



1 Einleitung und Zielsetzung

Einleitung

Werkstoffentwicklung und technischer Fortschritt gehen Hand in Hand. Die Innovation dabei ist nicht unbedingt die komplette Neuentwicklung eines Werkstoffes, sondern vielmehr die neuartige Verwendung eines Werkstoffes für eine bestimmte Anwendung. Die Nachfrage nach Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaftsspektren hat die Entwicklung neuartiger Werkstoffklassen stetig vorangetrieben. Abb. 1.1 zeigt die wichtigsten Entwicklungsstadien auf.

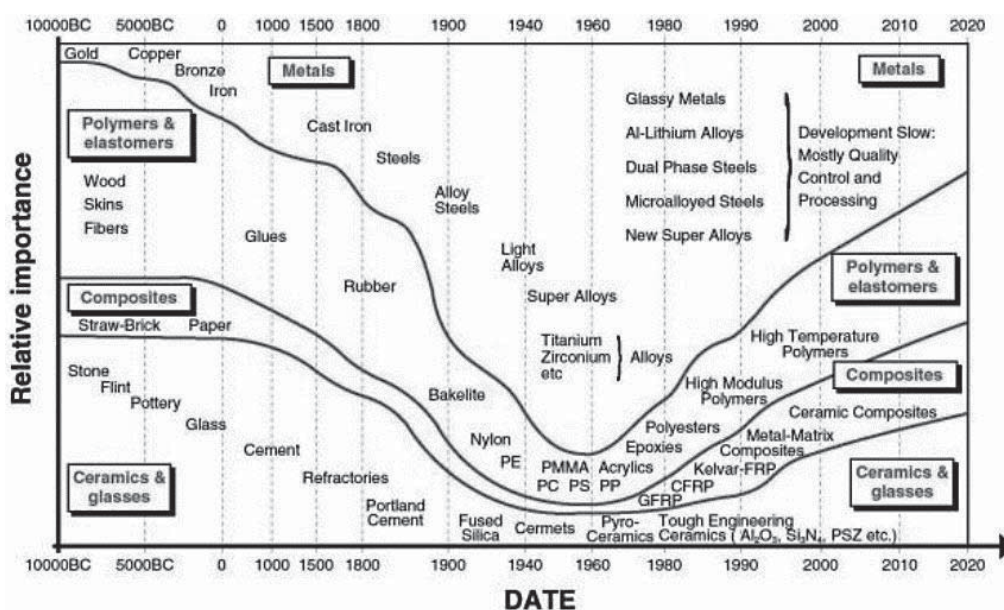


Abb. 1.1 Bedeutung der Werkstoffklassen im Laufe der Zeit [ASH05]

Die Wichtigkeit dieser Entwicklungen zeigt sich auch in der Namensgebung der einzelnen Geschichtsabschnitte, die sich an den vorrangigen Werkstoffen für Werkzeuge, Waffen und Schmuck in Stein-, Bronze- und Eisenzeit gliedert.

Die ersten gefertigten Produkte aus Keramik gehen bis in die Steinzeit zurück. Der Name Keramik leitet sich dabei vom griechischen Wort für Ton ab und steht für die Verfestigung tonhaltiger Erde durch Feuer, eine der ältesten handwerklichen Fähigkeiten des Menschen. Die Entwicklung der technischen Keramiken wurde durch die Notwendigkeit von feuerfesten und isolierenden Materialien weiter vorangetrieben. Einen Meilenstein stellt die Verwendung eines synthetischen Rohstoffes zur Herstellung von Aluminiumoxid als Isoliermaterial für Zündkerzen dar. Ab diesem Zeitpunkt begann der Durchbruch der technischen Keramiken auch abseits der traditionellen Anwendungsfelder. Beschleunigt wurde der Fortschritt durch stetig steigende Anforderungen.

derungen an die Werkstoffe, vor allem im Bereich der Luft- und Raumfahrt und Reaktortechnik [KOL04]. Die Adaption der verbesserten Prozesstechnik und der instrumentellen Analytik führte dazu, dass sich diese Werkstoffgruppe mittlerweile gleichberechtigt neben den anderen Werkstoffgruppen darstellt und in bestimmten High-Tech-Anwendungen nicht mehr wegzudenken ist.

Gegenüber den Werkstoffklassen der Metalle und Polymere zeichnen sich Keramiken durch eine sehr gute Korrosions-, Oxidations- und Kriechbeständigkeit, eine ausgezeichnete thermische Stabilität sowie eine hohe Festigkeit bei vergleichsweise geringer Dichte aus (Abb. 1.2).

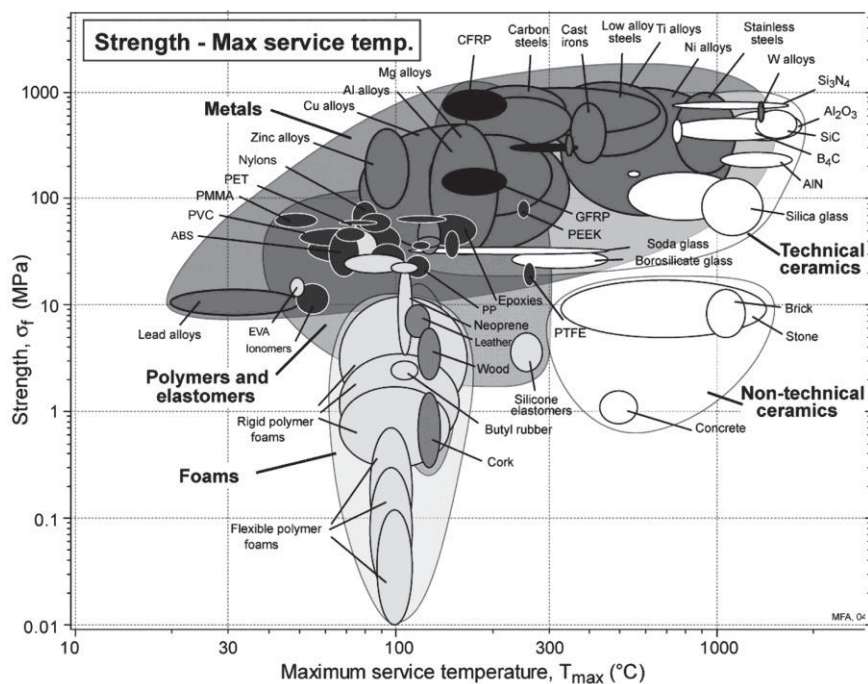


Abb. 1.2 Vergleichende Darstellung der maximalen Einsatztemperatur der Werkstoffklassen bezogen auf deren Festigkeit [ASH05]

Die traditionelle Herstellung von keramischen Bauteilen über die sogenannte „Pulverroute“ erfordert jedoch zum einen sehr hohe Temperaturen während des Sinterprozesses, zum anderen schließt sich bei komplexen Strukturen in vielen Fällen eine aufwendige Nachbearbeitung an. Dieser Bearbeitungsschritt kann aufgrund der Härte und Sprödigkeit der Keramik hohe Kosten verursachen, die einen Anteil von bis zu 50 % der Gesamtherstellungskosten darstellen können [GRE98]. Eine Alternative zur Erzeugung von Keramiken basiert auf der Verwendung von polymeren Vorstufen, sogenannten Precursoren. Die Keramisierung geeigneter Precursoren ist ein vergleichsweise junges Verfahren, dessen wesentlicher Vorteil in der kunststofftechni-



sehen Verarbeitbarkeit dieser Substanzklasse liegt. Darüber hinaus sind die benötigten Prozesstemperaturen im Vergleich zu den pulverkeramischen Verfahren deutlich niedriger. Nachteilig wirkt sich bei der Verwendung von Precursoren die Schwindung während der Pyrolyse, bedingt durch die Umwandlung des Polymers zur Keramik, aus. Damit eignet sich die Precursorroute nicht zur Produktion großvolumiger Bauteile, weswegen die Haupteinsatzgebiete im Bereich Faserherstellung, Matrixaufbau bei CMCs (Ceramic Matrix Composite) und Beschichtungen zu finden sind.

Durch die Wahl der molekularen Struktur und Zusammensetzung der Ausgangspolymere, der Pyrolyseparameter sowie den möglichen Einsatz von Füllstoffen, ist ein gezieltes Gefügedesign der so hergestellten Keramiken möglich. Besonders Beschichtungen auf Basis präkeramischer Polymere gewinnen, aufgrund der Applizierbarkeit der Schichten über einfache Lackierverfahren wie Sprühen oder Tauchen und damit der Möglichkeit komplexe Geometrien zu beschichten, zunehmend an Bedeutung. Wegen der exzellenten chemischen und thermischen Stabilität der precursorbasierten Schichten können diese die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Metallen deutlich verbessern [GUE10]. Gerade der Schutz metallischer Bauteile vor Korrosion und Verschleiß hat in den letzten Jahren, bedingt durch die steigenden Rohstoffpreise, enorm an Bedeutung gewonnen. Allein in Deutschland wird durch Korrosion und deren Folgen jährlich ein gesamtwirtschaftlicher Schaden von etwa 3 - 4 % des Bruttosozialprodukts verursacht [GFK12].

In vielen Fällen ist die einzige praktikable Lösung die Oberfläche an die Anforderungen im Einsatz anzupassen, diese durch Beschichtung zu funktionalisieren. Es existiert bereits eine Vielzahl von Möglichkeiten, metallische Bauteile durch Beschichtung vor Oxidation und Korrosion zu schützen. Allerdings sind diese Beschichtungsverfahren wie Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD) und thermisches Spritzen apparativ aufwendig und kostenintensiv. Eine zentrale Herausforderung ist es, die Kosten für die Beschichtung zu reduzieren unter Beibehaltung des Korrosions- und Verschleißschutzes. Eine Alternative zu den aufgeführten Herstellungsverfahren stellt die Precursortechnologie dar. Die Kombination aus prozesstechnischen und ökonomischen Vorteilen durch die kunststofftechnische Verarbeitbarkeit dieser Materialklasse auf der einen Seite und den hervorragenden Werkstoffigenschaften auf der anderen Seite, zeigen das Potential dieser Technologie deutlich auf.



Zielsetzung

Um Stahlsubstrate vor Verschleiß und Korrosion zu schützen werden unter anderem keramische Schutzschichten eingesetzt. Stand der Technik stellen v. a. Beschichtungen auf der Basis von ZrO_2 , Mullit und Al_2O_3 dar. Diese werden überwiegend durch kostenintensive thermische Spritzverfahren und PVD-Techniken appliziert [CAO04, KOL04].

Durch die Entwicklung von Schichtsystemen auf der Basis von Precursoren, die über einfache Verfahren aus der Lackiertechnik auftragbar sind und eine sehr gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit aufweisen, stünde eine kostengünstige Alternative zu den bestehenden Schichtsystemen zur Verfügung.

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth wird seit Jahren auf dem Gebiet der Precursortechnologie, speziell den Poly(carbo)silazanen, geforscht und gearbeitet. Dabei wurde für die Herstellung keramischer Beschichtungen und Fasern das Polycarbosilazan ABSE entwickelt und zunehmend verbessert [LUE97, MOT98, MOT00, MOT02a, MOT02b, TRA01]. Diese ABSE-abgeleiteten Beschichtungen wurden bereits erfolgreich auf Leichtmetallen sowie verschiedenen Stahlsorten appliziert und getestet. So konnte die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Kupfer, Magnesium und Edelstahl durch diese optimierten Precursorschichten deutlich verbessert werden. Außerdem belegen die Untersuchungen, dass die Auslagerung der Schichten an Luft erfolgen kann und somit keine Inertbedingungen nötig sind. Es bildet sich eine amorphe, dichte, gut haftende Si(N)CrO-Schutzschicht [GUE10]. Zusätzlich ist es durch den Einbau von Sauerstoff möglich, die keramische Ausbeute zu steigern, wodurch sich dickere, defektfreie Schichten erzeugen lassen [GUE04, GUE09b, GUE10, MOT04a, MOT04b].

Der Schutz vor Oxidation und Korrosion von Metallsubstraten durch precursorbasierte Beschichtungen lässt einen Metall-Keramik-Verbundwerkstoff entstehen, durch den die positiven Eigenschaften der Metalle und der Keramik vereint und die negativen Eigenschaften überdeckt werden sollen. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Die den Precursoren inhärente Schwindung während der Pyrolyse sorgt dafür, dass die kritische Schichtdicke dieser Beschichtungen auf ca. 1 μm begrenzt ist. Zudem kann es für Anwendungen, bei denen die Beschichtungen starken tribologischen Belastungen ausgesetzt sind, notwendig sein, das Eigenschaftsspektrum dieser Beschichtungen durch den Einbau von Füllstoffen zu erweitern und zu verbessern. Dies führt zu einem Partikelverbundwerkstoff, der die Lebensdauer beschichteter Bauteile,



durch die Steigerung der Schichtdicke im Vergleich zu ungefüllten Systemen und den damit gewonnenen zusätzlichen Abnutzungsvorrat, deutlich erhöhen kann. Diese Aufgabenteilung innerhalb der Beschichtung soll zu einer Kombination aus schützender Wirkung vor Oxidation und Korrosion, wie sie die ungefüllten Precursor-schichten zeigen, und zu einer, auf die jeweilige Anwendung angepassten, tribologischen Belastbarkeit der Schichten führen. Als Füllstoffe werden die beiden Bornitrid-Modifikationen hBN (hexagonal) und cBN (kubisch) mit ihren charakteristischen Eigenschaften verwendet. Während sich hexagonales Bornitrid als exzellenter Trockenschmierstoff bewährt hat, zeichnet sich kubischer Bornitrid durch seine extreme Härte aus.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung von Bornitrid-gefüllten PDC-Schichten. Die Applikation dieser Schichten soll mittels Tauchbeschichtung erfolgen, wobei nicht nur die einzelnen Prozessschritte betrachtet werden. Vielmehr wird eine lückenlose Prozesskette angestrebt, ausgehend von der Herstellung der Beschichtungssuspensionen, über die Beschichtung mittels Dip-Coating-Verfahren, bis hin zur Pyrolyse. Wichtig dabei ist zunächst die Abstimmung der Volumenanteile Füllstoff-Precursor-Dispergator-Lösungsmittel für die beiden Systeme auf das Tauchbeschichtungsverfahren, da die Eigenschaften dieses Verbundwerkstoffes stark von der Verteilung, Orientierung und Art der Füllstoffe abhängig sind.

Ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die Erhaltung der Schutzfunktion, ist die Untersuchung der resultierenden Schichten hinsichtlich Schichtmorphologie und -porosität. Es wird versucht die Schichtdicke durch Veränderung von Ziehgeschwindigkeit und Pyrolysetemperatur zu variieren. Dabei soll weiterhin eine gute Haftfestigkeit auf dem Substrat gewährleistet sein. Eine Qualifizierung bzw. Quantifizierung dieser Schichteigenschaften erfolgt mit Hilfe des Scratch-Tests, der Gitterschnittmethode und Umformversuchen beschichteter Proben. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte und E-Modul der gefüllten Beschichtungssysteme werden mittels Nanoindentation bestimmt.

Um den Einsatz der Beschichtungen unter extremen Bedingungen zu testen, wie sie z. B. in chemischen Anlagen, im Abgasstrang von Kraftfahrzeugen und in Müllverbrennungs- bzw. Biomasseverbrennungsanlagen herrschen, werden diese statischen, isothermen Oxidationsversuchen, Dauertauchversuchen in 1-molarer (1M) Salzsäure und Thermoschockuntersuchungen unterzogen.



Der Einfluss des jeweiligen Füllstoffes auf die Abrasionsbeständigkeit der Beschichtungen wird mit Hilfe des Taber-Abraser-Tests gemessen.

Zusätzlich wird das tribologische Verhalten der cBN/hBN-gefüllten Beschichtungen auf SiC-Gegenkörpern bei trockener Gleitreibung untersucht. Die dabei vorherrschenden Reibungs- und Verschleißmechanismen sollen herausgearbeitet und auf dieser Grundlage ein möglicher Einsatz in keramischen Gleitlagern und Gleitringdichtungen diskutiert werden. Ziel dabei ist es zu ermitteln, inwieweit deren Trockenlauf- bzw. Notlaufeigenschaften dadurch verbessert werden bzw. welchen Einfluss das Einbringen der Füllstoffpartikel in die Beschichtung auf die Verschleißbeständigkeit dieser Gleitpaarung hat.



2 Literaturübersicht

In diesem Kapitel wird zunächst allgemein die Herstellung von keramischen Werkstoffen über die Precursorroute beschrieben, anschließend Synthese, Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten von Polysilazanen dargestellt und schließlich in einer Übersicht das Anwendungspotential dieser Si-basierten Polymere aufgezeigt.

2.1 Polymerabgeleitete keramische Werkstoffe

Die thermolytische Zersetzung kondensierter molekularer Vorstufen, sog. Precursoren, liefert Materialien, die als polymerabgeleitete Keramiken (**Polymer-Derived-Ceramics**, PDCs) bezeichnet werden. Dadurch wird der Aufbau völlig neuer keramischer Materialien in atomaren Dimensionen ermöglicht, wobei die Zusammensetzung und die Struktur der Materialien in weiten Grenzen variierbar und dadurch ein breites Anwendungsspektrum zugänglich ist.

Die Herstellung solcher Materialien stellt ein relativ junges Forschungsgebiet dar. Erst in den letzten 30 Jahren konnten diese PDCs als eine Alternative zu den klassischen Herstellungsrouten für Keramiken an Bedeutung gewinnen. Dies spiegelt sich auch in der Anzahl der in den letzten Jahren zum Thema PDC erschienenen Publikationen wider (Abb. 2.1) [COL10a].

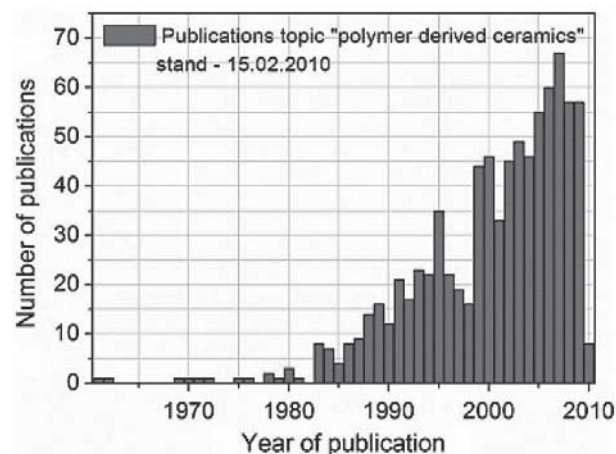


Abb. 2.1 Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Thema PDC [COL10a]

Im Vergleich zur konventionellen pulvertechnologischen Herstellungsrouten von Keramiken zeichnet sich das Precursorverfahren dadurch aus, dass eine Vielzahl chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Systeme herstellbar ist, welche durch Formgebungsverfahren aus dem Bereich der Kunststofftechnik verarbeitbar und



dadurch in unterschiedliche Geometrien, wie Fasern, Schichten und Vollkörper umwandelbar sind.

Die Herstellung von Keramiken über die Precursorroute lässt sich in vier große Bereiche unterteilen [GRE00]:

- Synthese molekularer Vorstufen (Precursoren) aus monomeren Einheiten
- Formgebung über kunststofftechnische Verfahren (Dip-Coating, Faserspinnen, Extrudieren, Pressen, ...)
- Katalytische oder thermisch induzierte Vernetzung in einen uneschmelzbaren und unlöslichen Duroplasten
- Thermische Umwandlung in eine amorphe oder kristalline Keramik

Voraussetzung für die Keramisierbarkeit von Precursoren ist deren möglichst vollständige Vernetzung zu einem duroplastartigen Material. Dies ist durch die thermische Aktivierung entsprechender funktioneller Gruppen möglich, wobei oft Temperaturen zwischen 200 und 400 °C notwendig sind [PEU90, BIL98]. Daher wird alternativ die Vernetzung mittels Elektronenstrahl, radikalischer Initiatoren oder metallorganischer Katalysatoren bei Temperaturen von 80 bis 130 °C durchgeführt [COL10b]. Die Organik-Anorganik-Umwandlung findet im Temperaturbereich von 400 bis 1500 °C statt, wobei diese sowohl in reaktiver als auch in inerte Umgebung erfolgen kann (z. B. NH₃, Luft) und dadurch die Zusammensetzung der resultierenden Keramik einstellbar ist [GRE95]. Im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C zersetzt sich der Precursor teilweise und wandelt sich in eine amorphe Keramik um. Dies geschieht unter Abspaltung funktioneller, meist organischer Gruppen, womit ein deutlicher Masseverlust verbunden ist. Dieses Entweichen der gasförmigen Abspaltprodukte führt zu einem Anstieg der Dichte, verbunden mit einer starken Schwindung. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C ist durch Umordnungsprozesse im amorphen keramischen System ein weiterer Dichteanstieg zu verzeichnen. Abhängig vom verwendeten System findet bei noch höheren Temperaturen eine Umwandlung in eine kristalline Keramik statt, bevor es zu deren Zersetzung kommt.

Ein präkeramisches Polymer sollte demzufolge einige, für die Umwandlung in eine Keramik, wichtige Anforderungen erfüllen [COL10b]:

- Ein ausreichend hohes Molekulargewicht für eine hohe keramische Ausbeute



- An die Formgebung angepasste rheologische Eigenschaften
- Ausreichend reaktive Gruppen für die Vernetzung in ein unlösliches, un-schmelzbares Polymer (Duroplast)

Die bei der Pyrolyse stattfindende Organik-Anorganik-Umwandlung geht einher mit einem relativ großen Masseverlust. Die keramische Ausbeute ergibt sich nach Gleichung 1:

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

Um eine möglichst hohe keramische Ausbeute zu gewährleisten, muss ein hoher Vernetzungsgrad und ein hohes Molekulargewicht erzielt werden. Darüber hinaus ist ein möglichst geringer Anteil an organischen Gruppen anzustreben, wodurch der Masseverlust gering gehalten und die Schwindung reduziert werden kann [GRE00, WYN84].

Während die kunststofftechnische Verarbeitung von Precursoren gut beherrscht wird, ist die Herstellung keramischer Vollkörper eher schwierig zu realisieren. Durch die Abspaltung gasförmiger Zersetzungsprodukte und damit verbunden dem Dichteanstieg von ca. 1 auf 3 g/cm³ während der Umwandlung in ein anorganisches Material, kommt es zu einer beträchtlichen Schwindung und der Entstehung von offener und geschlossener Porosität von bis zu 50 Vol. % (Abb. 2.2, links) [GRE95]. Dadurch entstehen große innere Spannungen, die zur Zerstörung des Formkörpers führen können.

Das Einbringen von Füllstoffen ist eine Möglichkeit, um die bei der Pyrolyse entstehenden Spannungen zu reduzieren und somit die Schwindung und Porosität zu minimieren. Dabei unterscheidet man zwischen aktiven und passiven Füllstoffen. Das Einbringen dieser passiven Füllstoffe führt zu einer Reduzierung des Precursoranteils und dadurch zu einer Verringerung der Schwindung während der Umwandlung (Abb. 2.2, Mitte). Beim AFCOP-Verfahren (**A**ctive **F**iller **C**ontrolled **P**olymer **P**yrolysis) werden aktive Füllstoffe eingesetzt, wobei durch Reaktion dieser mit den Zersetzungsprodukten des Polymers und/oder der Umgebungsatmosphäre es zu einer Volumenzunahme kommt, so dass die Volumenänderung während der Polymerum-



wandlung nahezu kompensiert wird (Abb. 2.2, rechts). Dadurch ist die Herstellung von endkonturnahen Bauteilen, sog. Near-Net-Shape Keramiken, möglich [GRE98].

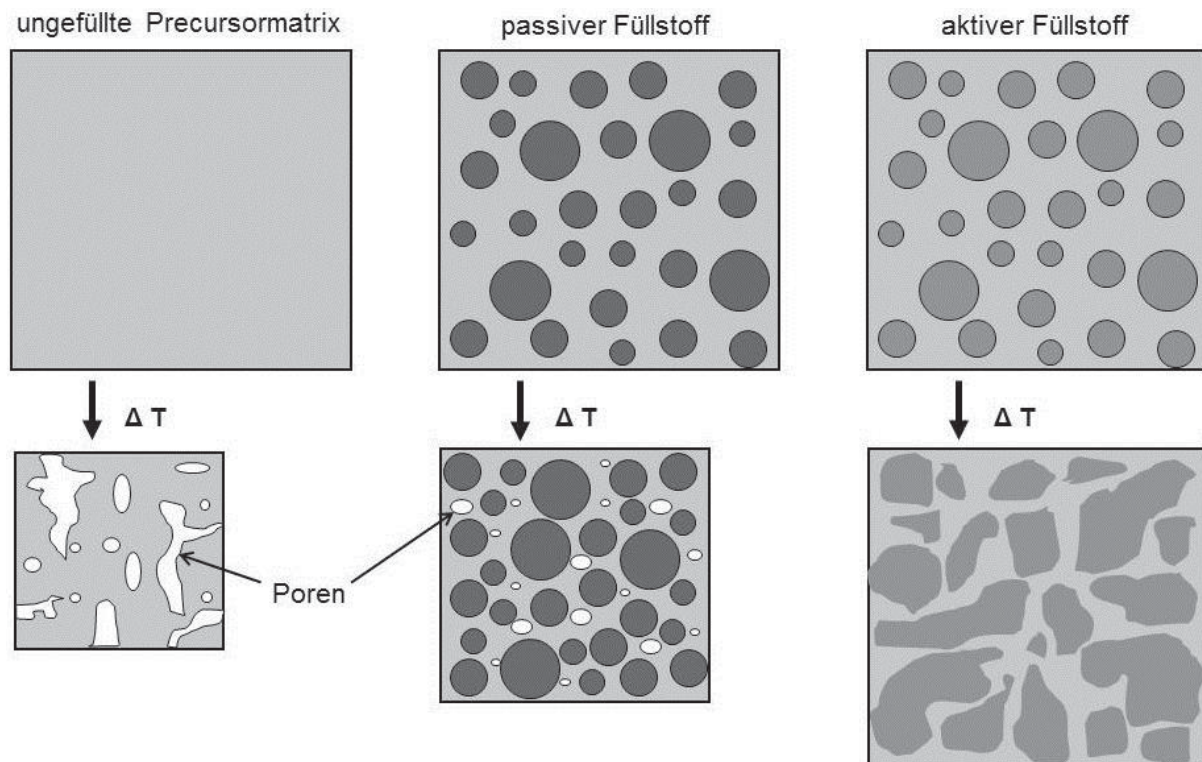


Abb. 2.2 Resultierende Schwindung und Porosität nach der Pyrolyse eines ungefüllten Systems (links), Einsatz eines passiven (Mitte) und eines aktiven Füllstoffes (rechts) [GRE95]

Um das gesamte Potential der PDCs auszuschöpfen, ist ein vollständiges Verständnis der Korrelation zwischen der Polymerarchitektur, der chemischen Zusammensetzung, der amorphen Struktur auch bei höheren Temperaturen und der dazugehörigen Gefügeentwicklung während der Pyrolyse von enormer Bedeutung. Die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur und damit verbunden die makroskopischen Eigenschaften der resultierenden Keramik werden unmittelbar durch die Molekularstruktur des Polymers bestimmt. Zahlreiche Arbeiten zielen darauf ab, diese chemischen und mikro- bzw. nanostrukturellen Veränderungen während der Umwandlung in eine Keramik aufzuklären. Dazu wurden unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt, wie z. B. Thermogravimetrie TG, Nuclear Magnetic Resonance-Spektroskopie NMR, Röntgendiffraktometrie XRD, Neutronen-Spektroskopie NS, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie REM, Transmissionselektronenmikroskopie TEM, Elektronen-Energieverlustspektroskopie EF-TEM und Energiefilterungs-Transmissionselektronenmikroskopie EELS [BAH92, BAH93b, BIL01,