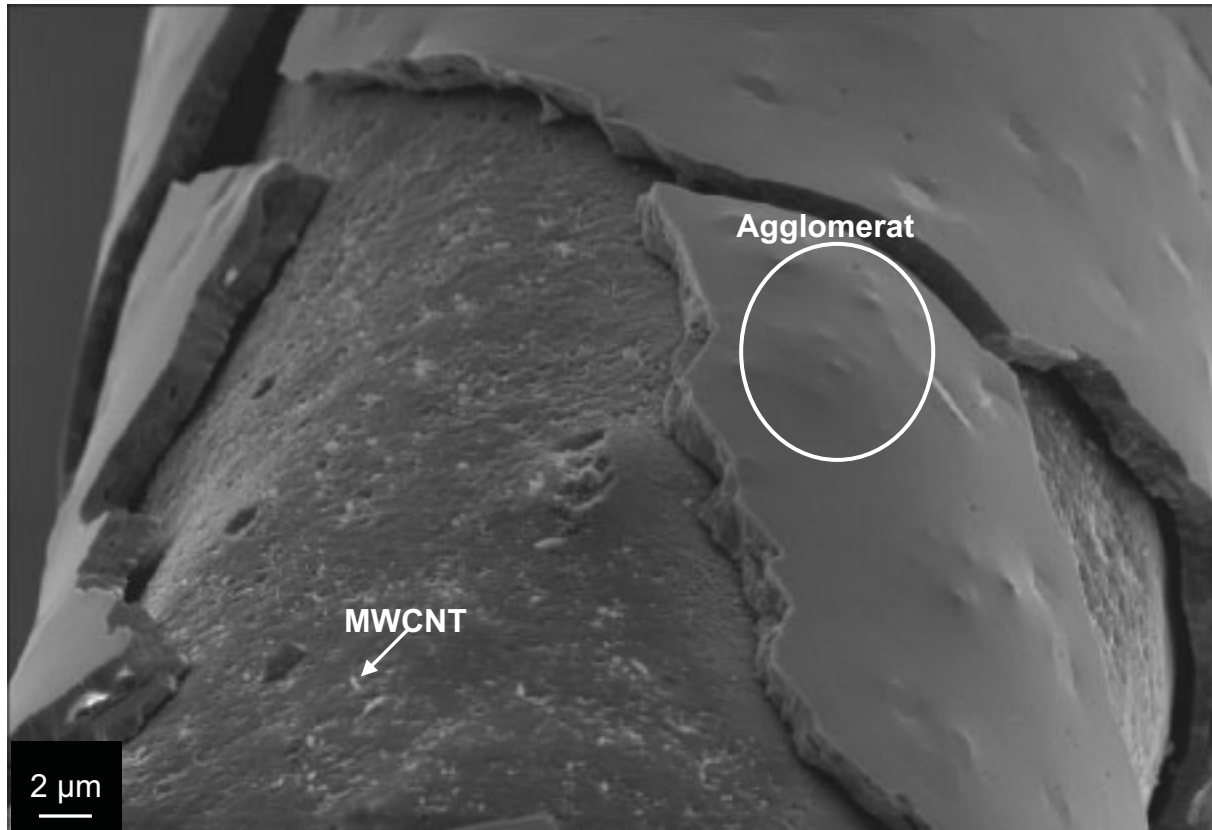


Abb. 57: REM-Aufnahme von MWCNT in der Zone zwischen Oxidschicht und Faserkern (12-stündige Auslagerung in Luft bei 1500 °C).

Eine aktive Oxidation von MWCNT, die zu Löchern oder Poren in der SiCN-Matrix oder SiO₂-Schicht führen würde, wurde nicht beobachtet. Begründet werden kann die Oxidationsstabilität der MWCNT durch ihren geordneten atomaren Aufbau im Graphitgitter. In einer Graphitebene, die die Oberfläche des MWCNT bildet, beträgt die Bindungsenergie der C-C-Bindungen 610 kJ/mol [182]. Damit sind bevorzugt die schwächeren SiC- und SiN-Bindungen vom oxidierenden Angriff betroffen und die MWCNT vor Oxidation geschützt.

Einen weiteren Aspekt im Oxidationsverhalten der MWCNT stellt die Temperaturbehandlung während der Pyrolyse dar. In Abbildung 58 sind daher die TG-Kurven von unbehandeltem Ruß und MWCNT sowie entsprechender Vergleichsproben, die zu-

vor in Stickstoffatmosphäre thermisch ausgelagert wurden, dargestellt, um Rückschlüsse auf die jeweilige Oxidationsanfälligkeit ziehen zu können.

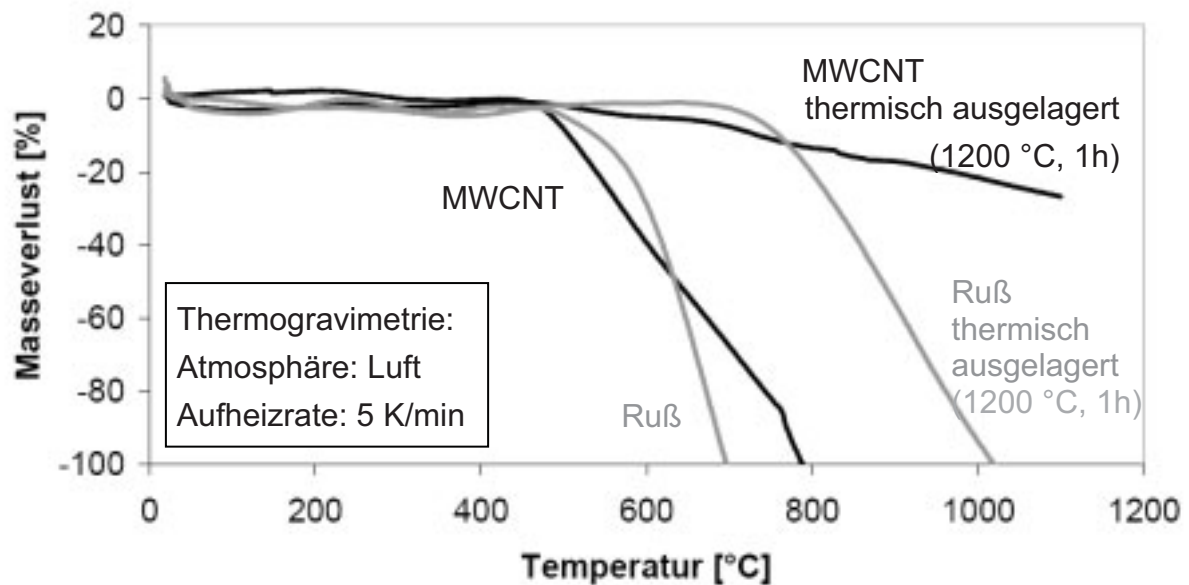


Abb. 58: Vergleich des Masseverlustes von Ruß und MWCNT während der Pyrolyse in Luft, mit zuvor in Stickstoffatmosphäre bei 1200 °C für 1 h thermisch ausgelagerten Vergleichsproben.

Dabei ist festzustellen, dass sowohl Ruß als auch MWCNT, die zuvor in inerter Atmosphäre eine einstündige Temperaturlagerung bei 1200 °C erfahren haben, erst bei deutlich höheren Temperaturen an Luft zur Oxidation neigen. Als Erklärung können strukturelle Veränderungen vor allem bei den MWCNT während der Temperaturbehandlung dienen. Bei hohen Temperaturen erfolgt eine Umlagerung der Kohlenstoffatome in den energetisch günstigsten Zustand d.h. in die ideale aufgerollte Graphitgitterstruktur. Damit werden Fehler im Aufbau der MWCNT ausgeheilt, so dass sich die Eigenschaften der MWCNT verbessern [183].

4.2.4 Resümee der Eigenschaften MWCNT-verstärkter keramischer SiCN-Fasern

Bei der Pyrolyse hinterlässt der Dispergator fast keine Rückstände, so dass er die chemischen und mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Faser nicht beeinflusst. Einzig die Anwesenheit der MWCNT, deren Menge, Verteilung und Ausrichtung wirken sich auf die Fasereigenschaften aus. Insgesamt wirken die MWCNT

nicht als Schwachstelle in der keramischen Matrix, sondern als Verstärkungskomponente. Bereits bei nicht-homogener Verteilung von < 1 Gew.% MWCNT in Form von Agglomeraten und dem damit verbundenen ungleichmäßigen Faserquerschnitt wird die Zugfestigkeit um etwa 50% erhöht. Als Grund ist der Teleskopeffekt der MWCNT zu nennen, d.h. die Rissenergieaufzehrung durch das Aneinandergleiten der einzelnen Graphitlagen innerhalb des MWCNT. Das Aufbringen einer Schlichte zur Einstellung der Grenzfläche MWCNT/SiCN-Matrix ist daher nicht notwendig. Für die Herstellung der MWCNT-verstärkten keramischen SiCN-Fasern können die preisgünstigen, über den CVD-Prozess hergestellten MWCNT verwendet werden. Diese besitzen zwar eine grundsätzlich höhere Fehlerdichte, so dass sie im Vergleich zu MWCNT, die über Laserablation oder im Lichtbogen hergestellt wurden, niedrigere Festigkeitswerte aufweisen. Jedoch werden bei der Temperaturbehandlung während der Faserpyrolyse durch strukturelle Umordnungen diese Fehler ausgeheilt. Die MWCNT gewinnen an Qualität. Es ließ sich somit kein negativer Einfluss der MWCNT auf die Oxidationsbeständigkeit der keramischen SiCN-Faser feststellen. Die MWCNT sind sowohl in der SiCN-Matrix, als auch in der wachsenden SiO_2 -Schicht vor der eigenen Oxidation geschützt.

Für die Kriechbeständigkeit spielt die Zugabe von MWCNT keine entscheidende Rolle. Allerdings kann durch eine Optimierung der keramischen SiCN-Matrix, was durch eine Reduzierung des Sauerstoffanteils und durch eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1300°C erreicht werden kann, sowohl die Oxidations- als auch die Kriechbeständigkeit und die Zugfestigkeit weiter verbessert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Seit etwa 10 Jahren wird am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth an der Herstellung von keramischen SiCN-Fasern über die Precursorroute geforscht. Für diesen Zweck wurde eigens das Polycarbosilazan ABSE entwickelt, das im Technikumsmaßstab von 4 kg synthetisiert wird und sich nach einem thermischen und katalytischen Kondensationsschritt zum Verspinnen aus der Schmelze eignet. Die so erhaltenen thermoplastischen Grünfasern lassen sich nach einer Härtung mittels Elektronenbestrahlung durch eine Pyrolyse unter Schutzgas in keramische SiCN-Fasern überführen. Obgleich auf diese Weise bereits Fasern im Labormaßstab herstellbar sind, wird nach Alternativmethoden gesucht, dieses sehr sensibel auf die verwendeten Materialien und Verfahrensparameter reagierende Verfahren zu verbessern, um eine Produktion im technischen bzw. industriellen Maßstab zu ermöglichen.

Das wichtigste Ziel dieser Arbeit war es, durch die Einbringung von MWCNT in den ABSE-Precursor dessen Rheologie für den Spinnprozess zu optimieren. Auf diese Weise soll eine kostengünstige und reproduzierbare Spinnmassenaufbereitung in großen Mengen gewährleistet werden, was durch die bisherigen Methoden der katalytischen und thermischen Nachkondensation nicht zu verwirklichen war. Daher lag der Schwerpunkt der Arbeit auf der Verfahrensseite und der Klärung der Fragen, ob es technisch möglich ist, MWCNT homogen in den Precursor einzubringen, und wie sich die Anwesenheit der MWCNT auf die weiteren Verarbeitungsschritte Spinnen, Härten und Pyrolyse auswirkt.

Im Laufe der Untersuchungen konnte geklärt werden, dass auf Grund der hohen Affinität des Polycarbosilazans zu Kohlenstoff und der hohen spezifischen Oberfläche der MWCNT bereits die Zugabe von 1 Gew.% MWCNT ausreicht, um die Rheologie der Spinnmasse wie gewünscht einzustellen, d.h. eine Erhöhung der Viskosität und der elastischen Anteile mit nichtnewtonschem Verhalten der Schmelze zu erzielen. Es zeigte sich ebenfalls, dass durch rein mechanische Dispergiermethoden keine Vereinzelung der MWCNT, die in Agglomeraten vorliegen, möglich ist. Diese kann erst durch Zugabe von Dispergatoren erreicht werden, wobei diese chemischen Zusätze die Oberfläche der MWCNT verändern und deren Einfluss auf die Rheologie der Spinnmassen reduzieren. Dennoch können nach entsprechender Einstellung der

Spinnparameter Spinnmassen mit und ohne Dispergator versponnen werden, wobei der Grad der Dispergierung über die Gleichmäßigkeit der Grünfasern entscheidet. Je homogener die MWCNT im ABSE Precursor verteilt sind, desto gleichmäßiger ist die Form der Grünfasern. Auf die Härtung der Grünfasern durch Elektronenbestrahlung nehmen die MWCNT keinen negativen Einfluss. Da das verwendete ABSE jedoch ein um den Faktor fünf geringeres mittleres Molekulargewicht besitzt als katalytisch nachkondensierte Chargen, wird zur vollständigen Härtung der Fasern die dreifache Strahlungs-dosis benötigt. Trotz des unterschiedlichen Schrumpfungsverhaltens von Matrix und MWCNT während der Pyrolyse können die gehärteten Grünfasern in keramische SiCN-Fasern überführt werden. Die Polycarbosilazanmatrix schrumpft auf die MWCNT auf, so dass weder Risse noch Fehler in der Grenzfläche zwischen MWCNT und SiCN-Keramikmatrix entstehen. Während der Pyrolyse können zudem die über den preisgünstigen CVD-Prozess hergestellten und qualitativ minderwertigen MWCNT ihre Fehler in der Graphitgitterstruktur ausheilen. Durch die Optimierung der Verfahrensparameter konnten schließlich MWCNT-verstärkte keramische SiCN-Endlosfasern hergestellt werden.

Aufbauend auf der Realisierung solch einer Faser erfolgte im Weiteren die Bestimmung der Eigenschaften dieser nanofaserverstärkten keramischen Faser. In dieser Arbeit wurden die drei für den Einsatz wichtigen Eigenschaften Zugfestigkeit, Kriechverhalten und Oxidationsbeständigkeit untersucht und mit den wichtigsten Vertretern kommerziell erhältlicher keramischer Fasern verglichen, um eine Einschätzung des Potentials der entwickelten SiCN/MWCNT-Faser vornehmen zu können. Die ersten Ergebnisse sprechen dafür, dass bereits eine Zugabe von 1 Gew.% MWCNT die Zugfestigkeit um rund 50 % verbessert und gleichzeitig keinen negativen Einfluss auf die Kriech- und Oxidationsbeständigkeit der keramischen SiCN-Faser ausübt. Im Vergleich mit den kommerziell erhältlichen SiC-Fasern ist die Zugfestigkeit der entwickelten MWCNT-verstärkten SiCN-Faser zwar geringer, Kriech- und Oxidationsbeständigkeit liegen jedoch auf gleichem Niveau. Das Potential der hier hergestellten keramischen SiCN-Fasern ist allerdings keineswegs ausgeschöpft. Während die industriell gefertigten keramischen Fasern in einem zeitlich stabilen Verfahren mit geringeren Durchmessern von ca. 10 µm produziert werden, handelt es sich bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten SiCN-Fasern um Chargen im Labor-

maßstab mit Durchmessern von ca. 50 μm . Die Ursache hierfür ist, dass sich Fasern mit diesen vergleichsweise großen Durchmessern in Bündeln von sieben Monofilamenten vergleichsweise gut handhaben lassen. Des Weiteren sind diese Fasern zwischen den einzelnen Prozessschritten starken Belastungen durch das manuelle Eingreifen (z.B. Einspannen in den Pyrolyseofen) unterworfen. Der Sauerstoffgehalt in den entwickelten keramischen SiCN-Fasern liegt zum Teil bei 21 Gew.%. Eine Reduzierung auf einen möglichst niedrigen Wert ist in weiteren Arbeiten anzustreben. Ebenso sollte die Pyrolysetemperatur, die anlagenbedingt derzeit 1100 °C beträgt, auf 1300 °C erhöht werden. Diese Temperatur hat sich in vorangegangenen Arbeiten als optimale Herstellungstemperatur bezüglich der erhaltenen Fasereigenschaften herausgestellt. Bei einer zukünftigen Herstellung der keramischen SiCN-Fasern mit größerem Chargenvolumen, geringeren Durchmessern, niedrigeren Anteilen an Sauerstoff und bei Verwendung höherer Pyrolysetemperaturen ist eine deutliche Verbesserung der Fasereigenschaften zu erwarten. Damit sollte auch in Zukunft neben der Optimierung der Spinnmassen ein Augenmerk auf die Verfahrenstechnik gelegt werden. Nur wenn die Verarbeitungseigenschaften des Ausgangsmaterials mit einer darauf abgestimmten kontinuierlichen Herstellung verbunden werden, entstehen keramische SiCN-Fasern, die gute Oxidations- und Kriechbeständigkeit, hohe Zugfestigkeit und geringe Kosten miteinander vereinen. Mit diesen Eigenschaften ließe sich eine bestehende Lücke im Eigenschaftsprofil keramischer Fasern schließen und neue Anwendungsgebiete für CMCs wären möglich.

MWCNT besitzen auf Grund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften ein großes Potential, in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt zu werden, z.B. als Verstärkungskomponente in Verbundmaterialien oder als Funktionselement in der Elektronik. Daher finden weltweit auf diesem Gebiet verstärkt Forschungsaktivitäten statt. Für den realen Einsatz von MWCNT in Produkten des alltäglichen Bedarfs jedoch werden zum einen der Preis und zum anderen die Ergebnisse weiterer Studien über mögliche Gesundheitsrisiken der CNT entscheiden.

6 Summary and outlook

For about 10 years the production of ceramic SiCN fibers by the precursor route is investigated at the Chair for Ceramic Materials Engineering of the University of Bayreuth in Germany. For this purpose the precursor ABSE, a polycarbosilacane, was developed and is produced in charges of 4 kg. After thermal and catalytic condensation, ABSE is suitable for melt-spinning. So-generated thermoplastic green fibers can be transferred into ceramic SiCN fibers when cured by a high energy electron beam in advance. However, due to the sensibility of the given process flow for changes in materials or parameters there is research for alternative methods going on with the focus on the production of larger industrial charge sizes.

The major target of the present experimental study was the introduction of MWCNT in the ABSE precursor to refine the rheological properties for an improvement of the melt-spinning process. Herewith an important step ahead is to be taken towards cost-effective and reproducible preparation of the spinning mass compared to the conventional method of thermal and catalytic after-condensation. The focus was set on the achievement of a homogeneous distribution of MWCNT in the precursor as well as the investigation of the influence of MWCNT on the behaviour during spinning, curing and pyrolysis.

Along with the strong affinity of carbon to the used precursor and the large specific surface area of the MWCNT, the addition of 1 wt.% MWCNT turned out to be sufficient for the desired change of the rheological behaviour in the direction of increased viscosity and higher elastic fraction of the melt with non-Newton behaviour. Simple mechanical dispergation of the MWCNT agglomerates by stirring was found impossible. For this means a chemical dispergator had to be applied, which, as an undesired side-effect, also changes the surface properties of the MWCNT and thus somewhat weakens the impact of the MWCNT on the rheological behaviour of the precursor melt. After all, precursor masses with and without dispergator were processed resulting in different degrees of MWCNT' dispergation as well as homogeneity and shape of the generated green fibers. The result of fiber curing is not influenced negatively by the presence of MWCNT. The mean molecular weight of the used ABSE was only one fifth of after-condensed charges; therefore the investigated material required three times the beam dose for complete curing.

Despite the different shrinking behaviours of matrix and MWCNT during pyrolysis the cured green fibers can be continuously transferred into ceramic SiCN fibers. The polycarbosilazane matrix shrinks onto the MWCNT without any cracks or other defects at the phase boundary. As a benefit, cheap CVD-generated MWCNT can be used since existing defects in the graphite lattice are cured during pyrolysis. The process parameters were optimized and a laboratory scale but continuous production flow of MWCNT-reinforced ceramic SiCN fibers was established. Such fibers were thereafter subjected to tests of tensile strength, creep behaviour and oxidation resistance. Their potential was evaluated by a comparison to commercially available ceramic fibers. First results imply an increase of the tensile strength by about 50% with the addition of 1 wt.% MWCNT to the SiCN fiber, however without any worsening of creep or oxidation resistance. Compared to commercial SiC-fibers, the tensile strength of the developed SiCN fiber is lower but creep and oxidation resistance are on the same level. Here it has to be noted, that the results may be impacted by some simplifications to ease handling and production in a laboratory, leaving room for improvement of the potential of the SiCN fibers once they are produced in industrial environment. E.g., current industrial fibers are generated in a timely stable process with a diameter of about 10 μm , whereas the fibers developed in the present study show diameters of about 50 μm since this size can be easily handled in bundles of seven mono-filaments. Furthermore manual handling between process steps and during set-up may impact the mechanical properties of the later fiber. The oxygen content, for current fibers being up to 21 wt.%, has to be decreased to lowest values in future studies. As well, due to limited availability of equipment, the pyrolysis temperature had to be set to 1100°C for the current fiber, but previous studies revealed temperatures of about 1300°C to be the optimum in terms of fiber properties. Hence, with the continuous industrial production of the MWCNT-reinforced SiCN fibers at higher charge masses, lower fiber diameters, lower oxygen content and adapted temperature for pyrolysis a remarkable improvement of the fiber properties at reasonable costs is to be expected. With the resulting SiCN fibers of high tensile strength as well as high creep and oxidation resistance at comparably low production costs an existing niche for application of ceramic fibers can be filled.

Owing to their outstanding properties MWCNT have tremendous potential for various applications, e.g. as reinforcement in material compounds or functional elements in electronic parts. Together with future findings in scientific research in this field the costs but also the thinkable risks for human health will judge, whether MWCNT will make their way in products of our daily life.

7 Literaturverzeichnis

- [1] „Technische Keramik-Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik“
Herg. W. Kollenberg, Vulkan-Verlag GmbH, Essen (2004)
- [2] A. Stock, E. Somieski
„Siliziumwasserstoffe, X.: Stickstoffhaltige Verbindungen“
Berliner Deutsche Chemische Gesellschaft **45** (1921) 740-758
- [3] S.D. Brewer, C.P. Haber
“Alkylsilazanes and some Related Compounds“
J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 3888-3891
- [4] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori
“Continuous Silicon Carbide Fibers of High Tensile Strength”
J. Chem. Lett. (1975) 931-934
- [5] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori
“Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength”
J. Am. Ceram. Soc. **59** (1976) 324-327
- [6] W. Verbeek, G. Winter, German Patent 2236078
- [7] W. Weibelzahl
„Herstellung und Eigenschaften von polymerabgeleiteten SiCN-Precursorkeramiken“
Dissertation Universität Bayreuth (2002)
- [8] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, D.V. Szabó
“Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics, Part I: Preparation, Processing and Properties“
J. Europ. Ceram. Soc. **15** (1995) 703-715
- [9] P. Greil, M. Seibold
“Modelling of Dimensional Changes during Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication”
J. Mater. Sci **27** (1992) 1053-1060
- [10] P. Greil,
“Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers”
J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 835-848
- [11] G. Ziegler, D. Suttor
“Engineering Ceramics from Preceramic Polymers”
Key Eng. Mater. **161-163** (1999) 103-106

- [12] T. Haug, R. Ostertag
„Faserverstärkte Keramik – ein schadenstoleranter Hochtemperaturwerkstoff“
VDI Berichte (1990)165-178
- [13] A.L. Currie, K.E. Howard
“Application of a Molecular Precursor to the Preparation of Tungsten and Beta-Tungsten Nitride Coatings and Powders”
J. Mater. Sci. **27** (1992) 2739-2742
- [14] M.R. Mucalo, N.B. Milestone
“Preparation of Ceramic Coatings from Preceramic Precursors”
J. Mater. Sci **29** (1994) 5934-5946
- [15] J. Lipowitz
“Polymer-Derived Ceramic Fibers”
Am. Ceram. Soc. Bull. **70** (1991) 1888-1894
- [16] J. Hacker
„Entwicklung einer preiswerten keramischen Fasern für den Anwendungsbe-
reich bis 1400 Grad Celsius auf der Basis eines spinnfähigen siliciumorgani-
schen Polymers“
Dissertation Universität Bayreuth (2004)
- [17] J. Heide
„Untersuchungen zur industriellen Herstellbarkeit von endlosfaserverstärkten
Keramiken im System SiC-Si₃N₄“
Fortschritt-Berichte VDI **598** (2000) 11-12
- [18] B. Clauß
„Technische Textilien“ **43** (2000) 246-251
- [19] D.W. Richerson
“Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design”
Marcel Dekker, Inc., New York (1992) 731-807
- [20] D.C. Phillips
“Fiber Reinforced Ceramics”
Handbook of Composites: Fabrication of Composites, ed. by A. Kelly, S.T.
Mileiko, **4**, (1983) 373-428
- [21] R.A. Simon, R. Danzer
“Oxide Fiber Composites with Promising Properties for High-Temperature
Structural Applications”
Adv. Eng. Mat. **8** (2006) 1129-1134

- [22] A.R. Bunsell, M.-H. Berger
"Fine Ceramic Fibers",
Marcel Dekker, Inc., New York (1999)
- [23] D.J. Pysher, K.C. Goretta, R.S. Hodder, Jr., R.E. Tressler
"Strength of Ceramic Fibers at Elevated Temperatures"
J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 284-288
- [24] A.R. Bunsell, M.-H. Berger "Fine Diameter Ceramic Fibers"
J. Europ. Ceram. Soc. **20** (2000) 2249-2260
- [25] T.F. Cooke
"Inorganic Fibers – A Literature Review"
J. Am. Ceram. Soc. **74** [12] (1991) 2959-2978
- [26] V. Lavaste, M.H. Berger, A.R. Bunsell
"Microstructure and Mechanical Characteristics of Alpha-Alumina-Based Fibers"
J. Mater. Sci. **30** (1995) 4215-4225
- [27] J. Wendorff
„Synthese und Eigenschaften langfaserverstärkter oxidkeramischer Verbundwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen“
VDI-Fortschrittberichte **504** (1997)
- [28] G. Simon, A.R. Bunsell
"Creep Behaviour and Structural Characterisation at High Temperature of Nicalon SiC-Fibre"
J. Mater. Sci. **19** (1984) 3658-3670
- [29] E. Fitzer, J. Schlichting
„Anorganische Fasern, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung“
Zeitschrift für Werkstofftechnik **11** (1980) 338-354
- [30] <http://www.carbon.co.jp>
- [31] Y. Hasegawa, M. Imura, S. Yajima
"Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre, Part 2: Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres"
J. Mater. Sci. **15** (1980) 720-728
- [32] N. Perchenek, R. Herborn, D. Sporn, H.-P. Baldus, A. Thierauf
"Ceramic Fibers in the System Silicon-Boron-Nitrogen-Carbon"
Patent EP 0759414 A3 B1 (1997)
- [33] H.-P. Baldus, A. Thierauf, R. Herborn, N. Perchenek, D. Sporn
"Ceramic Fibers in the System Silicon-Boron-Nitrogen-Carbon"
Patent US 5968859 (1999).

- [34] D. Schawaller
„Untersuchungen zur Herstellung keramischer Fasern im System Si-B-C-N und Si-C-N“
Dissertation, Institut für Chemifasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung, Stuttgart (2003)
- [35] M.K. Cinibulk, T.A. Parthasarathy
“Characterisation of Oxidized Polymer-Derived SiBCN Fibers”
J. Am. Soc. **84** [10] (2001) 2197-2202
- [36] H.P. Baldus, M. Jansen
„Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe organische Netzwerke aus molekularen Vorläufern“
Angewandte Chemie **109** (1997) 338-354
- [37] 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
- [38] S. Traßl, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler
“Characterization of the Free Carbon Phase in Precursor-Derived SiCN-Ceramics”
J. Non-Cryst. Solids **293-295** (2001) 261-267
- [39] S. Traßl, H.-J. Kleebe; H. Sörmer, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler
“Characterization of the Free Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N-Ceramics, Part I: Spectroscopic Methods”
J. Am. Ceram. Soc. **85** [1] (2002) 239-244
- [40] S. Traßl, H.-J. Kleebe; G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler
“Characterization of the Free Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N-Ceramics, Part II: Comparison of Different Polysilazane Precursors”
J. Am. Ceram. Soc. **85** [5] (2002) 1268-1274
- [41] D. Suttor, J. Hacker, S. Traßl, H.-J. Kleebe, G. Ziegler
“Polymer Architecture and Crystallization Behavior of Si-C-N-Fiber Precursors”
Ceram. Eng. Sci. Proc. **18** [3] (1997) 127-131
- [42] J. Hacker, G. Motz, G. Ziegler
“Synthesis and Characterisation of Novel Preceramic Polymers for SiCN-Fibres”
Proc. 6th Conf. & Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton/England, 20.-24. Juni 1999, IOM Communications Ltd, London Vol 2, 391-392

- [43] J. Hacker, G. Motz, G. Ziegler
„Neuartige SiCN-Polymere als Vorstufen für keramische Fasern“
Proc. Tagung „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde“, Hamburg, 5.-7.
Oktober 1999, K. Schulte und K.U. Kainer (Hrsg.), 459-463
- [44] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler
“Special Modified Silazanes for Coatings, Fibers and CMC’s”
Ceram. Eng. Sci. Proc. **21** [4] (2000) 307-314
- [45] J. Hacker, G. Motz, G. Ziegler
“Processing of SiCN-Fibres Prepared from Polycarbosilazanes (Novel Prece-
ramic Polymers for SiCN-Fibres)”
Proc. 7th Int. Symp. “Ceramic Materials Components for Engines”, Gosslar,
June 19-21 (2000) 653-656
- [46] J. Hacker, G. Motz, D. Schawaller, B. Clauß, G. Ziegler
“Development of SiCN-Fibres from Novel Preceramic Polymers”
Proc. Materials Week, München, 25.-28. September 2000, [www. Materi-
alsweek.org/proceedings/index.htm](http://www.Materialsweek.org/proceedings/index.htm)
- [47] J. Hacker, G. Motz, G. Ziegler
“Novel Ceramic SiCN-Fibers from the Polysilazane ABSE”
Proc. of the “High Temperature Ceramic Matrix Composites”, W. Krenkel, R.
Naslain, H. Schneider (eds.) Wiley-VCH (2001) 52-55
- [48] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler
“New SiCN-Fibers from the ABSE Polycarbosilazane”
Ceram. Eng. Sci. Proc. **23** [3] (2002) 255-260
- [49] S. Kokott
„Charakterisierung keramischer SiCN-Fasern in Abhängigkeit von der Herstel-
lung und dem Sauerstoffgehalt”
Diplomarbeit Universität Bayreuth (2003)
- [50] Committee on Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites
„Ceramic fibers and Coatings Advanced Materials for the Twenty-First Cen-
tury”
(1998)
- [51] J. Sigalovsky, K.C. Wills, J.S. Haggerty
“Growth characteristics and properties of single crystal fibers”
Ceram. Eng. Sci. Proc. **13** (1991) 183-189
- [52] A.M. Tsirlin
“Inorganic filaments on a substrate: boron and silicon carbide fibres”
In: V.I. Kostikov, *Fibre Science and Technology*, Chapman & Hall, London
(1995)

- [53] R.B. Cass, R. Loh, J. Luke
"Recent developments, performance improvements and new ceramic fibres by the viscous suspension spinning process"
Ceram. Eng. Sci. Proc. **15** (1995) 481-488
- [54] F. Fourné
„Synthetische Fasern“
Carl Hauser Verlag, München – Wien (1995) 113-122
- [55] F.J. Frechette, R.S. Storm, V. Venkarsvaran, M.J. Andrejcek, J.J. Kim
"Process for making silicon carbide ceramic fibers"
US-Patent 5.354.527
- [56] P. Boswell, D. Richter, T. Berce, G. Negaty-Hindi
"Melt extraction of ceramics"
US-Patent 5.067.554
- [57] S. Kamimura, T. Seguchi and K. Okamura
"Development of silicon nitride fiber from Si-containing polymer by radiation curing and its application"
Radiat. Phys. Chem. **54** (1999) 575-581
- [58] R. Holzinger
„Herstellung von Siliziumcarbonitrid-Keramikfasern aus Polysilzan-Polymeren“
Dissertation, Universität Karlsruhe (1994)
- [59] J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. van Es, J. Lomar, W.J. Blau, K. Schulte, A.H. Windle, M.S.P. Shaffer
"A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibers"
Polymer **45** (2004) 2001-2015
- [60] W. Tang, M.H. Santare, S.G. Advani
"Melt processing and mechanical property characterization of Multi-walled carbon nanotube/ high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films"
Carbon **41** (2003) 2779-2785
- [61] J. Mackay, T. Hughes, M. Lake
" Polymer Nanocomposites supply chain"
UDRI Emerging Technology Forum **2004**
- [62] C. E. Mortimer
„Chemie – Das Basiswissen der Chemie“
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 6.Auflage (1996) 450-452

- [63] K. Hata, D.N. Futaba, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima
“Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”
Science **306** (2004) 1362–1364
- [64] Prospekt der Firma Future Carbon zu MWCNT
- [65] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber
“Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and Nanotubes”
Science **277** (1997) 1971–1975
- [66] L. Burtcher
“Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes”
Research Review (2005)
- [67] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus
“Physical Properties of Carbon Nanotubes”
Imperial College Press, London (1998)
- [68] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus
“Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules”
Appl. Phys. Lett. **60** [18] (1992) 2204
- [69] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito
“Physics of Carbon Nanotubes”
Carbon **33** [7] (1995) 883
- [70] Z. Jin, K.P. Pramoda; G. Xu, S.H. Goh
“Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/polys(methyl metacrylate) composites”
Chem. Phys. Lett. **337** (2001) 43–47
- [71] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun’ko
“Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites”
Carbon **44** (2006) 1624–1652
- [72] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley
“C₆₀: Buckminsterfullerene”
Nature **318** (1985) 162
- [73] S. Iijima
“Helical microtubules of graphitic carbon”
Nature **345** (1991) 56

- [74] S. Iijima, T. Ichihashi
“Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”
Nature **363** (1993) 603–605
- [75] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savo, J. Vazquez *et al.*
“Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls”
Nature **363** (1993) 605–607
- [76] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A.A. Lucas
“Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support”
Zeolites **17** (1996) 416–423
- [77] G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, R.S. Ruoff
“Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method”
Chem. Mater **10** (1998) 260–267
- [78] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, X. Fan, S.J. Pennycook
“In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization”
Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 182–184
- [79] S. Berber, Y. Kwon, D. Tománek
“Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes”
Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4613–4616
- [80] B.T. Kelly
“Physics of graphite”
Appl. Sci., London (1981).
- [81] A. Kelly, N.H. Macmillan
“Strong solids”
Oxford University Press (1986).
- [82] R. Bacon
“Growth, structure, and properties of graphite whiskers”
J. Appl. Phys. **31** (1960) 283–290
- [83] J.P. Lu
“Elastic properties of single and multilayered Nanotubes”
J. Phys. Chem. Solids **58** (1997) 1649–1652
- [84] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek
“Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubes”
Z Phys D—At Mol Clusters **27** (1993) 93–96

- [85] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson
"Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon Nano-tubes"
Nature **381** (1996) 678–680
- [86] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer
"Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon Nano-tubes"
Science **283** (1999) 1513–1516
- [87] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn *et al.*
"Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain"
Nature **389** (1997) 582–584
- [88] J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier *et al.*
"Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes"
Adv. Mater. **11** (1999) 161–165
- [89] M. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, T.F. Kelly, R.S. Ruoff
"Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load"
Science **287** (2000) 637–640
- [90] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun
"Mechanical and physical properties on carbon nanotube"
J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 1153–1158
- [91] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin
"The biocompatibility of carbon nanotubes"
Carbon **44** (2006) 1034–1047.
- [92] A.D. Haubold, H.S. Shim, J.C. Bokros
"Carbon in biomedical devices"
In: D.F. Williams, Editor, Biocompatibility of clinical implants materials **vol. 2**, CRC Press, Boca Raton (1979)
- [93] A.D. Haubold
"Blood/carbon interactions"
ASAIO J **6** (1983) 88–92
- [94] F.Z. Cui, D.J. Li
"A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films"
Surf. Coat. Technol. **131** (2000) 481–487

- [95] A. Grill
“Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview”
Diam. Relat. Mater. **12** (2003) 166–170
- [96] D. Sheeja, B.K. Tay, L.N. Nung
“Feasibility of diamond-like carbon coatings for orthopedic applications”
Diam. Relat. Mater. **13** [1] (2004) 184–19
- [97] K. Donaldson, C.L. Tran
“An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibers”
Mutation. Res. **553** (2004) 5–9
- [98] Z. Zhang, C. Kleinstreuer, J.F. Donohoe, C.S. Kim
“Comparison of micro- and nano-size particle depositions in a human upper airway model”
J. Aerosol Sci. **36** (2005) 211–233
- [99] K. Donaldson, C.L. Tran
“Inflammation caused by particles and fibers”
Inhalation Toxicol. **14** (2002) 5–27
- [100] C.L. Tran, D. Buchanan, R.T. Cullen, A. Searl, A.D. Jones, K. Donaldson
“Inhalation of poorly soluble particles—influence of particle surface area on inflammation and clearance”
Inhalation Toxicol. **12** (2000) 1113–1126
- [101] K. Donaldson, V. Stone, C.L. Tran, W. Kreyling, P.J.A. Borm
“Nanotoxicology”
Occup. Environ. Med. **61** (2004) 727–728
- [102] J. Muller, F. Huaux, D. Lison
„Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be?”
Carbon **44** (2006) 1048–1056
- [103] B.G. Harvey, R.G. Crystal
“Pulmonary response to chronic inorganic dust exposure”
The Lung, Ed. by R.G. Crystal, Philadelphia, Lipponcott-Raaven, (1997) 2339–2352
- [104] A. Huczko, H. Lange
“Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy”
Fullerene Sci. Technol. **9** (2001) 247–250
- [105] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.F. Heiler, M. Delos *et al.*
“Respiratory toxicity of multi-wall carbon Nanotubes”
Toxicol. Appl. Pharmacol. **207** (2005) 221–231

- [106] A.A. Shvedova, V. Castranova
"Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells"
J. Toxicol. Environ. Health A **66** (2003) 1909–1926
- [107] N.A. Monteiro-Riviere, R.J. Nemanich, A.O. Inman, Y.Y. Wang, J.E. Riviere
"Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes"
Toxicol. Lett. **155** (2005) 377–384
- [108] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan *et al.*
"Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube and fullerene"
Environ. Sci. Technol. **39** (2005) 1378–1383
- [109] D. Cui, F. Tian, C.S. Ozkan, M. Wang, H. Gao
"Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells"
Toxicol. Lett. **155** (2005) 73–85
- [110] K. Tamura, N. Takashi, T. Akasaka, I.D. Roska, M. Uo, Y. Totsuka *et al.*
"Effects of micro/nano particle size on cell function and morphology"
Key Eng. Mater. **254-6** (2004) 919–922
- [111] C. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R. Hunter
"Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation"
Toxicol. Sci. **77** (2004) 126–134
- [112] D.B. Warheit, B.R. Laurence, K.L. Reed, D.H. Roach, G.A.M. Reynolds, T.R. Webb
"Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats"
Toxicol. Sci. **77** (2004) 117–125
- [113] A. Huczko, H. Lange, M. Bystrzejewski, Baranowski
"Pulmonary toxicity of 1-D nanocarbon materials"
Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. **13** (2005) 141–145
- [114] P. Pötschke, A.R. Bhattacharya, A. Janke
„Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion"
Eur. Polym. J. **40** (2004) 137–148
- [115] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell
"Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing"
Macromol. Mater. Eng. **287** (2002) 395–403

- [116] O. Breuer, U. Sundararaj
“Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites”
Polym. Compos. **25** (2004) 630–645
- [117] E.T. Thostenson, T.-W. Chou
“Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization”
J. Phys. D. Appl. Phys (2002) L77–L80
- [118] R. Andrews, D. Jacques, D.L. Qian, T. Rantell
“Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application”
Acc. Chem. Res. **35** (2002) (12) 1008–1017
- [119] J. Hilding, E.A. Grulke, Z.G. Zhang, F. Lockwood
“Dispersion of carbon nanotubes in liquids”
J. Dispers. Sci. Technol. **24** (2003) 1–41
- [120] J. Liu, M.J. Casavant, M. Cox, D.A. Walters, B. Boul, W. Lu *et al.*
“Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates”
Chem. Phys. Lett. **303** (1999) 125–129
- [121] C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, R.E. Crooks, J. Smith Jr., S.E. Lowther *et al.*
“Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerisation under sonication”
Chem. Phys. Lett. **364** (2002) 303–308
- [122] N. Choi, M. Kimura, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, W. Mizutani *et al.*
“Effects of amines on single-walled carbon nanotubes in organic solvents: control of bundle structures”
Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6264–6266
- [123] Y. Lin, S. Taylor, H. Li, S.K.A. Fernando, L. Qu, W. Wang *et al.*
“Advances towards bioapplications of carbon nanotubes”
J. Mater. Chem. **14** (2004) 527–541
- [124] K. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, Z. Zhang, H. Zhang and M. Terrones
“Protein immobilisation on carbon nanotubes via a two-step process of diimide-activated amidation”
J. Mater. Chem. **14** (2004) 37–39
- [125] N. Tagmatarchis, M. Prato
“Functionalization of carbon nanotubes by 1,3-dipolar cycloadditions”
J. Mater. Chem. **14** (2004) 437–439

- [126] H. Peng, L.B. Alemany, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku
“Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon Nanotubes”
J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 15174–15182
- [127] T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai, “Chemistry of carbon Nanotubes”, *Aust J Chem*
56 (2003) 635–651.
- [128] K. Lozano, A. Gaspar-Rosas, E.V. Barrera
“Rheological examination of C₆₀ in low density solutions”
Carbon **40** (2002) 271-276
- [129] K. Lozano, J. Bonilla-Rios, E.V. Barrera
„A Study in Nanofibre-Reinforced Thermoplastic Composites (II): Investigation
of the Mixing Rheology and Conduction Properties”
J. Appl. Polym. Sci. **80** (2001) 1162-1172
- [130] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul
„Rheological behavior of multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate com-
posites”
Polymer **43** (2002) 3247-3255
- [131] R. Haggenueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzier, J.E. Fischer, K.I. Winey
“Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing
methods”
Chem. Phys. Lett. **330** (2000) 219–225
- [132] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh
“Polypropylene fibers reinforced with carbon Nanotubes”
J. Appl. Polym. Sci. **86** (2002) 2079–2084
- [133] E.M. Moore, D.L. Ortiz, V.T. Marla, R.L. Shambaugh, B.P. Grady
“Enhancing the strength of polypropylene fibers with carbon Nanotubes”
J. Appl. Polym. Sci. **93** [6] (2004) 2926–2933
- [134] G.-D. Zhan, A.K. Mukherjee
“Carbon nanotubes reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical,
electrical and thermal properties”
Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1** [2] (2004) 161-171
- [135] R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu
“Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic”
J. Mater. Sci. **33** (1998) 5243-5246
- [136] E. Flauhaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marlière, F. Chastel, A. Rousset
“Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical
conductivity and mechanical properties”
Acta Mater. **48** (2000) 3803-3812

- [137] A .Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset
"Carbon-nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part I: Influence of the Fe content in the synthesis of Powder"
J. Europ. Ceram. Soc. **18** (1998) 1995-2004
- [138] Ch. Laurent, A .Peigney, O. Dumortier, A. Rousset
"Carbon-nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part II: Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites"
J. Europ. Ceram. Soc. **18** (1998) 2005-2013
- [139] A .Peigney, Ch. Laurent, E. Flauhaut, A. Rousset
"Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites"
Ceram. Int. **26** (2000) 677-683
- [140] R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayan, R.W. Doremus, L.S. Schadler
"Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites"
Scr. Mater. **44** (2001) 2061-2064
- [141] S. Rul, F. Lefevre-Schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A .Peigney
"Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites"
Acta Mater. **52** (2004) 1061-1067
- [142] A .Peigney, E. Flauhaut, Ch. Laurent, F. Chastel, A. Rousset
"Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion"
Chem. Phys. Lett. **352** (2002) 20-25
- [143] L. An, W. Xu, S. Rajagopalan, C. Wang, H. Wang, Y. Fan, L. Zhang, D. Jiang, J. Kapat, L. Chow, B. Guo, J. Liang, R. Vaidyanathan
"Carbon-Nanotube-Reinforced Polymer-Derived Ceramic Composites"
Adv. Mater. **16** (2004) 2036-2040
- [144] Y. Katsuda, P. Gerstel, J. Narayanan, J. Bill, F. Aldinger
"Reinforcement of precursor-derived Si-C-N ceramics with carbon nanotubes"
J. Europ. Ceram. Soc. **26** (2006) 3399-3405
- [145] G. Motz
„Bis(tert-butylamino)silan und verwandte Verbindungen“
Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [146] B. Clauß
„Elektronenstrahlinduzierte Propf- und Polymerisationsprozesse zur Antistatikausrüstung und Hydrophilisierung von Polyestertextilien mit Polyethylenglycol-dimethacrylaten“
Dissertation, Stuttgart (1986)

- [147] E. Rexer, L. Wuckel
„Chemische Veränderung von Stoffen durch energiereiche Strahlung“
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1965)
- [148] Heraeus Instruments Betriebsanleitung Digitaler Regler Thermicon T® und P® Stand: Mai 1990
- [149] Gero Hochtemperaturöfen GmbH Betriebsanleitung F-A 100-500/13 mit Reglergerät REST-C... oder REST-M... oderETTH-M... Stand:10.10.00
- [150] C.W. Macosko
“Rheology – Principles, Measurements, and Applications”
VHC Publishers, Inc., New York (1994)
- [151] DIN 16892: Rohre aus vernetztem Polyethylen hoher Dichte (PE-X) Allgemeine Güteanforderungen, Prüfung, 6.5.Vernetzungsgrad
- [152] Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, 19. Auflage
Herausgegeben von W. Beitz, K.-H. Grote, Springer
- [153] G.N. Morscher, J.A. DiCarlo
” Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers”
J. Am. Ceram. Soc. **75** [1] (1992) 136-140
- [154] J.A. DiCarlo
“Creep Limitations of Current Polycrystalline Ceramic Fibers”
Composites Sci. Technol. **51** (1994) 213-222
- [155] „Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing”
edited by R.J. Pugh, L. Bergström, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1994.
- [156] D.J. Shanefield
“Organic additives and ceramic processing, second edition: With Applications in Powder Metallurgy, Ink, and Paint”
Kluwer academic publishers, Boston, Dordrecht, London, 1996
- [157] Merkblatt W109 (Stand 01/03) und Sicherheitsdatenblatt (Version 1.1) zu Disperbyk® 2070 der Fa. Byk.
- [158] A.G. Chmielewski, M. Haji-Saeid, S. Ahmed
“Progress in radiation processing of polymers”
NIM B **236** (2005) 44-54
- [159] M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng
“Applications for radiation processing of materials”
NIM B **208** (2003) 66-73

- [160] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ischikawa
"Properties of the low oxygen content SiC fiber on high temperature heat treatment"
Ceram. Eng. Sci. Proc. **12** (1991) 1007-1018
- [161] S. Yajima
"Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers"
Am. Ceram. Soc. Bull. **62** [8] (1983) 893-898
- [162] P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin
"Understanding Nicalon® Fiber"
J. Europ. Ceram. Soc. **11** (1993) 95-103
- [163] C. Laffon, A.M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand
"Study of Nicalon-Based Ceramic Fibers and Powders by EXAFS Spectrometry, X-Ray Diffractometry and Some Additional Methods"
J. Mater. Sci. **24** (1989) 1503-1512
- [164] T. Mah, N.L. Hecht, D.E. Mc Cullum, J.R. Hoenigman, H.M. Kim, A.P. Katz, H.A. Lipsitt
"Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon®)"
J. Mater. Sci. **19** (1984) 1191-1201
- [165] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, P. Olry
"Correlation between Microstructure and Mechanical Behaviour at High Temperatures of a SiC-Fiber with a Low Oxygen Content (Hi-Nicalon)"
J. Mater. Sci. **32** (1997) 1133-1147
- [166] W. Toreki, C. Batich
"SiC Fibers Having Low Oxygen Content and Methods of Preparation"
Patent WO 9307103 (1992)
- [167] J.C. Goldsby, H.M. Yun, G.N. Morscher, J.A. DiCarlo
"Annealing effects of creep of polycrystalline alumina-based fibers"
Mater.Sci.Eng. **A242** (1998) 278-283
- [168] H. Du, R.E. Tressler, K.E. Spear, C.G. Pantano.
"Oxidation studies of crystalline CVD silicon nitride"
J. Electrochem. Soc. **136** [5] (1989) 1527-1535
- [169] H. Du, R.E. Tressler, K.E. Spear
"Thermodynamics of the Si-N-O system and kinetic modelling of oxidation of Si₃N₄"
J. Electrochem. Soc. **136** [11] (1989) 3210-3215

- [170] L.U.J.T. Ogbuji, J.L. Smialek
“Evidence from transmission electron microscopy for an oxynitride layer in oxidized Si_3N_4 ”
J. Electrochem. Soc. **138** [10] (1991)
- [171] L.U.J.T. Ogbuji
“Role of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in passive oxidation of chemically-vapor-deposited Si_3N_4 ”
J. Am. Ceram. Soc. **77** [11] (1992) 2995–3000
- [172] L.U.J.T. Ogbuji
“Mechanism of incipient oxidation of bulk chemical vapor deposited Si_3N_4 ”
J. Electrochem. Soc. **140** [3] (1993) 759–766
- [173] L.U.J.T. Ogbuji, S.R. Bryan
“The SiO_2 – Si_3N_4 interface, Part 1: nature of the interphase”
J. Am. Ceram. Soc. **78** [5] (1995) 1272–1278
- [174] L.U.J.T. Ogbuji, S.R. Bryan
“The SiO_2 – Si_3N_4 interface, Part 2: permeation an oxidation reaction”
J. Am. Ceram. Soc. **78** [5] (1995) 1279–1284
- [175] B.W. Sheldon
“Silicon nitride oxidation based on oxynitride interlayers with graded stoichiometry”
J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 2993–2996
- [176] N.S. Jacobson
“Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments”
Am. Ceram. Soc. **76** [1] (1993) 3–28
- [177] G. Chollon, U. Vogt, K. Berroth
“Processing and characterization of an amorphous Si–N–O fibre”
J. Mater. Sci. **33** [6] (1998) 1529–1540
- [178] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, P. Olry
“Thermal stability of a PCS-derived SiC fiber with a low oxygen content Hincalon”
J. Mater. Sci. **32** (1997) 327–347
- [179] D. Mocaer, G. Chollon, R. Pailler, L. Filipuzzi, R. Naslain
“Si–C–N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors, Part VI: oxidation kinetics of model filaments”
J. Mater. Sci. **28** (1993) 3059–3068

- [180] G. Chollon
Oxidation behaviour of ceramic fibers from the Si-C-N-O system and related sub-systems
J. Europ. Ceram. Soc. **20** [12] 2000 1959-1974
- [181] D. Bahloul, P. Goursat, A. Lavedrine
"Influence of Microstructural Changes on the Oxidation Resistance of Silicon Carbonitrides Derived from a Polyvinylsilazane"
J. Europ. Ceram. Soc. **11** (1993) 63-68
- [182] <http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Kohlenstoff.html#Graphit>
- [183] W. Schütz, F. Michl,
„Kompositmaterial zum Adsorbieren eines Mediums, Adsorptionsspeicher sowie Verfahren zum Herstellen eines Kompositmaterials“
DE102004053353A1 09.06.2005

8 Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen

S. Kokott, G. Motz, D. Koch, G. Grathwohl

„The Importance of Fiber Curing via Electron Beam for a Cost Effective Processing of Ceramic SiCN-Fibres”

cfi/Ber. DKG (2006)

S. Kokott; G. Motz

“Cross-Linking via Electron Beam Treatment of a Tailored Polysilazane (ABSE) for Processing of Ceramic SiCN-Fibers”

Soft Materials **4**, [2] (2006) 165–174

S. Kokott, G. Motz

„Modifizierung des ABSE-Polycarbosilazans mit Multi-Walled Carbon Nanotubes zur Herstellung spinnfähiger Massen“

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **38** [11] (2007) 894-900

S. Kokott, L. Heymann, G. Motz

“Rheology and processability of multi-walled carbon nanotubes—ABSE polycarbosilazane composites”

J. Europ. Ceram. Soc. **28** [5] (2008) 1015-1021

9 Danksagung

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Keramischer Werkstoffe der Universität Bayreuth danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Im Besonderen möchte ich Prof. Dr. Walter Krenkel sowie meinem Teamleiter Dr. Günter Motz für die interessante Themenstellung, die vielfältigen Hinweise und Tipps sowie die fruchtbaren Diskussionen danken.

Ebenfalls hervorzuheben ist Herr Bernd Martin, der durch sein technisches Geschick und seinen fundierten Erfahrungsschatz die gute Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. Georg Grathwohl von der Universität Bremen danke ich, dass er die Aufgabe als Zweitgutachter dieser Arbeit übernommen hat. Dank gilt auch seinen Mitarbeitern Dr. Dietmar Koch für dessen weiterbringenden Denkanstöße und Petra Lücke für die handwerklich diffizilen Messungen der Einzelfaserzugfestigkeiten.

Dem Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik der Universität Bayreuth danke ich für die Unterstützung bei den rheologischen Untersuchungen der Spinnmassen, vor allem Prof. Nuri Aksel für die Zuverfügungstellung von Gerät und Arbeitszeit, Dr. Lutz Heymann für Rat und Tat bei der Auswertung der Ergebnisse und Gabriele Jena für die sehr zeitaufwändige Durchführung der Messungen.

Ich bedanke mich auch beim ITCF-Denkendorf für die langjährige und erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der SiCN-Fasern, vor allem bei Herrn Dr. Bernd Clauß und Herrn Dr. Dirk Schawaller.

Dem Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth möchte ich für die unbürokratische Mitbenutzung ihres hochauflösenden REMs danken.

Bei den damaligen Studenten Franziska Gugel, Dominik Jahn, Thomas Kuhbandner, Wolfgang Denk und Timo Schmidt bedanke ich mich für ihre rege und interessierte Mitarbeit an den vergebenen studentischen Arbeiten.

Meinem Mann Markus Wenderoth danke ich für die Unterstützung, die aufmunternden Worte und seine Geduld während der einen oder anderen Frustrationsphase.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen der DFG-Projekte MO 851/3-1

