



1 Einleitung und Zielsetzung

Hochtemperatur- und Ultrahochtemperatur-Verbundwerkstoffe (**H**igh **T**emperature **C**eramics, **HTCs** und **U**ltra-**H**igh **T**emperature **C**eramics, **UHTCs**) vereinen exzellente mechanische Eigenschaften wie einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Härte sowie eine hohe Festigkeit und gelten deshalb als potentielle Kandidaten für Struktur- anwendungen bei Anwendungstemperaturen über 1300 °C [Bew03, Lev02, Wuc07]. Als Materialien für die (U)HTC-Verbundwerkstoffe kommen größtenteils binäre keramische Phasen auf Basis von Refraktärmetallen der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems zum Einsatz.

Bei Betrachtung der Refraktärmetalle mit einer Dichte von $< 10 \text{ g/cm}^3$ weist Niob mit 2468 °C den höchsten Schmelzpunkt auf. Vor allem die binären keramischen Phasen im System Nb-N und Nb-C besitzen Schmelzpunkte weit über 2000 °C sowie eine hohe Härte und hohe Festigkeiten [Pie96, Len00a]. Werkstoffe und Legierungen auf Basis von Nb/Nb₅Si₃ zeichnen sich vor allem durch eine hervorragende Kriechbeständigkeit sowie eine hohe Festigkeit und Steifigkeit bei Temperaturen über 1300 °C aus [Bew03, Men91].

Die hohen Schmelzpunkte dieser Phasen erschweren jedoch die Herstellung von Niob-basierten Verbundwerkstoffen über die klassischen schmelz- oder pulvermetallurgischen Verfahren. So sind für die Herstellung sehr hohe Temperaturen bzw. komplexe und energieintensive Prozesse notwendig, die meistens mit aufwändiger Pulveraufbereitung bzw. Pulversynthese einhergehen [Yeh04, Yeh05, Ma00, Mur01]. Eine Alternative zu den klassischen Herstellungsverfahren stellt die Route der polymerabgeleiteten Keramiken (**P**olymer **D**erived **C**eramics, **PDCs**) dar. Dabei finden z.B. SiCN-Polymere (Precursoren) Anwendung, die sich über eine thermische Behandlung (Pyrolyse) bereits bei Temperaturen bis 1000 °C in eine amorphe Keramik umwandeln lassen. Zudem haben die Vorarbeiten von Delpero [Del13] gezeigt, dass es während der Pyrolyse bei $T \geq 1000 \text{ °C}$ unter inerten Bedingungen zur Bildung einer Gradientenschicht zwischen einer nur wenigen μm dicken SiCN-Schicht und einem Substrat aus elementarem Niob kommt. Diese Gradientenschicht setzt sich aus unterschiedlichsten karbidischen, nitridischen und silizidischen Niob-Phasen zusammen.

Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf Basis Niob-Partikel gefüllter SiCN-Precursoren Multiphasen-Verbundwerkstoffe im System Nb-Si-C-N zu entwickeln,



die die Vorteile der keramischen und silizidischen Niob-Phasen vereinen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Füllstoffanteile sowie der hohen Reaktivität des elementaren Nb und der SiCN-Precursoren soll es möglich sein, gezielt NbC_x , NbN_x und Nb_xSi_y Phasen in definierter Zusammensetzung zu erzeugen. Über die resultierende Phasenzusammensetzung und die Mikrostruktur können somit spezifische Eigenschaften des Multiphasen-Verbundwerkstoffes gesteuert werden.

Methodik

Abb.1 zeigt schematisch die beiden Ansätze, die zur Herstellung der Nb(Si,C,N) Verbundwerkstoffe in der vorliegenden Arbeit angewendet werden.

Der erste Teil (I.) befasst sich mit der reaktiven Pyrolyse von Niob-Partikel gefüllter SiCN-Precursoren, die auf Basis pulverförmiger Ausgangskomponenten über einen Warmpressvorgang zu stabilen und handhabbaren Grünkörpern verdichtet werden. Im Vordergrund stehen dabei die während der Pyrolyse ablaufenden Reaktionen an der Nb/SiCN-Grenzfläche sowie die Charakterisierung der in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil und der Pyrolysetemperatur entstehenden Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur.

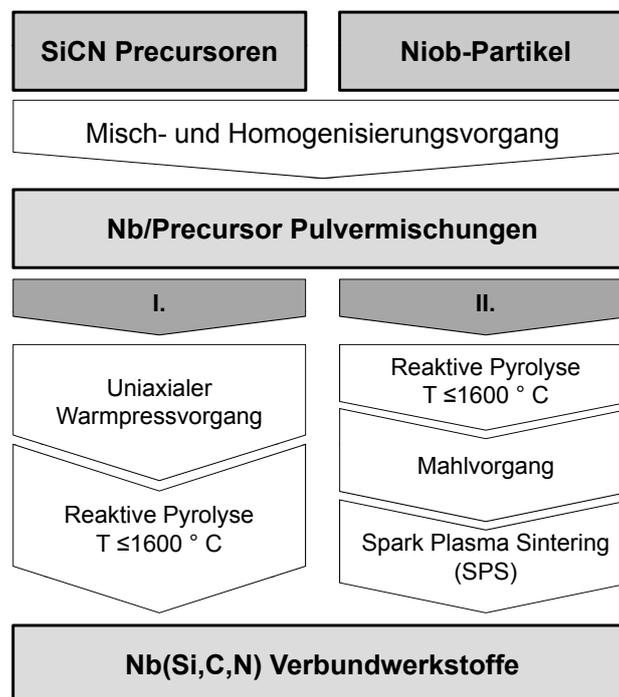


Abb. 1: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsprozesses der Nb(Si,C,N) Verbundwerkstoffe



Auf Basis dieser Ergebnisse werden im zweiten Teil (II.) Nb(Si,C,N) Multiphasen-Pulver synthetisiert und mittels der SPS-Technologie (**S**park **P**lasma **S**intering) verdichtet. Dieses feld- und druckunterstützte Sinterverfahren ermöglicht es, auch schwer sinterbare Materialien mit hohen Schmelzpunkten zu verdichten [Fir10, Gro00, Kim88, Ris94]. Am Ende soll herausgearbeitet werden, ob durch die hohen Heiz- und Abkühlraten die Phasengleichgewichte sowie Gefügestrukturen der Multiphasen-Pulver nach dem Sintern erhalten bleiben. Der Fokus liegt vor allem auf der Charakterisierung des Sinterverhaltens, der entstehenden Mikrostruktur und ausgewählter mechanischer Eigenschaften wie Härte, E-Modul und Bruchzähigkeit der Nb(Si,C,N) Verbundwerkstoffe.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Polymerabgeleitete Keramiken

2.1.1 Einführung

Die Route der polymerabgeleiteten Keramiken (**P**olymer **D**erived **C**eramics, PDCs) stellt seit längerem eine konkurrenzfähige Alternative zu konventionellen Verfahrens- und Sintertechniken dar, um Hochleistungskeramiken herzustellen. Die bei dieser Route zum Einsatz kommenden Precursoren bzw. präkeramische Polymere sind oligomere oder polymere, metallorganische Verbindungen, die durch thermisch induzierte Umwandlungsprozesse (Pyrolyse) in eine amorphe oder kristalline Keramik überführt werden.

Die Einteilung in oxidische (z.B. Silikone) und nicht-oxidische (z.B. Silane, Silazane) Precursoren erfolgt im Allgemeinen anhand des Grundgerüsts der Polymere. Abb. 2 zeigt die Struktur bzw. Zusammensetzung des Grundgerüsts einiger ausgewählter, Si-basierter Precursoren.

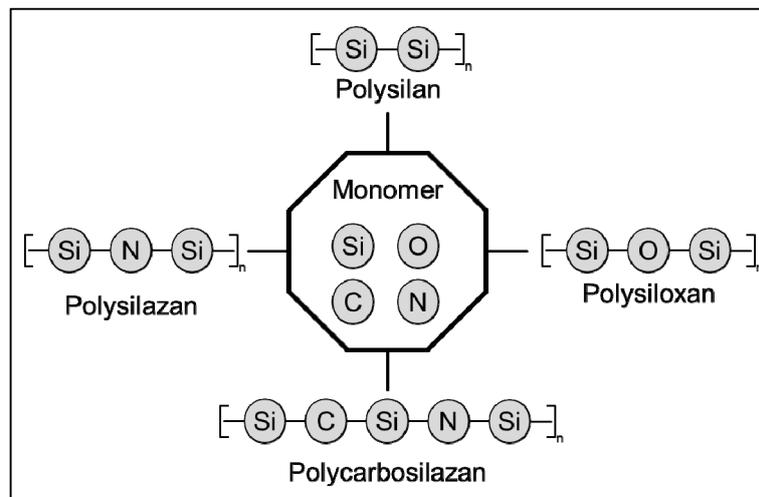


Abb. 2: Einige ausgewählte Si-basierte präkeramische Polymere (nach Bill und Aldinger [Bil95])

Die chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Keramik ist direkt von der Struktur des Ausgangspolymers abhängig. Während sich beispielsweise aus Polysiloxanen Si(C)O Keramiken durch Pyrolyse erzeugen lassen, können aus Organopolysilazanen mit funktionellen Methyl- und Vinylgruppen oder Polycarbosilazanen SiCN-Keramiken abgeleitet werden.

Als Ausgangsstoffe für die Synthese von Organopolysilazanen kommen die in großen Mengen vorhandenen, kostengünstigen Chlorsilane zum Einsatz. Als wichtigste



Synthesereaktion gilt die Ammonolyse bzw. Coammonolyse von einem oder mehreren Chlorsilanen, die mit Ammoniak reagieren. Abhängig von den eingesetzten Chlorsilanen (zumeist Dichlorsilane) können die funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Methyl- oder Vinylgruppen, und dadurch die physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit, keramische Ausbeute und Reaktivität der resultierenden Polysilazane direkt beeinflusst und eingestellt werden [Kro00, Zie00, Bil98, Rie06]. Ähnlich zu den Kohlenwasserstoffen bilden Precursoren Polymerketten oder Ringstrukturen während ihrer Synthese. Den Grundstein für die Synthese von siliziumhaltigen Polymeren legten die Arbeiten von Kipping et al., Sock et al. und Brever et al. [Kip01, Sto21, Brev48] in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Es dauerte jedoch bis in die 1970er Jahre um auf Basis von Polysilazanen die ersten SiCN Keramiken in Form von keramischen Fasern herzustellen [Ver73].

Die Mehrzahl der kommerziellen oder im Labormaßstab synthetisierten Organopolysilazane ist im flüssigen Zustand erhältlich. Die Ausnahme bildet der, als ABSE bezeichnete, feste SiCN-Precursor, welcher über Ammonolyse von Bis(dichloromethyl)silane synthetisiert wird [Mot00, Tra00]. Über eine erst vor kurzem am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth entwickelte, katalytische Nachvernetzungsreaktion, lassen sich jedoch auch kommerziell erhältliche, flüssige Polysilazane soweit verändern, dass feste Polymere mit thermoplastischen Eigenschaften hergestellt werden können. Voraussetzung dafür sind jedoch geeignete funktionelle Gruppen [Mot12, Flo13].

2.1.2 Umwandlungs- und Pyrolyseverhalten

Um aus dem Precursorpolymer eine amorphe SiCN oder kristalline SiC/Si₃N₄-Keramik zu erzeugen, sind eine Vielzahl an thermisch induzierten Umwandlungs- bzw. Umordnungsvorgängen notwendig. Die dabei ablaufenden Reaktionen lassen sich grob in „Precursorvernetzung“ und „Precursorpyrolyse“ unterteilen. Die Pyrolyseatmosphäre hat zudem maßgeblichen Einfluss auf die resultierende Phasenzusammensetzung in der Keramik. Im Folgenden soll die grundsätzliche Abhängigkeit des Umwandlungs- und Pyrolyseverhaltens von der Pyrolysetemperatur und der Ofenatmosphäre erläutert werden.

Nach der Synthese weisen Organopolysilazane im Allgemeinen ein niedriges Molekulargewicht auf. Die Precursorvernetzung ist ein wichtiger Schritt, um ein hohes Molekulargewicht durch Erzeugung eines dreidimensionalen Polymernetzwerks



(Polymerisation) einzustellen und somit eine hohe keramische Ausbeute α_c nach der Pyrolyse zu erzielen. Die keramische Ausbeute α_c ist dabei als Quotient aus der Masse der pyrolysierten Keramik (m_c) und der Masse des eingesetzten Precursors im polymeren Zustand (m_p) definiert (Gl. 2.01)

$$\alpha_c = \frac{m_c}{m_p} \quad (2.01)$$

Der strukturelle Aufbau und die funktionellen Gruppen des Precursorpolymers haben einen direkten Einfluss auf die ablaufenden Vernetzungsreaktionen.

Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen, ist in Abb. 3 die chemische Struktur des Polycarbosilazans ABSE (links) und des Organopolysilazans HTT 1800 (rechts) dargestellt.

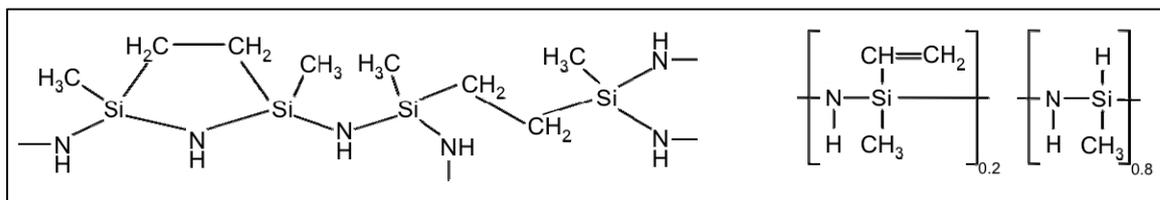


Abb. 3: Chemische Struktur der Polysilazane ABSE (links) und HTT 1800 (rechts)

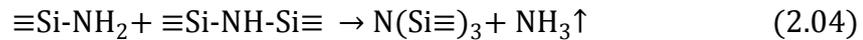
Der ABSE Precursor weist neben NH-Funktionalitäten und Methyl-Gruppen auch Ethylen-Gruppen ($\equiv\text{Si}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$) auf. In der Polymerkette ist zusätzlich Kohlenstoff zu finden. HTT 1800 weist im Vergleich dazu eine abweichende Struktur auf. Die monomeren Einheiten basieren ausschließlich auf Si-N Bindungen. Neben NH- und CH_3 -Funktionalitäten existieren Vinylgruppen, die die Vernetzungskinetik erhöhen und dadurch den Vernetzungsgrad des Precursorsystems steigern [Flo13].

Erste Vernetzungsreaktionen von Si-H mit Vinylgruppen (Hydrosilylierung, Gl. 2.02) oder Kondensationsreaktionen wie Transaminierung (Gl. 2.03 und 2.04) finden im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C statt [Cho92].

Hydrosilylierung:



Transaminierung:



Das thermoplastische Polymer wird dabei in ein unschmelzbares und unlösliches Polymer überführt. Als weitere Vernetzungsreaktionen sind noch Dehydrogenierung bzw. Dehydrokopplung von Si-H und N-H Gruppen und die Polymerisation von Vinylgruppen zu nennen [Cho92]. Durch die Verwendung von Katalysatoren, wie z.B. Pt- oder Pd-Verbindungen [Lav91] oder Initiatoren, z.B. Peroxide [Tor90], lassen sich die Vernetzungstemperaturen auf unter 150 °C reduzieren. Je nach Art der Vernetzungsreaktion dampfen bereits in diesem Temperaturbereich erste flüchtige Abspaltungsprodukte wie Ammoniak (durch Transaminierung), Wasserstoff (durch Dehydrokopplung [Cho92]) oder ganze oligomere Einheiten ab, was mit einem Massenverlust von bis zu 5 Gew.-%, begleitet von einem geringen Anstieg der Dichte von 1,1 g/cm³ auf 1,3 g/cm³ [Wei02], verbunden ist.

In Abb. 4 ist dieser Zusammenhang zwischen Massenverlust und Dichteanstieg während der Pyrolyse graphisch dargestellt.

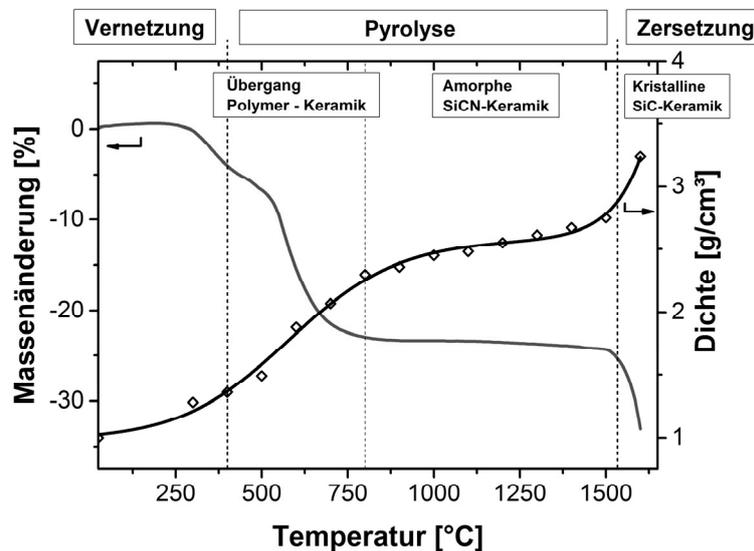


Abb. 4: Charakteristische Massen- und Dichteänderung eines Polysilazans während der thermischen Auslagerung unter inerten Bedingungen [nach Wei02]

Der höchste Massenverlust bei gleichzeitigem Anstieg der Dichte von 1,3 g/cm³ auf rund 2,3 g/cm³ findet während des Übergangs vom polymeren Zustand in ein amorphes, anorganisches SiCN-Netzwerk im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C

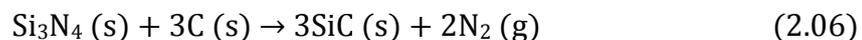


statt. Dabei wandelt sich das vernetzte Polymer langsam in ein keramisches Material um. Währenddessen zersetzen sich hauptsächlich organische Gruppen unter Abspaltung gasförmiger Spezies wie Methan aber auch Wasserstoff, welche zur Bildung offener Porosität führt [Gre00, Kro00]. Zudem zeigten Bill et al., dass Si-N Bindungen im Vergleich zu Si-C Bindungen energetisch günstiger sind und sich daher vermehrt ausbilden [Bil01]. Trassl et al. bestätigten dies in ihren Untersuchungen verschiedener Organopolysilazane und zeigten, dass das Verhältnis von Si-C zu Si-N Bindungen in der amorphen Si-C-N Matrix im Bereich von 1:2 bis 1:4 variieren kann [Tra02a].

Der Überschuss an Kohlenstoff bei Organopolysilazanen führt im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C zur Ausscheidung von feinst verteiltem, amorphen Kohlenstoff, welcher sich bei Temperaturen um 1500 °C in ein turbostratisches Netzwerk umwandelt [Tra02]. Im Temperaturbereich von 800 bis 1400 °C kommt es mit zunehmender Temperatur zur Bildung von SiC- und SiN-reichen Umgebungen. Ab Temperaturen von über 1400 °C führen diese Umordnungsprozesse schließlich zur Ausbildung kristalliner α -Si₃N₄ und β -SiC Bereiche [Sto01]. Die Umwandlung des amorphen und metastabilen SiCN- Netzwerks in die thermodynamisch stabileren kristallinen Phasen kann mittels der in Gl. 2.05 beschriebenen Reaktionsgleichung zusammengefasst werden [Kle99, Kro00].



Wird die Temperatur weiter gesteigert, verarmt die Precursorkeramik durch carbothermische Reaktion vollständig an Stickstoff. Der feinverteilte freie Kohlenstoff reagiert mit der Si₃N₄ Phase zu SiC unter Stickstoffabspaltung nach der in Gl. (2.06) dargestellten Reaktion [Pra12, Kle99]:



Durch die Ofenatmosphäre und den Druck lässt sich der Temperaturbereich, in dem Si₃N₄ mit Kohlenstoff reagiert, variieren [Seh94]. Während unter Argon die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, erfolgt die Zersetzung des Siliziumnitrids unter Stickstoffatmosphäre erst ab Temperaturen über 1540 °C [Sto01]. Zusätzlich verschiebt der vorhandene freie Kohlenstoff die Kristallisation zu höheren Temperaturen [Bil01].



2.1.3 Anwendungspotential polymerabgeleiteter Keramiken

Im Vergleich zur traditionellen Pulverkeramik bietet die PDC-Route die Möglichkeit, bei Herstellungstemperaturen von 1000 °C amorphe SiCN-Keramiken mit einer hohen Härte und Festigkeit sowie sehr guten Oxidationseigenschaften abzuleiten.

Die während der Pyrolyse erfolgende Volumenschwindung von 50 bis 75 % macht die Herstellung großvolumiger monolithischer Siliziumkarbid oder Siliziumnitrid Keramiken mittels präkermischer SiCN-Precursoren unmöglich. Daher finden Precursorkeramiken hauptsächlich bei Materialien mit sehr geringem Bauteilvolumen, wie Beschichtungen oder Fasern, Anwendung.

Shah und Raj [Sha02] entwickelten ein Verfahren, welches die Herstellung dichter SiCN-Keramiken mit geringen Abmessungen und einfacher Geometrie ermöglicht. Durch druckunterstützte Vernetzung des Polymers in Kombination mit kontrollierter Pyrolyse bei 1000 °C war es möglich, eine dichte amorphe Keramik herzustellen. Darüber hinaus führte die druckunterstützte Vernetzung zu einem höheren Vernetzungsgrad des Polymers, was wiederum einen geringeren Massenverlust zur Folge hatte. Die experimentell ermittelte Härte lag im Bereich von 26 GPa.

Anfang der 1990er Jahre entwickelten Greil et al. einen unter dem Namen AFCOP (**A**ctive **F**iller **C**ontrolled **P**yrolysis) bekannten Prozess, der die Schwindung von präkeramischen Si-Polymeren [Gre92, Gre95, Gre98] während der Pyrolyse reduziert. Dem oxidischen oder nicht-oxidischen Precursorsystem werden dabei aktive Füllstoffkomponenten in Form von elementaren oder binären Metallpulvern beigemischt, die während der Pyrolyse mit der Atmosphäre (N₂, Luft) oder mit gasförmigen sowie festen Bestandteilen des Precursors reagieren. Die dabei gebildeten keramischen und intermetallischen Phasen führen zu einer Expansion der Füllstoffpartikel, welche der Schrumpfung des Precursorsystems entgegenwirkt. Durch die Kombination von aktiven und passiven Füllstoffen, wie oxidische oder nicht-oxidische keramische Pulverpartikel, lassen sich neben der endkonturnahen Fertigung von keramischen Kompositwerkstoffen zusätzlich die mechanischen Eigenschaften und sowohl thermische als auch elektrische Leitfähigkeiten gezielt einstellen. Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass sich auf Basis gefüllter präkeramischer Si-Polymere neuartige Hochtemperaturwerkstoffe, keramische Verbundwerkstoffe und Metall-Keramik Verbundwerkstoffe realisieren lassen [Bra07, Wan13, Ion10, Ter13, Sud08, Dis97, Sey91, Bry92].



Neben monolithischen Keramiken lassen sich auch poröse Keramiken oder Schäume durch die Pyrolyse von präkeramischen Polymeren herstellen [Zes05, Vak09]. Schmalz et al. [Sch11] verwendeten für die Herstellung makroporöser SiCN-Keramiken ein mit Polyethylen gefülltes Polycarbosilazan. Während der Pyrolyse zersetzt sich das Polyethylen vollständig und hinterlässt kugelförmige Hohlräume. Durch Verwendung von metallmodifizierten Precursoren, z.B. Kupfer oder Platin, ist es möglich, diese Hohlräume für katalytische Anwendungen zu aktivieren [Sch11a]. Aufgrund der rheologischen Eigenschaften von festen und gleichzeitig schmelzbaren SiCN-Precursoren konnten in der Vergangenheit beachtliche Erfolge auf dem Gebiet der SiCN-Faserherstellung über Schmelzspinnverfahren erzielt werden [Kok07, Flo13].

Die dabei verwendeten präkeramischen Polymere eignen sich darüber hinaus auch für den Einsatz als Binderphase bei der Herstellung von nanostrukturierten Si_3N_4 -Werkstoffen [Deg12, Zem02]. Die Grünbearbeitbarkeit wird dadurch auf der einen Seite vereinfacht und auf der anderen Seite lässt sich der Sinterschwund der Si_3N_4 -Keramiken reduzieren.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Precursoren im polymeren Zustand lassen zusätzlich den Einsatz als Schichtsystem auf metallischen, graphitischen oder keramischen Oberflächen zu. Der Precursor wird dabei auf der Substratoberfläche mittels gängiger und aus der Lackiertechnik bekannten Beschichtungsmethoden wie Tauchen, Sprühen oder Rotation (spin-coating) appliziert. Besonders auf metallischen Oberflächen weisen Silazan-basierte Precursorsysteme eine hohe Adhäsion auf. Die auf der metallischen Substratoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen reagieren dabei mit geeigneten funktionellen Gruppen des Precursors unter Ausbildung einer chemischen Bindung [Bah93, Gue09]. Aufgrund der hohen Adhäsion lassen sich somit in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur riss freie polymere oder keramische Schichten bis zu 10 μm herstellen [Mot04, Gue09]. Durch Zugabe von aktiven oder passiven Füllstoffen lassen sich noch dickere Schichten von bis zu 100 μm realisieren. Auf Basis dieser gefüllten oder ungefüllten Schichten können beispielsweise Stahl-, Aluminium-, Kupfer- oder Refraktärmetalloberflächen wie Titan, Hafnium, Molybdän oder Niob wirksam gegen Oxidation und Korrosion geschützt werden [Gue11, Tor08, Del13, Mot04].