

POLYMERABGLEITENDE KERAMIKEN: VIELSEITIGE WERKSTOFFE FÜR BESCHICHTUNGEN

Zastosування прекерамічних полімерів для отримання керамічних виробів вже як 20 років є предметом активних досліджень. Низькі температури перетворення полімерів у керамічні покриття, можливість надання форми за допомогою простих процесів, які не передумовлюють громіздкого та складного устаткування, та варіювані бажані властивості вихідного продукту регулюючи склад вихідних сполук та температуру термічної обробки є перевагами виготовлення полімернопохідної кераміки, яка створює кокурецію традиційно виготовленій кераміці.

Особливим потенціалом мають прекерамічні полімери як вихідні продукти для покриття металів та кераміки. Такі покриття були виготовлені на кафедрі матеріалознавства з метою підвищення площі покриття поверхні, отримання мікро- та наноструктури поверхневого шару та його модифікування додаючи каталізатори. У даній статті висвітлені основи отримання полімернопохідної кераміки та зокрема процеси покриття поверхонь. Також представлені актуальні результати досліджень покриттів, залежність товщини отриманого шару від в'язкості суспензії, швидкості процесу покриття та режиму термічної обробки.

Die Verwendung von präkeramischen Polymeren für die Herstellung von keramischen Komponenten und Bauteilen ist seit mehr als 20 Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Vorteile der Verwendung dieser polymeren Vorstufen sind u. a. die Anwendung von Formgebungsverfahren der Kunststoffindustrie, die vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen sowie die Einstellung gewünschter Eigenschaften über die Ausgangszusammensetzung und Prozessparameter der thermischen Umwandlung.

Ein besonders großes Potential besitzen präkeramische Polymere als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Funktionsschichten auf Metallen und Keramiken. Am Lehrstuhl für Werkstofftechnik werden solche Schichten mit dem Ziel hergestellt, die Oberfläche von planaren Substraten zu erhöhen, mikro- und nanostrukturierte Oberflächen zu generieren oder die Oberfläche von polymerabgeleiteten Keramiken mit Sorbentien oder Katalysatoren zu modifizieren. In dieser Arbeit werden die Grundlagen der Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken vorgestellt und die Verfahrensgruppe der Schichtherstellung dabei besonders beleuchtet. Es werden aktuelle Ergebnisse der Herstellung von Schichten präsentiert und dabei die Zusammenhänge zwischen Viskosität des Beschichtungsschlickers, der Schichtdicke und des thermischen Umwandlungsverhaltens präsentiert.

Einleitung

Beschichtungen spielen eine zunehmende Rolle bei Funktionalisierung, der Eigenschaftseinstellung und dem Schutz von Werkstoffoberflächen. Vielfach ist der Einsatz eines Werkstoffs nach der Applikation einer entsprechenden Schicht erst möglich. Für die Aufbringung von keramischen Schichten hat sich eine Vielzahl an Beschichtungsverfahren etabliert. Ein Problem stellt jedoch die oftmals notwendige, hohe Temperaturbelastung des Gesamtsystems dar. Tabelle 1 gibt einen Überblick über etablierte Beschichtungsverfahren für die Aufbringung von keramischen Schichten und zeigt Vor- und Nachteile dieser Verfahren auf [1]. Obwohl die gewünschten Eigenschaften oft mit den hier aufgeführten Verfahren erzielt werden, sind Nachteile wie Arbeiten im Vakuum, Nutzung von Reaktivgasen, unvollständige Beschichtungen von geometrisch komplexen Bauteilen, Auftreten von Porosität in den Schichten und nicht zuletzt die hohen Anlagenkosten nicht zu übersehen.

Eine Alternative zu den etablierten Verfahren stellt ein Prozess unter Nutzung sogenannter präkeramischer Polymere dar. Besonders effizient wird dieser Prozess, wenn die Schichtapplikation über einfache Beschichtungsverfahren wie Schleuder-, Sprüh- oder Tauchbeschichtung erfolgen kann.

Präkeramische Polymere für keramische Beschichtungen

Präkeramische Polymere und thermische Umwandlung

Erste Arbeiten zur Nutzung präkeramischer Polymere für die Herstellung nichtoxidischer Keramiken wurden bereits in den 60 er Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt [2]. Ein kompakter Überblick über die Entwicklungen der vergangenen 25 Jahre ist in [3] zu finden.

Präkeramische Polymere sind hybride, d. h. organisch-anorganische, niedermolekulare Polymere, die sich durch Wärmebehandlung in eine Keramik, oft aus mehreren Komponenten bestehend, umwandeln lassen. In Abbildung 1 sind die wichtigsten Vertreter präkeramischer Polymere dargestellt. Strukturelle Gemeinsamkeiten sind die in einer Kette (dem sog. *backbone*) wiederkehrenden anorganischen Baueinheiten, die als Namensgeber für das entsprechende Polymere fungieren und die organischen Funktionalitäten, die bei siliciumhaltigen präkeramischen Polymeren eine hochenergetische Bindung zum Silicium (Si) ausbilden. Aufgrund ihres im Vergleich zu Hochpolymeren niedrigen Molekulargewichts sind präkeramische Polymere entweder flüssig, niedrig schmelzend oder in spezifischen organischen Lösungsmitteln löslich.

Tabelle 1

Schichtdicken, Vor- und Nachteile etablierter Beschichtungsverfahren [4]

Verfahren	Schichtdicke, μm	Vorteile	Nachteile
PVD	0,01-500	- niedrige Temperaturen - verschiedene Schichtsysteme - beliebige Substrate	- komplexe Bauteilgeometrie ungünstig - Vakuumprozesse
CVD	0,1-500	- hohe Härte der Schichten - ausgezeichnete Haftfestigkeit - chemische Reinheit	- komplexer Prozess - reaktive Gase - hohe Temperaturen
Thermisches Spritzen	30-1000	- Werkstoffvielfalt - flexibles Verfahren	- Porosität - teils heterogenes Gefüge
Sol-Gel-Prozess	0,01-50	- niedrige Temperaturen - chemische Reinheit - einfache Durchführung	- Nanoporosität

Die Überführung in einen Duroplasten (nicht mehr löslich, unerschmelzbar) erfolgt entweder thermisch oder katalytisch durch Aktivierung von Kondensations- oder Additionsreaktionen. Liegen die präkeramischen Polymere nun vernetzt vor, können sie durch Wärmebehandlung in die entsprechende polymerabgeleitete Keramik (PDC) in geeigneter Pyrolyseatmosphäre umgewandelt werden. Als Pyrolyseatmosphäre wird je nach gewünschter Mikrostruktur und gewünschtem Eigenschaftsprofil entweder Argon (inerte Atmosphäre) oder Stickstoff/Ammoniak (reaktive Atmosphäre) verwendet. Die präkeramischen Polymere wandeln sich dabei in die resultierenden Verbindungen ihrer Konstituenten um, d. h. Polysilsesquioxane werden in eine $\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{C}$ -Kompositkeramik, Polysilazane in eine $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kompositkeramik oder Polycarbosilane werden in eine SiC -Keramik umgewandelt. Die Mikrostruktur der Komposite hängt dabei maßgeblich von den Pyrolyseparametern (Druck, Zeit, Temperatur) ab. Folglich lassen sich damit die Eigenschaften der resultierenden Keramiken steuern.

Ein Problem bei der thermischen Umwandlung präkeramischer Polymere besteht in der Dichtezunahme während der Pyrolyse. Während die Dichte der Polymere bei etwa 1 g/cm^3 liegt, resultiert aus dem Pyrolyseprozess die Mischdicke der Keramiken, typisch zwischen $2,0 \text{ g/cm}^3$ und $3,0 \text{ g/cm}^3$. Um diesen Dichtesprung zu kompensieren, schwindet die PDC-Matrix in erheblichem Umfang oder es bilden sich Poren und Risse aus. Beide Prozesse treten häufig gleichzeitig auf.

Um den Effekt von Schwindung und Porenbildung zu kompensieren, können partikuläre Füllstoffe zugesetzt werden. Hierbei wird grob zwischen inerten Füllstoffen (z. B. Al_2O_3 , SiO_2) und reaktiven Füllstoffen (Si, Ti, B, MoSi_2 etc.) unterschieden. Ob sich ein Füllstoff inert oder reaktiv verhält, hängt letztlich vom Temperaturbereich der Pyrolyse und damit von der aufgebrachten Aktivierungsenergie für die jeweilige *Matrix-Füllstoff*-Reaktion ab. Darüber hinaus können Füllstoffe auch mit der Pyrolysegasatmosphäre reagieren und weitere Phasen bilden. Bei entsprechender Reaktionsführung kann sogar der Masseverlust, der bei der *Polymer-zu-Keramik*-Umwandlung auftritt, soweit kompensiert werden, dass der pyrolysierte Probenkörper nur noch einen kleinen Anteil geschlossener Porosität aufweist und darüber hinaus die gleichen Maße wie der vor der Pyrolyse geformte Grünkörper besitzt. Die Steuerung solcher Verfahren zur Herstellung von kompakten Bauteilen über die Pyrolyse füllstoffbeladener präkeramischer Polymere ist jedoch äußerst aufwendig und hat sich technisch als schwer umsetzbar herausgestellt [4-6].

Kleindimensionale Objekte wie PDC-Schäume, PDC-Fasern, PDC-MEMS und -NEMS und besonders PDC-Schichten sind Gegenstand intensiver Forschung weltweit [2]. Beispiele für die Herstellung von Beschichtungen mit unterschiedlichen Zielsetzungen sind in [7-12] zu finden. In [7, 8] wurden füllstoffbeladene präkeramische Polymere vom Polysiloxantyp verwendet, um Oxidationsschutzschichten für chemische Reaktoren auf Basis hoch warmfester Stähle zu entwickeln. In [9] wurde gezeigt, dass sich Polysilazane zu dünnen keramischen Schichten auf unterschiedlichen metallischen Substraten aufbringen lassen und dabei einen sehr guten Oxidationsschutz darstellen. Die Standzeit bei hohen Temperaturen konnte in diesen Versuchen deutlich verlängert werden. Neuere Entwicklungen haben die Generierung von mikro- und nanostrukturierten Schichten für die Verbesserung fluidodynamischer Eigenschaften zum Inhalt [10] und in [11] wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem sogenannte präkeramische Entnetzungsstrukturen hergestellt werden können. Diese Entnetzungsstrukturen weisen nach der pyrolytischen Umsetzung je nach Steuerung des Pyrolyseprozesses sehr hohe Zusatzporositäten auf. Damit kann dieses Verfahren genutzt werden, um planaren Oberflächen eine Zusatzfunktion im Sinne einer Funktionsporosität zu verleihen.

Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiksichten mittels Tauchbeschichtung

Die Tauchbeschichtung basiert auf dem Prinzip des Eintauchens eines Werkstücks in eine Flüssigkeit oder Suspension und dem Herausziehen des Werkstücks unter kontrollierten Bedingungen. Dazu gehören die Temperatur, gegebenenfalls die Luftfeuchtigkeit, und die Ziehgeschwindigkeit. Maßgeblich für den Erfolg der Beschichtung ist dabei die Benetzung des Substrats (des Werkstücks) durch das Beschichtungssystem, seine Dichte und seine Viskosität, die wiederum von Zusammensetzung und Temperatur abhängt. Nach der Beschichtung ist die Fixierung der Schicht auf dem Werkstück durch einen *flüssig-fest*-Übergang des Beschichtungssystems notwendig. Dieser Übergang kann entweder thermisch oder katalytisch, wie z. B. in [12] dargestellt, induziert werden. Erst nach diesem Schritt kann die Pyrolyse, entweder durch Auslagerung bei entsprechenden Temperaturen oder durch lokale Laser- oder auch durch Lithographieprozesse [13, 14], erfolgen.

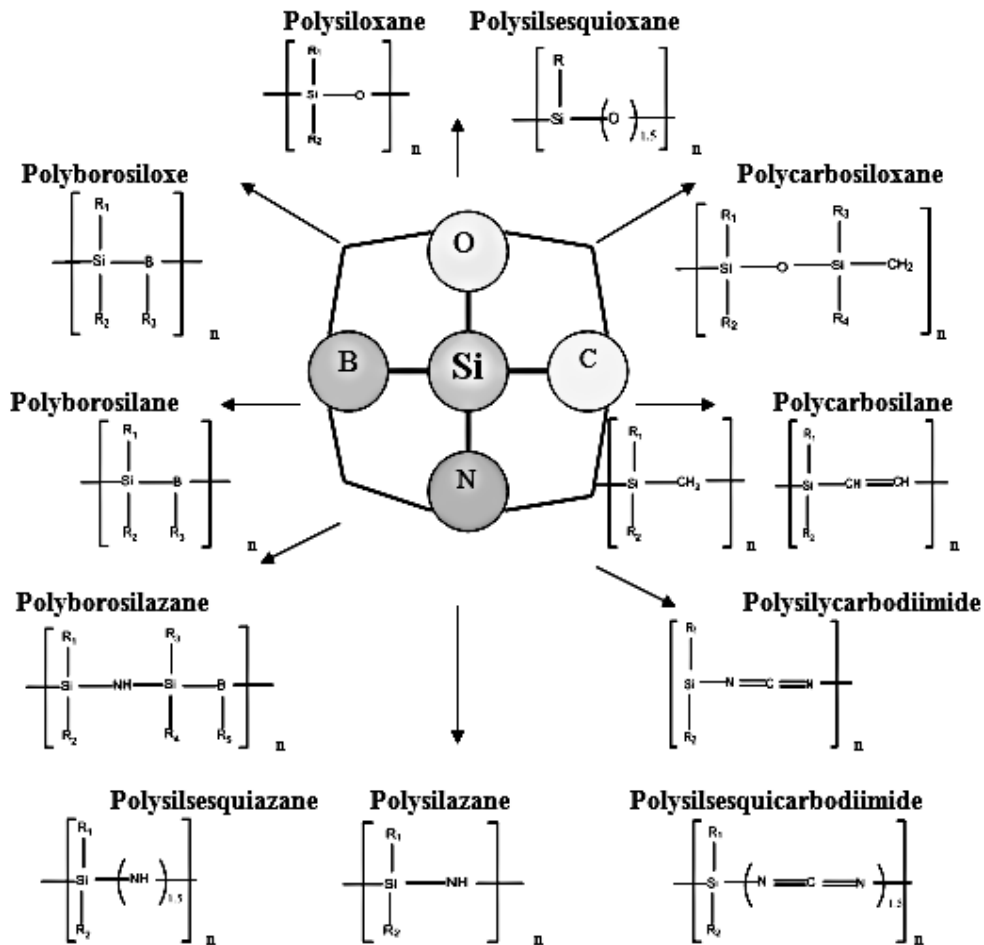


Abb. 1. Strukturen der wichtigsten präkeramischen Polymere nach [3]

Ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke der applizierten Schicht, der Viskosität und der Dichte des Beschichtungssystems wurde bereits 1942 von *Landau und Levich* beschrieben und ist in Gleichung (1) dargestellt [15]:

$$d = 0,94 \frac{(\eta \cdot v_0)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \sigma_l^{1/6}} \quad (1)$$

mit d – Schichtdicke der polymeren Schicht, η – Viskosität des Beschichtungssystems,

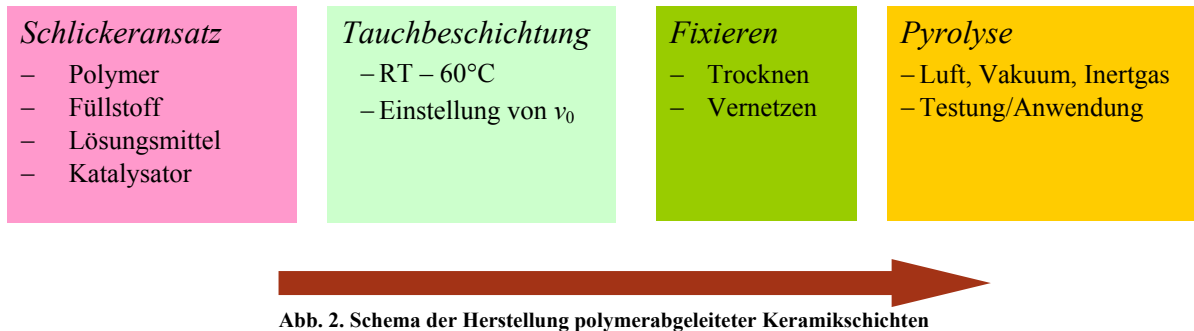
v_0 – Ziehgeschwindigkeit, g – Gravitationskonstante, ρ – Dicht des Beschichtungssystems und σ_l – Oberflächenspannung des Beschichtungssystems.

Folgende Vorteile sind im Tauchbeschichten im Vergleich zu den etablierten Beschichtungsverfahren zu sehen:

- Möglichkeit zur Beschichtung komplexer und großflächiger Bauteile,
- Durchführung des Prozesses unter Normalbedingungen (kein Vakuum notwendig),
- Wiederholung der Beschichtungszyklen bis zur gewünschten Schichtdicke und
- vergleichsweise geringer Verbrauch an Beschichtungssystem.

Zum Modell von Landau und Levich muss angemerkt werden, dass dieses streng genommen nur für flüssige Systeme mit *Newton'schem* Verhalten gültig ist [15]. Für partikelgefüllte Systeme gilt eine weitere Bedingung: die Suspension muss strukturviskoses Verhalten aufweisen, das heißt, bei hohen Scherraten, also beim Tauchbeschichtungsprozess, muss die Viskosität niedrig sein und muss bei Abnahme der Scherrate wieder ansteigen. Damit wird gewährleistet, dass (i) die Schichtdicke gesteuert werden kann und (ii) die Partikel nach der Beschichtung nicht sedimentieren.

Ein detailliertes Schema zum Herstellungsprozess keramischer Beschichtungen mittels der Tauchbeschichtung ist in Abbildung 2 dargestellt.



Präkeramisches Polymer und Füllstoff in der Größenordnung 20 bis 50 vol. % bezogen auf das Polymer-Füllstoff-Gemisch (s. Abbildung 2, links) bilden das Werkstoffausgangssystem, während das Lösungs- bzw. Dispergiermittel zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften eingesetzt wird. Der Katalysator hat die Funktion, den *flüssig-fest*-Übergang, oft in Kombination mit einer Auslagerung bei moderaten Temperaturen, nach erfolgter Beschichtung zu triggern. Die Trocknung gibt erste Hinweise auf den Erfolg der Beschichtung. Bereits in diesem Stadium ist erkennbar, ob die Schichten intakt sind, Risse bilden oder sich vom Substrat lösen. Die Schichtdicke spielt hierbei eine wesentliche Rolle. Während die kritische Schichtdicke in füllstofffreien Systemen nur einige Mikrometer beträgt, können füllstoffhaltige Schichten eine Mächtigkeit von über 50 μm besitzen, ohne Risse oder Delaminationen aufzuweisen. Bei der Messung der Schichten ist zu beachten, dass beim *Polymer-zu-Keramik*-Übergang Schwindung auftritt und die PDC-Schichten dünner sind als die polymeren Ausgangsschichten. Wird aufgrund der Haftung der Schichten auf dem Substrat nur Schwindung in z-Richtung angenommen, kann die Porosität beachtliche Ausmaße annehmen. Konkurrierend dazu kann die Schwindung erheblich sein. Oft treten beide Effekte gleichzeitig auf, so dass sich bei mittlerer Schwindung eine mittlere Porosität einstellt.

Beispiele

In [10] wurden Beschichtungen mit Polymethoxymethylsiloxane (MTES) als Precursor auf nicht rostendem Stahl untersucht. Es wurden zwei verschiedene Zusammensetzungen – mit und ohne Si_3N_4 als Füllstoff – generiert. Nach Pyrolyse bei 400 °C und 1000 °C (in Ar) wurde festgestellt, dass die keramische Ausbeute im füllstoffhaltigen System größer ist als im füllstofffreien System. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich mikrostrukturierte Oberflächen ausbilden, die bei Mehrfachbeschichtung ihre Strukturen ändern.

Torrey und Bordia erhielten in TiSi_2 -beladenen Polysilsesquioxan-Systemen kritische Schichtdicken auf Stahl nach Pyrolyse in Luft bei 800 °C von etwa 18 μm . Messungen ergaben Härtewerte von $4,8 \pm 1$ GPa und E-Moduli von 1,9 GPa [7, 8]. Polysilazan-basierte, BN-haltige PDCs, die von Guenther und Motz beforscht wurden, wiesen kritische Schichtdicken von 12 μm auf [9].

Voraussetzung für die Herstellung von PDC-Schichten mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften ist eine segregationsfreie Haftung der Schichten auf dem Substrat bereits vor der Pyrolyse und die Vermeidung der Ausbildung von Rissen. Ein neuartiges Beschichtungssystem wurde kürzlich auf seine Eignung getestet. Hierzu wurde ein Polysilazan ohne und mit SiC-Füllstoffen und ein Polysilsesquioxan ohne und mit Füllstoffen mittels Tauchbeschichtung auf Metalle aufgebracht, getrocknet, pyrolysiert und charakterisiert. Die Details zur Beschichtung sind Inhalt einer weiteren Publikation und werden hier nicht aufgeführt.

Die Schichtdicken wurden nach der Pyrolyse einmal mittels Wirbelstromverfahren gemessen und diese Ergebnisse anhand von Querschliffen im Rasterelektronenmikroskop (REM) überprüft. Mit Hilfe des Wirbelstromverfahrens wurden stets zu kleine Schichtdicken gemessen, während das REM die Schichtdicken recht gut wiedergibt. Darüber hinaus werden aus REM-Untersuchungen Zusatzinformationen zur Qualität der Schichten erhalten. Während die Wirbelstromsonde keine Porositäten und Segregationen lokalisieren kann, werden diese Fehler mittels REM-Untersuchungen leichter aufgedeckt. Ursachen für die zu niedrigen Werte für die Schichtdicken aus den Wirbelstromuntersuchungen könnte daher die Porosität und die Fehlstellen auf der Substratoberfläche (siehe Abb. 3, Mitte) sein.

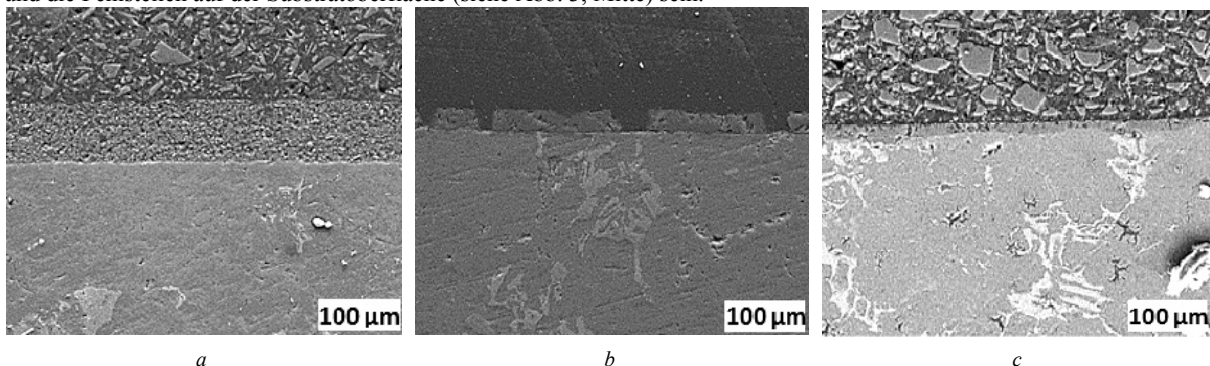


Abb. 3. Polysilsesquioxan/SiC-haltige Schicht nach Pyrolyse bei 450 °C
 (a), Polysilsesquioxan-Schicht nach Pyrolyse bei 450 °C (b) und Polysilazan/SiC-haltige Schicht nach Pyrolyse bei 450 °C (c)

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen Überblick über die vielseitige Verwendbarkeit von präkeramischen Polymeren bei der Herstellung von keramischen Schutzschichten für unterschiedlichste Anwendungen, zum Beispiel in der chemischen

Reaktionstechnik/Reaktorkonstruktion, in der Energietechnik oder in der Automobiltechnik zu geben. Es wurden verschiedene präkeramische Polymere vorgestellt, die Reaktion mit Füllstoffen und der Pyrolyseatmosphäre diskutiert und die Applizierung über Tauchbeschichtungsverfahren beschrieben. Ein eigenes Beispiel befasste sich mit der Herstellung von SiC-haltigen Schichten, die bei Temperaturen von 500 °C und darunter in polymerabgeleitete Schichten umgewandelt wurden.

Danksagung

Für die Unterstützung bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen danken wir Herrn Dr. H. Heyse, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der OvGU, herzlich.

Literatur

- [1] F.-W. Bach, K. Mölwald, A. Laarmann, T. Wenz, „Moderne Beschichtungsverfahren“, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [2] P. Colombo, G.D. Soraru, R. Riedel, A. Kleebe (Eds.), Polymer Derived Ceramics: Theory and Applications (Hardcover), DESTech Publications Inc., Lancaster, PA, USA, 2009.
- [3] P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, G.D.Soraru, “Polymer-derived ceramics: 40 years of Research and Innovation in advanced ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 1805-1837.
- [4] S.Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K.Okamura, “Development of a carbide fiber with hightensil strength”, Nature , 261 (1976), 683-685.
- [5] D. Seyferth, G.H. Wiseman, C.Prud’homme, ”A liquid silazane precursor to silicon nitride”, J.Am. Ceram. Soc. 66 (1983), 13-14.
- [6] P. Greil, “Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers“, J. Am. Ceram. Soc.78 (1995), 835-848.
- [7] J. D. Torrey, R. K. Bordia, ”Mechanical properties of polymer-derived ceramic composite coatings on steel”, J. Europ. Ceram. Soc. (2008), 253-257.
- [8] J. D. Torrey, R. K. Bordia, ”Phase and microstructural evolution in polymer-derived composite systems and coatings”, J. Mater.Res., 22 (2007), 1959-1966.
- [9] M. Günthner, T. Kraus, W. Krenkel, G. Motz, “Particle-filled PHPS silazane-based coatings on steel“, J. Appl. Ceram. Technol., 6 (2009), 373-380.
- [10] M. Kappa, A. Kebiayor, M. Scheffler, ”A two-component preceramic polymer system for structured coatings”, Thin Solid Films, 519 (2010), 301-305.
- [11] E. Stern, M. Heyder, F. Scheffler, “Micropatterned Surfaces by Coating with Filled Preceramic Polymers”, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009), 2438-2442.
- [12] M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky, P. Greil, ”Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system”, J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005), 175-180.
- [13] W. Weibelzahl, ”Herstellung und Eigenschaften von polamerabgeleitenden SiCN-Precursorkeramiken“, Dissertation, Universität Bayreuth (2002).
- [14] M. Günthner, “Herstellung, Umwandlungsverhalten und Eigenschaften keramischer Polysilanzschichten auf Stahlsubstraten“, Dissertation, Universität Bayreuth (2010) Kap.2.
- [15] L.P. Landau, B.G. Levich, Acta physicochim., USSR, 17 (1942), 42.