



Ulrich Degenhardt (Autor)

Si₃N₄/SiC(N)-Werkstoffe auf Basis präkeramischer Polymere und keramischer Pulver



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

Der weltweite Bedarf an Energie, Rohstoffen und Produktionsgütern ist in den letzten Jahren kontinuierlich angestiegen. Um die vielfältigen Herausforderungen, wie die Erschöpfung von Rohstoffquellen, die fortschreitende Umweltbelastung und die globale Klimaveränderung meistern zu können, kommt der Entwicklung und Verbesserung von modernen Werkstoffen und Herstellungsprozessen eine entscheidende Rolle zu. Ein erhebliches Potential bieten vor allem die keramischen Werkstoffe [1]. Keramiken werden bereits seit Jahrtausenden beispielsweise als Geschirr, Brennhilfsmittel und Ofenauskleidungen eingesetzt. Bis heute hat sich das Einsatzspektrum keramischer Werkstoffe durch die konsequente Verbesserung ihrer Eigenschaften deutlich erweitert, so dass ihnen in manchen Einsatzgebieten (z.B. Luft- und Raumfahrt) sogar eine Schlüsselrolle bei aktuellen und künftigen Entwicklungen zuteil wird [2].

Keramiken sind anorganische, nichtmetallische und überwiegend polykristalline Materialien, die bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt werden und ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung (Sintern) erhalten [1]. Sie basieren meist auf ionischen oder kovalenten Verbindungen, die man nach ihrem Sauerstoffgehalt in oxidische oder nichtoxidische (Nitride, Carbide, Boride,...) Werkstoffe unterteilt. Im angelsächsischen Raum umfasst der Begriff "ceramics" aber auch amorphe, anorganische Werkstoffe, wie Glas, Glaskeramik, Emaille, Baustoffe und Bindemittel (Zement, Kalk, Gips,...). Je nachdem, welche besonderen Eigenschaften die wesentliche Motivation für den Einsatz der keramischen Komponenten darstellt, untergliedert man sie außerdem in Strukturkeramiken (mechanische, thermische und tribologische Eigenschaften), Funktionskeramiken (z.B. elektrische/thermische Leitfähigkeit,...) oder Biokeramiken (v.a. Körperverträglichkeit, Resorbierbarkeit).

Problemstellung

Ein wesentlicher Nachteil keramischer Werkstoffe ist die meist sehr aufwändige, teure und energieintensive Herstellung. Wegen der sehr hohen Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen lassen sich Keramiken nicht mit plastischen Formgebungsverfahren verarbeiten, die meist zur Herstellung von Metallen und Kunststoffen eingesetzt werden. Stattdessen benötigt man keramische Pulver, die unter Zusatz eines Bindemittels durch Pressen oder Schlickergießen in Form gebracht werden. Das Bindemittel, ein Wachs oder ein Polymer, muss anschließend durch eine Wärmebehandlung wieder vollständig aus dem Formkörper entfernt werden. Dieser Schritt wird Entbindern genannt und ist in der

Regel zeit-, kosten- und energieintensiv. Erst danach erfolgt die Verdichtung des Materials durch das Sintern. Bei Temperaturen weit über 1000 °C verbinden sich die einzelnen Pulverpartikel durch gekoppelte Diffusions-, Verdampfungs- und Kondensationsprozesse. Dabei werden die Zwischenräume (Poren) im Material geschlossen, wodurch die Keramik stark schwindet. Diese Schwindung beträgt für jede Raumrichtung etwa 20 lin.-%. Bei komplexen Formen und unterschiedlichen Bauteilstärken ist zusätzlich mit Deformationen (Verzug) zu rechnen. Um letztendlich die gewünschte Bauteilgröße zu erhalten, ist bereits bei der Formgebung ein Aufmaß nötig, welches die Schwindung der Formkörper während des Sinterprozesses und den Materialabtrag bei der anschließenden Hartbearbeitung berücksichtigt. Die hohe Härte und Sprödigkeit der Keramik macht dabei den Einsatz teurer Schneidwerkstoffe (Diamantwerkzeuge) und keramikgerechter Einspanntechniken nötig, um die Anforderungen an Maßhaltigkeit und Oberflächenqualität der Bauteile erfüllen zu können.

Neben der Verbesserung und Weiterentwicklung der Eigenschaften keramischer Werkstoffe ist es daher notwendig, auch ihre Herstellung deutlich einfacher sowie energie- und kosteneffizienter zu gestalten. Die Strategieinitiative für die Keramikforschung in Deutschland [1] sieht Bedarf hinsichtlich der Optimierung der bestehenden Herstellungsprozesse, der verstärkten Einführung endkonturnaher Formgebungsmethoden (Near-net-shape-Technologien) und der Entwicklung neuer, alternativer Herstellungsrouten für keramische Werkstoffe. Insbesondere wird darauf hingewiesen, dass eine deutliche Reduzierung von Herstellungsaufwand und -kosten durch eine Reduzierung der Sinterschwindung möglich wäre.

Eine alternative Herstellungsmethode bietet die Precursortechnologie, bei der die Keramik durch die kontrollierte thermische Zersetzung siliziumorganischer Polymere (Precursoren) erhalten wird. Gegenüber der herkömmlichen Pulverkeramik bietet diese Methode zahlreiche Vorteile. Bei der Synthese können Polymere mit fast beliebiger chemischer Zusammensetzung hergestellt werden, die sich zudem durch eine homogene Elementverteilung und eine hohe chemische Reinheit auszeichnen. Über das Molekulargewicht und den Verzweigungsgrad der Molekülketten lässt sich der Aggregatzustand und die Viskosität gezielt einstellen. Die meist flüssigen oder schmelzbaren Precursoren lassen sich mit Hilfe einfacher, flexibler und kostengünstiger Verfahren (z.B. Gießen, Schmelzspinnen oder Tauchbeschichten) verarbeiten, die in der Polymertechnologie eingesetzt werden. Die Umwandlung des Polymers in eine amorphe Keramik erfolgt im Anschluss durch eine thermische Behandlung. Für die so genannte Pyrolyse sind in der Regel Temperaturen von 800 bis 1000 °C ausreichend. Gegenüber dem herkömmlichen Sintern, für welches deutlich höhere Temperaturen benötigt werden, können somit Energie und Kosten gespart werden.

Trotz dieser Vorteile wurden bisher nur keramische Schichten, Fasern und Mikrostrukturbauteile mittels siliziumorganischer Precursoren hergestellt. Die Herstellung größerer Keramikbauteile mittels Precursortechnik ist bisher jedoch nicht erfolgreich umgesetzt worden. Neben den hohen Anschaffungskosten für die Precursoren hat dies folgende Gründe:

Die Umwandlung des Polymers in eine Keramik ist mit einem starken Anstieg der Dichte verbunden. Während der Pyrolyse bis 1000 °C steigt die Dichte etwa auf das 2,5-fache des Polymers an (s. Kap. 2.1). Bei gleichbleibender Masse verringert sich das Bauteilvolumen also um 60 %. Eine endkonturnahe Fertigung dichter keramischer Bauteile nur aus Precursoren ist folglich nicht möglich. Außerdem werden während der Keramisierung des Precursors gasförmige Zersetzungsprodukte wie Methan oder Ethylen abgespalten. Diese müssen aus dem Material entweichen, verursachen Massenverluste und erhöhen somit die Schwindung und die Porosität zusätzlich. Die so genannte keramische Ausbeute ist vom Precursor abhängig und liegt in der Regel zwischen 65 und 85 Gew.-%. Je geringer die keramische Ausbeute, desto mehr Zersetzungsprodukte müssen aus dem Bauteil entweichen. Wenn diese Gase nicht ausreichend schnell durch Porenkanäle im Material entweichen können, bildet sich im Inneren des Formkörpers ein Gasdruck. Risse, Blasen und Abplatzungen sind die Folge und führen meist zu einer Schädigung oder sogar zur Zerstörung des Bauteils.

Zielsetzung und Vorgehensweise

Eine der wichtigsten nichtoxidischen Keramiken sowohl für Struktur- als auch Funktionswerkstoffe ist Siliziumnitrid (Si_3N_4 , s. Kapitel 2.2). Die üblichen Prozesse zur Herstellung von Siliziumnitridkeramiken sind allerdings sehr aufwändig und teuer, insbesondere wegen der notwendigen Entbinderung (s.o.) sowie den hohen Temperaturen (ca. 1800 °C) und ggf. Gasdrücken (bei GPSN), die für das Sintern erforderlich sind.

Ein alternativer Ansatz zur kostengünstigen Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken stellt die Kombination der konventionellen Pulverkeramik mit der Precursortechnologie dar. So könnten keramisierbare, präkeramische Polymere anstelle der konventionellen kohlenstoffbasierten Polymerbinder (z.B. Polyacrylate) zur Verarbeitung keramischer Pulver eingesetzt werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, eine Verfahrenstechnologie für Siliziumnitridbauteile zu entwickeln, die auf der Nutzung von präkeramischen Polymeren als artgleiche Binder für Siliziumnitridpulver basiert. Um eine gute Implementierung in den industriellen Maßstab zu ermöglichen, orientiert sich die Prozessführung dabei hauptsächlich an den in der Industrie etablierten Prozessen, wobei über Pulvergranulation, uniaxiales oder kaltisostatisches Pressen, Grünbearbeitung,

Entbindern und anschließendes Gasdrucksintern hochwertige Siliziumnitridbauteile hergestellt werden sollen.

Als precursorbasiertes Bindemittel soll das Polycarbosilazan ABSE verwendet werden, das am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe (CME) der Universität Bayreuth entwickelt wurde. Es zeichnet sich durch seine gute Herstellbarkeit, Verarbeitbarkeit und Beständigkeit an Luft aus. Bei thermischer Auslagerung unter Schutzatmosphäre (Pyrolyse) bildet es eine amorphe Siliziumcarbonitrid-Keramik (SiCN) und kann deshalb zur Herstellung keramischer Schichten [3-5], Fasern [6-9] und Mikrostrukturbauteilen [10,11] verwendet werden. Eine industrielle Fertigung findet durch die Fa. Clariant Produkte GmbH statt.

Die Zielsetzung dieser Arbeit untergliedert sich in folgende Schwerpunkte:

1. Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für Si_3N_4 -Grünkörper unter Verwendung des Polysilazans ABSE als keramisierbares Bindemittel

Zunächst ist es nötig, aus dem ABSE-Precursor und dem Siliziumnitridpulver rieselfähige, nichtstaubende Granulate herzustellen, die sich mittels uniaxialem bzw. kaltisostatischem Pressen zu stabilen Formkörpern verarbeiten lassen. Dabei ist zu klären, wie sich unterschiedliche Verfahrensparameter wie Precursorgehalt oder Pressdruck auf das Verdichtungs- und Vernetzungsverhalten der Granulate auswirken. Um die Fertigung komplex geformter Bauteile zu ermöglichen, sollen sich die resultierenden Formkörper durch spanende Verfahren wie Bohren, Drehen oder Fräsen bearbeiten lassen.

Während das herkömmliche Entbindern mit einer hohen Gasentwicklung verbunden ist, entstehen bei der Verwendung präkeramischer Polymere durch die hohe keramische Ausbeute (bis zu 85 Gew.-%) deutlich weniger gasförmige Zersetzungsprodukte. Ein Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die thermische Auslagerung der Formkörper deutlich schneller und kostengünstiger zu gestalten, als dies beim konventionellen Entbindern ($T_{\max} > 700 \text{ C}$, Gesamtprozesszeit $> 80 \text{ h}$) möglich ist.

2. Herstellung und Charakterisierung poröser $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe bei niedrigen Prozesstemperaturen (1000 °C)

Neben der kunststofftechnischen Verarbeitbarkeit besteht ein Vorteil präkeramischer SiCN-Polymere darin, dass für ihre Keramisierung bereits Temperaturen von 800 - 1200°C ausreichend sind. Deshalb soll in dieser Arbeit geprüft werden, ob die mit dem Precursor-Pulver-Verfahren hergestellten Formkörper nach einer Pyrolyse von 1000 °C bereits über ausreichende Materialeigenschaften, insbesondere eine mechanische Festigkeit von mindestens 50 MPa verfügen, um in ausgewählten Bereichen eingesetzt zu werden. Diese

Formkörper bestehen dann aus Si_3N_4 -Pulverpartikeln, die von der precursorbasierten, amorphen SiCN-Keramik zusammengehalten werden. Entsprechend können die hergestellten Werkstoffe als poröse $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Keramiken bezeichnet werden. Auf das kostenaufwändige Sintern könnte so verzichtet werden.

Bei der Charakterisierung dieser $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Werkstoffe soll außerdem geklärt werden, wie sich unterschiedliche Prozessparameter wie beispielsweise der Precursorbindergehalt und der Pressdruck auf das Gefüge (Mikrostruktur, Porosität) und die Eigenschaften (Biegefestigkeit) auswirken. Von besonderem Interesse ist zudem, die Schwindung der Formkörper bei der Pyrolyse möglichst gering zu halten, damit komplexe Bauteile mit einem möglichst geringen Hartbearbeitungsaufwand gefertigt werden können.

3. Herstellung dichtgesinterter Si_3N_4 -Keramiken mit reduzierter Sinterschwindung

Auch für die Herstellung von dichtgesinterten Si_3N_4 -Keramiken könnte die Precursor-Pulver-Technologie von Vorteil sein. Entscheidend dafür ist insbesondere das Umwandlungsverhalten der precursorbasierten Keramik während des Sinterns. In früheren Arbeiten [12] wurde zwar das Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten der SiCN-Precursorkeramiken (s. Kap. 2.1) bis $1800\text{ }^\circ\text{C}$ bereits untersucht, alle diese Untersuchungen fanden jedoch unter Argon oder Stickstoff mit Normaldruckatmosphäre ($0,1\text{ MPa} = 1\text{ bar}$) statt. Da der Atmosphärendruck einen starken Einfluss insbesondere auf die carbothermische Reaktion (s. Kap. 2.1, Gl. 1) hat, muss zunächst untersucht werden, wie sich die reine Precursorkeramik unter den Bedingungen des Gasdrucksinterns ($1\text{ MPa} = 10\text{ bar}$) verhält.

Anschließend sollen vorpyrolysierte $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiCN}$ -Formkörper dazu verwendet werden, um das Sinterverhalten der Precursor/Pulver-Mischungen zu untersuchen. Wenn beim Sintern der größte Teil des precursorbasierten Binders im Bauteil verbleiben kann, teilweise die Zwischenräume der Partikel füllt und sich während des Sinterns in eine annähernd artgleiche Keramik umwandelt, ist damit zu rechnen, dass die Bauteilschwindung geringer als üblich ausfällt. Dadurch könnten Grünkörper mit weniger Aufmaß gefertigt werden. Bei gleichbleibendem Ofenvolumen dürften folglich mehr Teile im Sinterofen Platz finden.

Wie das Verhältnis von Nutzvolumen zu gesintertem Bauteilvolumen (Ausnutzungsgrad) verbessert werden könnte, zeigt Tabelle 1. Rechnet man mit einer für die konventionelle Pulverkeramik typischen Sinterschwindung von 20 lin.-%, liegt der Ausnutzungsgrad des Sinterofens bei etwa 50 %. Gelingt es, die Sinterschwindung auf 15 lin.-% zu reduzieren, würde der Ausnutzungsgrad um etwa 10 Prozentpunkte steigen. Bei 10 lin.-% Sinterschwindung wäre sogar eine Steigerung um 22 Prozentpunkte möglich. Die Energiekosten pro Bauteil könnten so gesenkt und die Produktionskapazitäten gesteigert werden.

Deshalb ist es ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, mit dem Precursor/Pulver-Verfahren nicht nur dichte und verzugsfreie Si_3N_4 -Keramiken herzustellen, sondern auch die Sinterschwindung des Siliziumnitrids von bisher 20 lin.- % auf ≤ 15 lin.-% zu reduzieren.

Tab. 1: Veränderung des Ausnutzungsgrades eines Sinterofens bei unterschiedlicher Sinterschwindung der keramischen Bauteile

Grünkörperdimensionen				Sinterschwindung (lin.-%)	Sinterkörperdimensionen				Nutzungsgrad (%)
Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)	Volumen (mm^3)		Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)	Volumen (mm^3)	
100	100	100	1.000.000	25	75	75	75	421.875	42
100	100	100	1.000.000	20	80	80	80	512.000	51
100	100	100	1.000.000	15	85	85	85	614.125	61
100	100	100	1.000.000	10	90	90	90	729.000	73

4. Erzeugung feinkristalliner SiC-Ausscheidungen in der gesinterten Si_3N_4 -Keramik

Neben den beschriebenen Vorteilen hinsichtlich der Sinterschwindung könnten auch die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der gesinterten Keramik durch den Einsatz der Precursoren als artgleiche Binder verbessert werden.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die precursorbasierten, amorphen SiCN-Keramiken bei Temperaturen oberhalb 1400 °C zu feinkristallinem Si_3N_4 und SiC kristallisieren [13-15]. So wäre es möglich, durch geschickte Wahl der Zusammensetzung des Precursorbinders und der Sinterparameter mikro- oder nanoskalige Fremdphasen-Ausscheidungen in der Si_3N_4 -Keramik zu erzeugen. Mehrere Quellen berichten, dass feinkristalline SiC-Ausscheidungen die Risszähigkeit, das Kriechen bei hohen Temperaturen, aber auch die Festigkeit der Si_3N_4 -Keramik signifikant erhöhen können (s. Kap. 2.3.3 bzw. 2.3.4) [16-20]. Je nach Größe der eingebrachten Verstärkungsphase bezeichnet man diese neue Materialklasse als teilchenverstärkte oder nanoskalige $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Verbundwerkstoffe.

Deshalb wird in dieser Arbeit untersucht, inwieweit der kohlenstoffhaltige ABSE-Precursor feine SiC-Ausscheidungen im Si_3N_4 erzeugt, welche Größe diese besitzen und wie diese im Material verteilt sind.

5. Versuche zur Übertragbarkeit der Precursor/Pulver-Verfahrens auf die Bedingungen der Produktion

Mit Hinblick auf eine künftige Nutzung der Prozesstechnik muss geprüft werden, ob sich das Precursor/Pulver-Verfahren vom Labor auf die industrielle Fertigung von Si_3N_4 -Keramiken übertragen lässt. Deswegen soll bei Granulationsversuchen im Technikumsmaßstab eine größere Menge an Precursor/Pulver-Granulat hergestellt werden, um daraus großvolumige Bauteile (z. B. Thermoelementschutzrohre) fertigen zu können.

2 Stand der Technik

Für die hier vorgestellte Arbeit sind mehrere Forschungsgebiete von Bedeutung, die sich mit der Herstellung und den Eigenschaften verschiedener keramischer Werkstoffe beschäftigen. Die folgenden Kapitel geben daher zunächst einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik in die einzelnen Bereichen der Werkstoffentwicklung.

Kapitel 2.1 befasst sich mit den präkeramischen Polymeren, wobei insbesondere ihr Vernetzungs-, Pyrolyse- und Kristallisationsverhalten behandelt wird. In Kapitel 2.2 werden die Si_3N_4 -Werkstoffe und ihre besonderen Eigenschaften beschrieben. Diese Keramiken können durch die gezielte Einbringung von Verstärkungsphasen weiter verbessert werden. Daher wird in Kapitel 2.3 auf die keramischen Verbundwerkstoffe eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf die Teilchenverbundwerkstoffe, Nanokomposite und die darin wirkenden Verstärkungsmechanismen gelegt wird. Kapitel 2.4 gibt einen Überblick über die porösen Keramiken, ihre Herstellung und Anwendung. Da diese Arbeit ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken behandelt, werden in Abschnitt 2.5 kostengünstige und endkonturnahe Formgebungsmethoden für keramische Si_3N_4 -Werkstoffe vorgestellt. In der Vergangenheit wurden präkeramische Polymere in Kombination mit verschiedenen Pulvern bereits für die endkonturnahe Herstellung von keramischen Bauteilen eingesetzt. Die wesentlichen Entwicklungen und Ergebnisse auf diesem Gebiet werden in Kapitel 2.6 beschrieben.

2.1 Präkeramische Polymere (Precursoren)

Präkeramische Polymere sind metallorganische Verbindungen, die analog zu den kohlenstoffbasierten Kunststoffen durch die Verknüpfung monomerer Einheiten zu polymeren Ketten synthetisiert werden. Fast immer werden Chlorsilane als monomere Ausgangsstoffe verwendet. Diese werden in großen Mengen zur Herstellung von hochreinem, metallischem Silizium für die Waferfertigung benötigt und sind dementsprechend einfach und preisgünstig erhältlich.

Die ersten siliziumhaltigen Polymere synthetisierte Kipping im Jahr 1901 [21]. Dabei handelte es sich um einfache Silikone. 1937 entdeckten dann Helm und Mack [22], dass sich bei der thermischen Zersetzung von Tetramethylsilan keramisches SiC bildet. Erst in den 1970er Jahren wurde die Idee, aus einem Polymer eine Keramik herzustellen, in die Praxis umgesetzt. Verbeek und Winter [23] waren die ersten, denen es gelang, aus Polysilazanen Fasern zu spinnen und diese zu SiCN zu keramisieren. Die wenig später

entwickelten SiC(O)-Fasern von Yajima [24], bekannt unter dem Markennamen Nicalon®, zählen noch heute zu den wichtigsten kommerziell erhältlichen SiC-Fasern.

Danach setzte eine intensive Forschung auf dem Gebiet der präkeramischen Polymere ein und Precursoren mit verschiedensten Zusammensetzungen und Eigenschaften wurden entwickelt [25,26]. Je nach Anforderung bezüglich Verarbeitbarkeit und Anwendungseigenschaften können die Precursoren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Verarbeitungseigenschaften und keramischen Ausbeute maßgeschneidert synthetisiert werden. Dies ist durch die entsprechende Auswahl der verwendeten Chlorsilane und der Synthesereaktionen möglich [27].

In Abbildung 1 ist eine Reihe unterschiedlicher Precursorsysteme aufgeführt. Gemäß ihrer Zusammensetzung kann man sie in sauerstoffhaltige (z.B. Si-O-C) und sauerstofffreie (z.B. Si-N, Si-C-N, Si-B-C-N) Precursoren unterteilen. Diese Unterscheidung ist v.a. sinnvoll, weil Sauerstoff die thermische Stabilität der Precursoren limitiert [28,29]. So kristallisieren Si-O-C-Precursoren bei Temperaturen um 1200 °C zu SiC und SiO₂. Das SiO₂ erweicht in diesem Temperaturbereich und limitiert somit den Einsatz dieses Precursorsystems. In sauerstofffreien Precursorsystemen wie SiCN bildet sich dagegen keine SiO₂-Phase, was zu besseren Hochtemperatureigenschaften führt. Da in dieser Arbeit ausschließlich präkeramische Polymere des Stoffsystems SiCN (Polycarbosilazane) verwendet werden, wird nun im Folgenden speziell auf die Eigenschaften dieser Precursoren eingegangen.

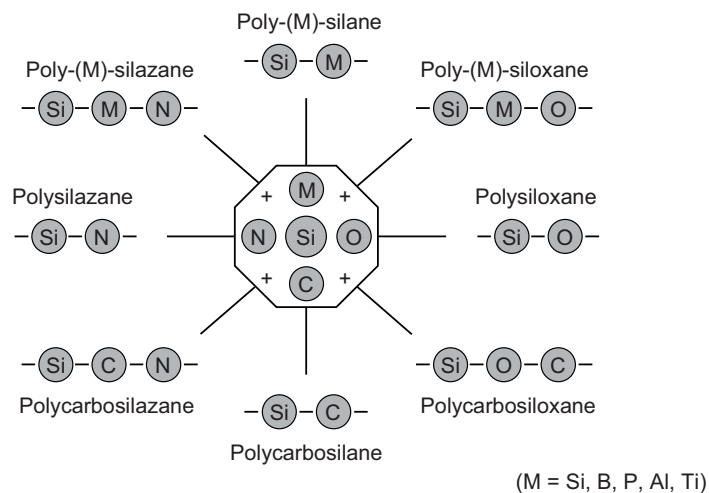


Abb. 1: Vielfalt siliziumorganischer Polymere in Anlehnung an Bill und Greil [25,26]

Umwandlungsverhalten der SiCN-Precursoren

Im polymeren Zustand besitzen SiCN-Precursoren funktionelle Gruppen (beispielsweise Si-H, N-H, Si-Vinyl). Während der Auslagerung bei erhöhten Temperaturen finden zwischen diesen Gruppen verschiedene Reaktionen (z.B. Transaminierung, siehe Abb. 2) statt und führen innerhalb oder zwischen den Polymerketten zu zusätzlichen Verknüpfungen [30]. Bei dieser Vernetzungsreaktion steigen die Kettenlänge und der Verzweigungsgrad des Polymers an, so dass ein dreidimensionales Polymernetzwerk entsteht. Bis ca. 300 °C sind die Verknüpfungsreaktionen dann so weit fortgeschritten, dass der Precursor unschmelzbar und unlöslich (duroplastisch) geworden ist.

Je nach Art der ablaufenden Reaktionen spalten sich bei der Vernetzung gasförmige Produkte (z.B. NH₃, H₂) ab. Sie verursachen zusammen mit einigen Oligomeren, die noch nicht vernetzt worden sind und dadurch abdampfen, einen geringen Massenverlust (typischerweise ca. 5 Gew.-%).

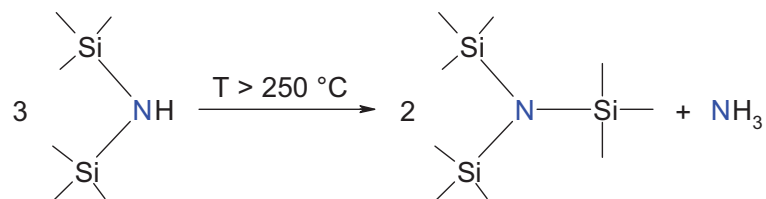
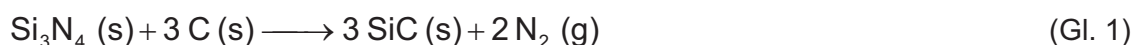


Abb. 2: Thermische Vernetzung des ABSE-Precursors durch Transaminierung [31]

Wird die Auslagerungstemperatur weiter erhöht, findet im Temperaturbereich zwischen 400 - 800 °C die Keramisierung des Precursors statt. Neben den bis 600 °C ablaufenden Vernetzungsreaktionen, die den Vernetzungsgrad immer weiter erhöhen, spalten sich in diesem Temperaturbereich vor allem Methyl- und Vinylgruppen vom Precursornetzwerk ab. Diese sind meist über eine Si-C Bindung an den Precursor gebunden, die jedoch nicht so stabil ist wie die ebenfalls häufig vorkommende Si-N-Bindung. Viele Si-C-Bindungen werden daher aufgebrochen und dafür neue, stabilere Si-N-Bindungen geknüpft. Das SiCN-Netzwerk reichert sich dadurch mit Stickstoff an, während Kohlenwasserstoffverbindungen wie CH₄ abgespalten werden und den für die Pyrolyse typischen Massenverlust verursachen. Oft ist in der Precursorkeramik ein Überschuss an Kohlenstoff vorhanden, der bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C feinste, amorphe Ausscheidungen bildet, die als „freier Kohlenstoff“ (free carbon phase) bezeichnet werden [30].

Bis 800 °C ist die Keramisierung des Precursors größtenteils abgeschlossen. Die erhaltene SiCN-Keramik ist vollständig amorph, wobei die Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome statistisch angeordnet sind. Dazwischen befindet sich fein verteilt der freie Kohlenstoff, der sich bis etwa 1500 °C umordnet und turbostratische Bereiche formt. Diese so genannten "Cluster" erreichen eine Größe von bis zu fünf Nanometern und bilden ein percolierendes Netzwerk innerhalb der SiCN-Keramik. Dadurch werden sowohl die elektrische Leitfähigkeit erhöht als auch Diffusionsbarrieren geschaffen, die die Umlagerungen und Kristallisation innerhalb des amorphen SiCN-Netzwerkes hemmen [32]. Zusätzlich behindert auch der im SiCN-Netzwerk eingebaute Kohlenstoff die Diffusion von Silizium- und Stickstoffatomen. Deshalb sind für das Stoffsystem SiCN höhere Temperaturen für die Kristallisation nötig, als beispielsweise für amorphes SiN (900 - 1200 °C [33,34]). Geordnete, aber immer noch amorphe SiN₄- und SiC₄-Umgebungen können sich in SiCN dagegen erst ab ca. 1400 °C formen. Diese kristallisieren bis etwa 1570 °C allmählich zu α-Si₃N₄ und β-SiC [14]. Die Temperatur und die sich bildenden Kristallphasen können jedoch durch einige Verfahrensparameter (z.B. Gasatmosphäre [35]) oder durch die Zugabe von Kristallisationskeimen (z.B. β-Si₃N₄ bzw. α-SiC) [36] beeinflusst werden.

Nach Abschluss der Kristallisation setzt in der Regel die carbothermische Zersetzung der SiCN-Keramik ein: Die Kohlenstoffcluster reagieren mit Si₃N₄ zu stabilerem β-SiC und gasförmigem Stickstoff, der beim Entweichen aus der Precursorkeramik einen erneuten Massenverlust verursacht (Gl. 1).



Die Temperatur, bei der die carbothermische Reaktion einsetzt, ist vor allem von der Atmosphäre (z.B. Ar, N₂) und dem Druck im Ofen abhängig [12]. So kann beispielsweise ein Stickstoffüberdruck das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Edukte verschieben. Das heißt, es sind höhere Temperaturen notwendig, damit die Zersetzung des Si₃N₄ ablaufen kann. Wird beispielsweise unter Stickstoffatmosphäre der Gasdruck von 0,1 auf 0,2 MPa erhöht, so kann die carbothermische Reaktion statt ab 1440 °C [12] erst ab ca. 1530 °C erfolgen [37].

Nach Abschluss der carbothermischen Reaktion besteht die Precursorkeramik fast ausschließlich aus β-SiC und Resten von freiem Kohlenstoff. Der Stickstoff wurde dagegen komplett aus der Keramik entfernt. Deshalb ist es oft erwünscht, den zusätzlichen Massenverlust durch die carbothermische Reaktion von vornherein zu unterbinden. Eine mögliche Methode ist die Pyrolyse des Precursors in reaktiver Ammoniakatmosphäre. Durch Steuerung der Prozessparameter kann so der Anteil des freien Kohlenstoffs gezielt verringert werden [38-40]. Es können auf diese Weise sowohl

kohlenstofffreie SiN-Precursorkeramiken als auch stöchiometrisches Siliziumcarbonitrid ohne freie Kohlenstoffphase ($\text{Si}_{3+x}\text{C}_x\text{N}_4$) hergestellt werden.

Die Umwandlung der SiCN-Precursoren vom Polymer zu einer kristallinen Keramik ist mit einer deutlichen Änderung der Reindichte verbunden (Abb. 3). Im polymeren Zustand beträgt die Dichte der Precursoren zunächst ca. $1,1 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert erhöht sich bei der thermischen Vernetzung ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 -Atm.) geringfügig auf etwa $1,3 \text{ g/cm}^3$. Mit der Keramisierung der SiCN-Precursoren oberhalb von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es dann durch die Abspaltung wasserstoffhaltiger Spezies zu einer verstärkten Kompaktierung des Materials, bei der die Reindichte bis auf ca. $2,3 \text{ g/cm}^3$ (bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) ansteigt. Wird die Auslagerungstemperatur weiter erhöht, dann führen die Umlagerungsreaktionen innerhalb des amorphen SiCN-Netzwerkes bis $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer weiteren, stetigen Dichtezunahme ($2,5 \text{ g/cm}^3$ nach $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,7 \text{ g/cm}^3$ nach $1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit der carbothermischen Zersetzung und der Kristallisation des Pyrolysats steigt die Dichte schließlich bis auf $3,2 \text{ g/cm}^3$ ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$), was der Reindichte von kristallinem SiC entspricht [15].

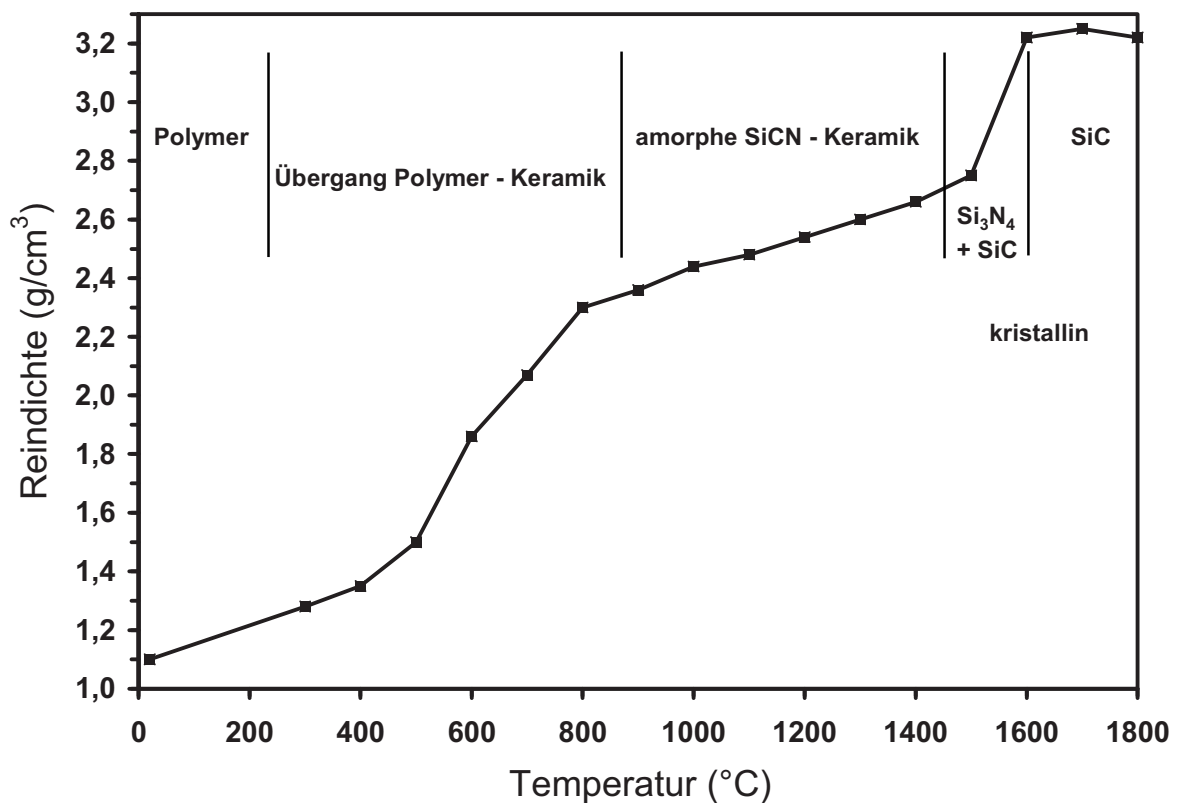


Abb. 3: Charakteristische Änderung der Reindichte für SiCN-Precursoren in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur [12]

Reaktionen der SiCN-Precursoren unter Luftatmosphäre

SiCN-Precursoren werden häufig unter Inertgasbedingungen verarbeitet, da sie bereits bei Raumtemperatur mit Luftfeuchtigkeit reagieren können. Die so genannte Hydrolyse ist dabei abhängig von der Art und Anzahl der reaktiven Gruppen. Besonders erwähnenswert ist die Reaktion nach Abbildung 4, bei der sich unter Abspaltung von Ammoniak (NH_3) Sauerstoff in das Polymernetzwerk einbaut. Die Vernetzung des Polymers ist die Folge.

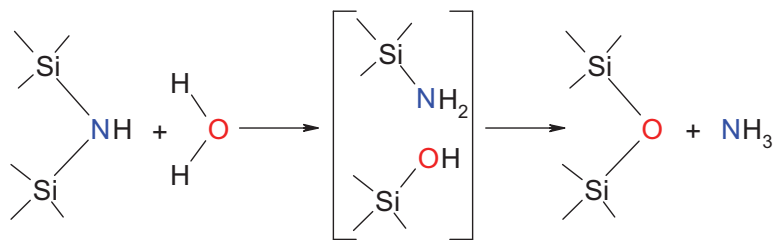
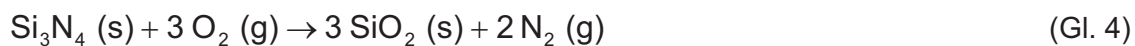


Abb. 4: Vernetzung des ABSE-Precursors durch Reaktion mit Wassermolekülen [31]

Reaktionen mit Luftatmosphäre können aber auch stattfinden, wenn die Precursorkeramik thermisch oxidiert wird. Im Anfangsstadium der Oxidation erfolgt die Reaktion des Luftsauerstoffs mit dem freien Kohlenstoff (Gl. 2), der sich an der Oberfläche der SiCN-Keramik befindet [41]. Dabei entweicht CO bzw. CO_2 . Allerdings hat die Oxidation der Si-C- und Si-N-Bindungen (Gl. 3 und 4) einen positiven Nebeneffekt: es entsteht dabei eine dichte und passivierende SiO_2 -Deckschicht [41,42], welche die Oberfläche der SiCN-Keramik überzieht und diese vor weiterer Oxidation schützen kann.



Durch die SiO_2 -Bildung können Mikro- (< 2 nm) oder Mesoporen (2 – 50 nm, nach IUPAC), die sich an der Oberfläche befinden, bereits an ihrer Mündung verschlossen werden [41,43]. Das Innere der Precursorkeramik wird so vor der Oxidation geschützt. Bei Makroporen oder Porenkanälen (> 50 nm) im Material wird die Oxidation erst durch die Passivierung der Porenwände gehemmt.

Anwendungspotential der SiCN-Precursoren

Präkeramische SiCN-Polymere eignen sich hervorragend zur Herstellung von Schutzschichten auf unterschiedlichsten Substratmaterialien wie Kunststoff, Metall, Keramik, Glas oder sogar Baustoffen. Sie können beispielsweise Metalle wie Aluminium, Magnesium, Kupfer, Titan oder Stahl effektiv gegen Oxidation, Korrosion und Verschleiß schützen [3-5,31]. Diese Schichten lassen sich bis zu einer Dicke von etwa 5 μm mit flüssigen Precursoren oder Precursurlösungen durch einfache Beschichtungsverfahren wie Tauchen, Sprühen oder Spincoaten herstellen [44]. Dickere Schichten sind durch den Zusatz inerte oder reaktiver Füllstoffe erreichbar (s. Kapitel 2.6).

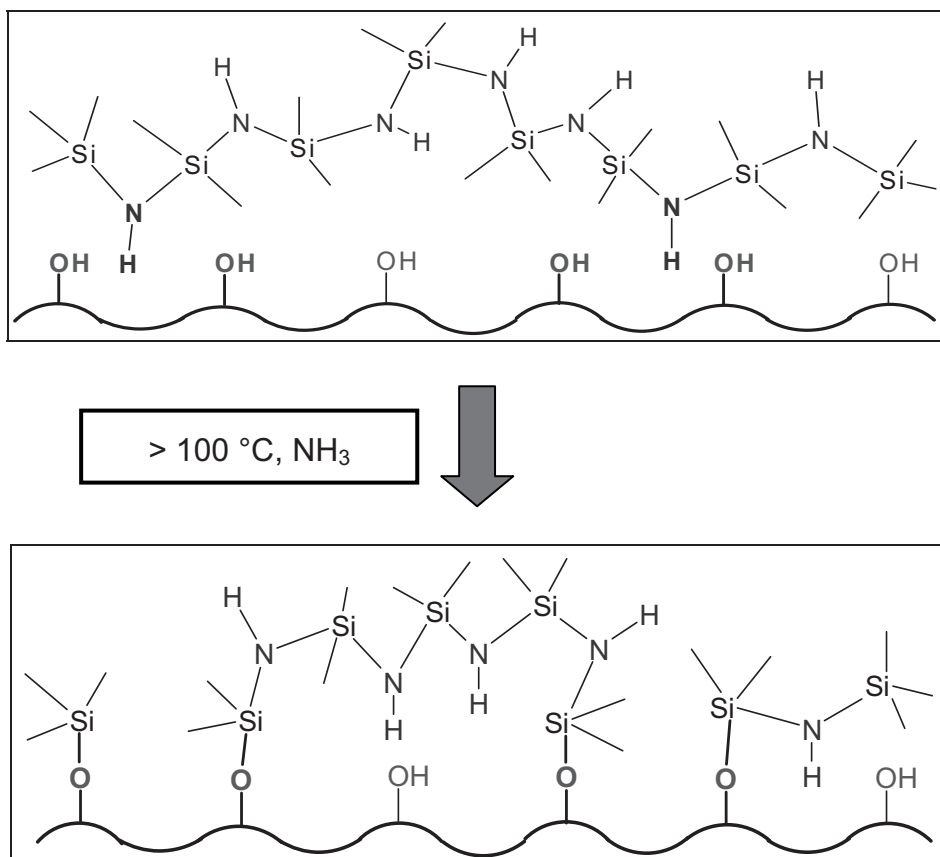


Abb. 5: Entstehung von kovalenten Metall-O-Si-Bindungen zwischen dem ABSE-Precursor und oxidischen Oberflächen

Ein Vorteil der precursorbasierten Schichten ist ihre sehr gute Haftung auf Oberflächen. Analog zur Reaktion mit Luftfeuchtigkeit (Abb. 4) verbindet sich der Precursor auch mit Oberflächenoxidschichten, wie sie sich auf fast allen Substratmaterialien befinden

(s. Abb. 5) [31]. So werden direkte chemische Bindungen zwischen Schicht und Substrat geknüpft.

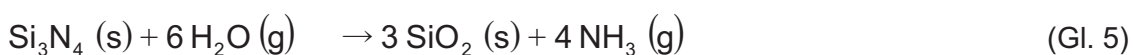
In naher Zukunft könnten auch aus SiCN-Precursoren hergestellte Fasern eine wichtige Bedeutung erlangen und sich zu einer interessanten Alternative für die kommerziell erhältlichen, aber sehr teuren SiC-Fasern (z.B. Hi-Nicalon) entwickeln [6,8,45].

Als weiteres Anwendungsgebiet für präkeramische SiCN-Polymere gewinnt die Herstellung von Verbundwerkstoffen zunehmend an Bedeutung. So werden Precursoren als Matrixwerkstoff für faserverstärkte Verbundwerkstoffe oder zur Fertigung von Nanokompositen eingesetzt (s. Kap. 2.3.2 und 2.3.4). Außerdem können sie bei der Herstellung von Metall-Keramik-Verbunden [46,47] oder zur Verbesserung von Kohlenstoffanoden in Lithium-Ionen-Batterien [48,49] Verwendung finden.

2.2 Siliziumnitridwerkstoffe

Siliziumnitrid ist ein keramisches Material mit überwiegend kovalentem Bindungsverhalten [50]. Es ist aus Silizium- und Stickstoffatomen aufgebaut und besitzt eine diamantähnliche Tetraederstruktur [51,52]. Aus dem stöchiometrischen Verhältnis von drei Siliziumatomen zu vier Stickstoffatomen resultiert die chemische Summenformel Si_3N_4 . Die aneinander gekoppelten Tetraeder können zwei unterschiedliche kristallographische Modifikationen einnehmen: die α -Phase und die β -Phase. Beide Kristallstrukturen sind hexagonal, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Gitterparameter und der Löslichkeit für Sauerstoff. Während die α -Phase bis zu 2 Gew.-% Sauerstoff in ihr Kristallgitter einlagert [52], kann die β -Phase keinen Sauerstoff aufnehmen [53].

Unter Luftatmosphäre überzieht sich Si_3N_4 stets mit einer 1 - 2 Monolagen dicken Oxidschicht, deren Zusammensetzung einer Mischung von SiO_2 und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ entspricht [53]. Die Entstehung der Oxidschicht ist dabei auf die Reaktion von Si_3N_4 sowohl mit dem Sauerstoff der Luft (Gl. 4) als auch mit der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen (Gl. 5). Obwohl beide Reaktionen bei Raumtemperatur nur sehr langsam ablaufen, ist bedingt durch die Reaktion (Gl. 5) an feinen Si_3N_4 -Pulvern mit hoher spezifischer Oberfläche oftmals ein leichter Ammoniakgeruch feststellbar.



Rechnet man den im α - Si_3N_4 -Gitter gelösten und den in der Oberflächenoxidschicht befindlichen Sauerstoff zusammen, kommt man für derartige Pulver auf einen Gesamtgehalt von etwa 1 bis 2,5 Gew.-%.