

POLYMERABGELEITETE KOMPOSITKERAMIKEN IM SYSTEM Si-O-C-Ta

Tantalkarbid zeichnet sich durch große Härte und einen hohen Schmelzpunkt aus. Diese Eigenschaften machen es als Bestandteil von Kompositkeramiken interessant für Hochtemperatur- und Werkzeuganwendungen. Die Herstellung kompakter Formkörper aus den Elementen ist jedoch mit großem Energieeinsatz verbunden. Als Alternative bietet sich hierfür die Verwendung sogenannter präkeramischer Polymere an.

Um das Potential dieser Methode zu untersuchen, wurden zwei Silikone mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt mit Tantal- oder Tantalkarbid-Pulvern gemischt und im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1600 °C in Argon oder in Stickstoff pyrolysiert. Die Temperaturbereiche der bei der Werkstoffbildung ablaufenden Festkörperreaktionen wurden mittels Thermoanalyse untersucht. Mikrostruktur- und Phasenanalysen der neuartigen Komposite erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie und mittels Rasterelektronenmikroskopie. Werkstoffeigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul wurden bestimmt und die unterschiedlichen Probenserien miteinander verglichen.

Karbid tantalum відрізняється високою твердістю та температурою плавлення. Завдяки цим властивостям він, як складова композитної кераміки, представляє інтерес для застосувань при високих температурах та в якості інструменту. Виготовлення зпресованого карбиду танталу потребує значних затрат енергії. Як альтернатива було запропоновано застосування матеріалу для отримання так званих прекерамічних полімерів.

Для дослідження було розроблено два різновиди порошків із різним вмістом вуглецю на основі силіконів, які були змішані із танталом або карбідом танталу (у вигляді порошку) та піддані термічній обробці (Піролізу) при температурах 1000°C та 1600°C в захисному середовищі з аргоном (Ar) або азотом (N). Область температур в якій утворюється новий матеріал зарахунок реакцій в твердомі стані була досліджена при застосуванні термічного аналізу. Аналіз мікроструктури та фазовий аналіз новоотриманих композитів були здійснені застосовуючи растровий електронний мікроскоп та рентгенівську дифрактометрію. Властивості матеріалу такі як твердість та модуль пружості були визначені для зразків різних серій та порівняні між собою.

Einführung

Tantalkarbid gehört zu den Ultrahochtemperaturkeramiken. Diese Werkstoffklasse wurde seit 1950er bis in die 1970er Jahre in den USA und in der damaligen UdSSR für potentielle Luft- und Raumfahrtanwendungen intensiv untersucht. Nach einer kurzen Zeit der Stagnation stieg das Interesse für diese Werkstoffe jedoch wieder.

Ultrahochtemperaturkeramiken können als Werkstoffe unter Extrembedingungen, besonders bei extrem hohen Temperaturen, eingesetzt werden. Eine der wichtigsten Eigenschaften ist daher ihr Schmelzpunkt, der im Allgemeinen oberhalb 3.000 °C liegt. Solche Anforderungen erfüllen nur einige wenige Werkstoffe. Tabelle I zeigt die Schmelzpunkte ausgewählter Ultrahochtemperaturwerkstoffe.

Tabelle I

Materialien mit Schmelztemperatur oberhalb von 3000 °C [1]					
Werkstoff	Schmelzpunkt (°C)	Werkstoff	Schmelzpunkt (°C)	Werkstoff	Schmelzpunkt (°C)
ZrB ₂	3200	ZrC	3530	TaN	3087
HfB ₂	3250	HfC	3890	BN	3000
NbB ₂	3000	NbC	3613	W	3422
TaB ₂	3037	TaC	3985	C	3550
TiC	3257	HfN	3000	ThO ₂	3390

Tantalkarbid (TaC) weist dabei den die höchsten Schmelzpunkt, nicht nur unter den Keramiken, sondern unter allen anderen Verbindungen einschließlich der Elemente auf. Darüber hinaus besitzt TaC eine sehr hohe Härte von 16,7 GPa (nach Vickers) [2] sowie einen hohen Elastizitätsmodul von 285 – 560 GPa [2]. Trotz dieser hervorragenden Eigenschaften ist die Verwendung von TaC in technischen Anwendungen begrenzt, was vor allem auf die geringe Oxidationsstabilität zurückzuführen ist. Oberhalb 800°C setzt Oxidation des Metalls unter Bildung von Ta₂O₅-Schichten ein, die vor dem weiteren Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung nicht schützt. Die Umwandlung von TaC zu Ta₂O₅ erfolgt dabei unter Oxidation des karbidischen Kohlenstoffs unter Bildung von Kohlenmonoxid (CO) [3]. Das gebildete Ta₂O₅ hat mit 1872°C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt als Tantalkarbid. Damit ist TaC für Anwendungen, z. B. an der Flügelkante von Flugzeugen für den Überschallbereich nicht geeignet, da unter extremen Flugbedingungen oxidative Schichtbildung und somit Zerstörung dieses Bauteils einsetzt. Der Einsatz von TaC scheint jedoch für Anwendungen sinnvoll, bei denen Temperatursprünge auf T > 2000 °C in inerter Atmosphäre stattfinden sowie Anwendungen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck [4].

Trotz der Oxidationsproblematik besitzt Tantalkarbid eine hohe chemische Stabilität. Es ist bei Raumtemperatur in den meisten Lösungen nichtoxidierender Säuren und Basen stabil, löst sich jedoch leicht in Salpetersäure (HNO₃), Flusssäure (HF) und oxidierenden Salzlösungen. Mit Metallschmelzen reagiert TaC nach den entsprechenden Schemata: mit Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Tantal (Ta) bildet Tantalkarbid Mischphasen wie Ta-Mo-C, Ta-W-C oder Ta₂C ab etwa 2200°C. Niob reagiert mit TaC oberhalb 1200 °C und bildet eine feste Lösung. Bei Untersuchung der Wechselwirkung zwischen

Aluminium (Al) und TaC wurden kein weiteren Phasen bis 1000 °C nachgewiesen [2]. Beim Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre tritt bis 3000 °C keine Reaktion zwischen den Komponenten auf. Oberhalb 3000 °C wird TaC durch Entkohlung zu Ta reduziert. In Stickstoffatmosphäre verhält sich TaC bis 2700 °C inert [5]. Dieses Reaktionsverhalten in nichtoxidierenden Atmosphären erlaubt die Verwendung von TaC in sauerstoffarmer/ -freier Atmosphäre unter hohen Temperaturen.

Die oben beschriebenen sowie weitere chemische Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, hohe Bindungsenergie, niedrige Selbstdiffusionskoeffizienten) bringen jedoch einige Schwierigkeiten für die Herstellung porenfreier Monolithe mit sich. So sind z. B. Sinterhilfsmittel für das Erzielen hoher Sinterdichten und das Vermeiden von Riesenkornwachstum oberhalb 2300 °C notwendig, die durch ihre Anwesenheit wiederum die Hochtemperaturfestigkeit des Werkstoffs einschränken [6, 7]. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität ist die Oberfläche der TaC-Ausgangspulver mit oxidischen Verunreinigungen belegt, was bei hohen Temperaturen zu karbothermischen Reaktionen führt [8]. Darüber hinaus sind die Kosten für die Hochtemperatur-Prozesstechnik überproportional hoch. Aus diesen Gründen stellt die füllergesteuerte Reaktionspyrolyse (AFCOP – *Active Filler-controlled Pyrolysis*) eine mögliche Alternative zu den konventionellen TaC-Herstellungsverfahren dar [9, 10].

Das AFCOP-Verfahren eröffnet die Möglichkeit, sogenannte polymerabgeleitete Keramik herzustellen, die sich durch niedrige Schwindungen und geringe Porositäten auszeichnen. Das Verfahrensprinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen einem präkeramischen Polymer, das thermolytisch in Gegenwart inerte oder reaktiver Füllstoffe in inerte oder reaktiver Atmosphäre zur Kompositkeramik umgebaut wird. Im Verlauf der Thermolyse können Bestandteile des in Umwandlung befindlichen Polymers mit den Füllstoffen, mit der Pyrolyseatmosphäre oder die vom Polymer durch thermische Behandlung bedingt abgegebenen Kohlenwasserstoffe aus dem Polymer mit den Füllstoffen reagieren und neue Phasen bilden. Als Füller können Übergangsmetalle Ti [11], Cr [12], Mo [13], Nb [14, 15], etc., Metalle (Al) oder Halbmetalle (B [16], Si [17, 18]) sowie Silizide [12], Boride und Carbide [17, 19] verwendet werden. Eine mögliche Volumenzunahme, die mit der Karburierung/Nitridierung verbunden ist, ermöglicht es, die Schwindung und die Porosität des Endproduktes zu reduzieren. Auf diese Weise bietet das Reaktionspyrolyseverfahren vielfältige Möglichkeiten für die Herstellung kompakter Bauteile aus präkeramischen Polymeren mit verschiedenen Zusammensetzungen und Eigenschaften. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Teilaspekte der Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken im System Si-C(O)-Ta zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Ta (Fa. ChemPur, 99,9%, $d_{50}=32,2 \mu\text{m}$) und TaC (Fa. ChemPur, $d_{50}=1,5 \mu\text{m}$) Pulvern als Füllstoff eingesetzt. Als präkeramisches Polymer wurde ein kommerziell erhältliches Siliconharz SILRES@MK (Fa. Wacker AG, Deutschland) eingesetzt. Beide pulverförmigen Komponenten wurden im Volumenverhältnis Polymer : Füller von 60 vol.% : 40 vol.% miteinander gemischt. Die Vernetzung erfolgte durch Warmpressen bei 200 °C mit einer Haltezeit von 4 Stunden und einem Druck von 55 MPa.

Thermogravimetrische Untersuchungen der ausgehärteten Formkörper erfolgten im Argon und Stickstoff mit Aufheizraten von 10K/min bis zu Temperaturen von 1700 °C (STA 409C, NETZSCH GmbH, Selb, Deutschland). Die thermische Umwandlung der Proben erfolgte in Argon oder in Stickstoff im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1600 °C mit Aufheiz- und Abkühlraten von 5K/min mit einer Haltezeit von 4 Stunden bei Maximaltemperatur. Zur Erfassung der linearen Schwindung der Proben während der Pyrolyse wurden diese vor und nach der Temperaturbehandlung geometrisch vermessen. Röntgenographische Untersuchung der Phasenbestandteile pyrolysierten Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie (X'Pert Pro, Fa. PANalytical) mit Cu-K α -Strahlung durchgeführt.

Der Elastizitätsmodul wärmebehandelter Proben wurde mittels Resonanzfrequenz-Dämpfungsanalyse (RFDA-MF, Fa. IMCE, Belgien) gemessen. Für Mikrohärtmessungen nach Vickers wurde ein Mikrohärtetester mit einer Kraft von 0,4 Kilopond verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Chemische Reaktionen zwischen PDC-Matrix, Pyrolyseatmosphäre und Füllstoffen

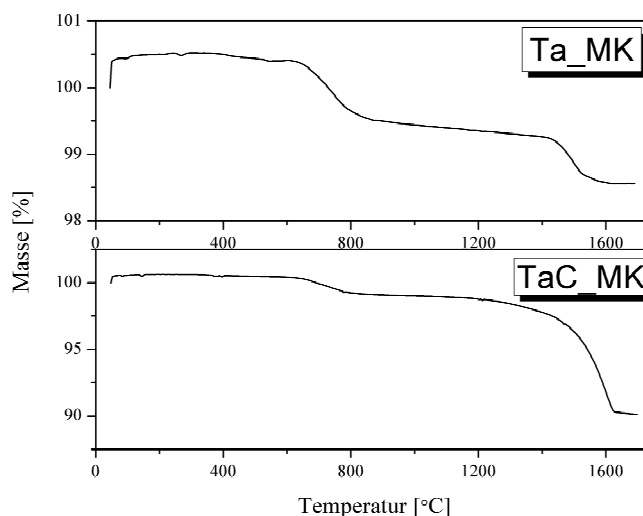


Bild. 1. Thermogravimetrische Analyse bis 1750 °C in Argon

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse in Argon. Die Vernetzung des Polymere erfolgte bei Temperaturen zwischen 100 °C – 250 °C unter Bildung von Spaltprodukten aus dem Polymer (Wasser, Ethanol und Oligomere). Daraus resultiert ein Duroplast, der weder schmelzbar noch in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Bei Temperaturen oberhalb 400 °C beginnt der thermische Umbau der polymeren Struktur in die Kompositkeramik. Dieser Umbau ist in Bezug auf die chemische Umgebung der Komponenten bei etwa 800 °C nahezu abgeschlossen. Im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1400 °C wurde ein kaum merklicher Masseverlust beobachtet. In füllstofffreien Systemen findet in diesem Temperaturbereich die weitere strukturelle Umlagerung der Kompositkomponenten sowie die Kristallisation zu SiO₂ und SiC statt. Ab Temperaturen von > 1250 °C beginnen karbothermische Prozesse [20, 21]. Bei weiterem Ansteigen der Temperatur ist dieser Prozess dann für den drastischen Masseverlust durch SiO_(g) und CO_(g)-Bildung, der mit der Ausbildung von Porosität einhergeht, verantwortlich, vgl. Gl. (1) und Gl.(2).



In den füllstoffhaltigen Systemen wurden zunächst ähnliche Temperaturbereiche mit Masseverlust festgestellt. Bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, dass sich die Thermogramme in ihrem Verlauf und im resultierenden Masseverlust jedoch deutlich voneinander unterscheiden. Während bei der Ta-haltigen Probe ein Masseverlust im Temperaturbereich von 1400 °C bis 1600 °C von etwa 1 Ma.% festgestellt wurde, beträgt dieser bei der TaC-haltigen Probe etwa 7 bis 8 Ma.%. Dieser Unterschied kann nicht allein mit der unterschiedlichen Dichte der Füllstoffe erklärt werden, sondern weist darauf hin, dass zwischen der Reaktionsprodukten der Polymerumwandlung und dem Ta der Ta-haltigen Probe eine Reaktion stattfindet, die für den geringeren Masseverlust verantwortlich ist. Der hohe Masseverlust der TaC-haltigen Probe hingegen liefert Hinweise darauf, dass sich TaC als Füllstoff nahezu inert verhält. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die TaC-haltige Probe bei Pyrolyse in Stickstoff, vgl. Abbildung 2 (unten). Der Masseverlust ist hier ähnlich hoch wie bei Pyrolyse in Argon.

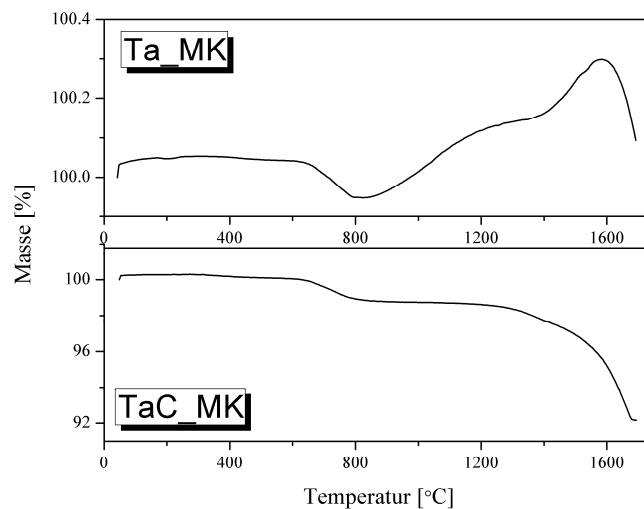


Bild. 2. Thermogravimetrische Analyse bis 1750 °C in Stickstoff

Das Thermogramm der Ta-haltigen Probe bei Messungen in Stickstoff liefert bis etwa 800 °C einen ähnlichen Verlauf, wie die TaC-haltigen Proben bzw. die Ta-haltige Probe in Argon. In Stickstoff zeigt sich hingegen ab 800 °C eine Massezunahme, konvergierend bis etwa 1400 °C und mit einem Maximum bis etwa 1550 °C. Diese Masse bis 1550 °C ist dabei größer als die Masseabnahme bis 800 °C, überkompensiert also den Masseverlust. Aus diesen Ergebnissen lässt sich postulieren, dass die Pyrolyse von Ta-haltigen Proben in Stickstoff die bevorzugte Prozessroute ist, da das Tantal als reaktiver Füllstoff a) mit den Komponenten der polymerabgeleiteten Matrix reagiert, b) den Masseverlust dadurch verringert und c) bei Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre Stickstoff zur Bildung neuer Phasen nutzt.

Die Ergebnisse der XRD-Analyse der Ta-haltigen Proben nach Pyrolyse in Argon sind in Abbildung 3 dargestellt. Bereits bei Temperaturen von etwa 1000 °C reagiert Ta mit dem Kohlenstoff der polymerabgeleitete (PDC-) Matrix unter Bildung von Ta₂C. Der größere Teil der Probe besteht noch aus metallischem Tantal, das in Si-O-C-Matrix verteilt ist. Diese Prozesse lassen sich in den Gleichungen (3) und (4) zusammenfassen:



In der bei 1200 °C pyrolysierten Proben liegt noch unreaktiertes Tantal neben Ta₂C, aber auch neue Phasen wie Ta₂Si, Ta₅Si₃ und Ta₂O₅ vor. TaC-Peaks wurden nicht gefunden. Das Reaktionsschema zwischen PDC-Matrix und Ta-Füller lässt sich wie folgt formulieren:



Die Bildung der neuen Ta₃Si-Phase bei 1400°C ist auf eine weitere Reaktion zwischen metallischem Tantal und einer PDC-Matrixkomponente zurückzuführen, Gl. (7):

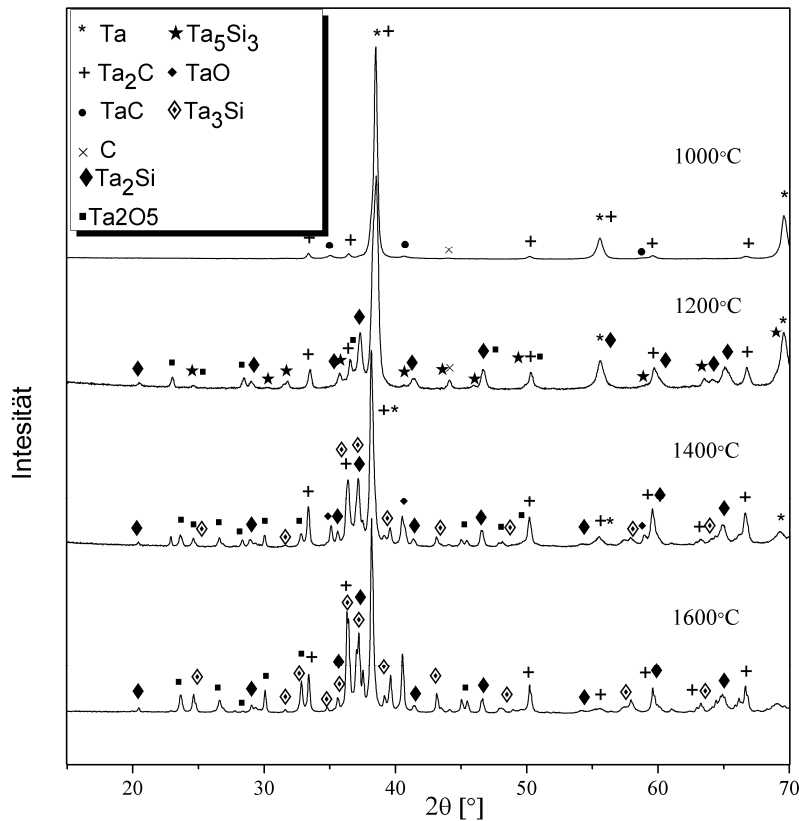


Bild. 3. XRD-Analyse der Ta_MK-Probe bei verschiedenen Temperaturen

Nach Pyrolyse bei 1600 °C wurde kein metallisches Tantal mehr beobachtet. Der Kompositwerkstoff bestand aus Tantalsiliziden (Ta₂Si und Ta₃Si), Ta₂C und Ta₂O₅. In den Ta-haltigen Proben, die in Stickstoff pyrolysiert wurden, wurden zusätzlich die nitridischen Phasen TaN und Ta₂N gefunden. Inwieweit Kohlenstoff aus der PDC-Matrix und Stickstoff aus der Pyrolyseatmosphäre um Tantal als Reaktionspartner konkurrieren, wird in weiterführenden Arbeiten unter Variation des Kohlenstoffgehalts und der Pyrolysedauer untersucht. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen zunächst, dass Ta-C- und Ta-N-Phasen nebeneinander vorliegen können.

Eigenschaften von Si-O-C-Ta-Werkstoffen

Abbildung 4 zeigt den E-Modul der Ta- und TaC-MK Proben nach unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen. Während bei der TaC-haltigen Probe zunächst ein Anstieg bis 1200 °C und ein steiler Abfall des E-Moduls bis 1600 °C verzeichnet wird, bleibt der E-Modul der Ta-haltigen Probe bis etwa 1400 °C nahezu konstant und steigt danach deutlich an. Dieser Effekt kann einerseits mit der Phasenbildung, andererseits mit der Entstehung von Porosität erklärt werden: mit zunehmender Porosität in der TaC-haltigen Probe, einsetzend ab 1200 °C, nimmt der E-Modul ab.

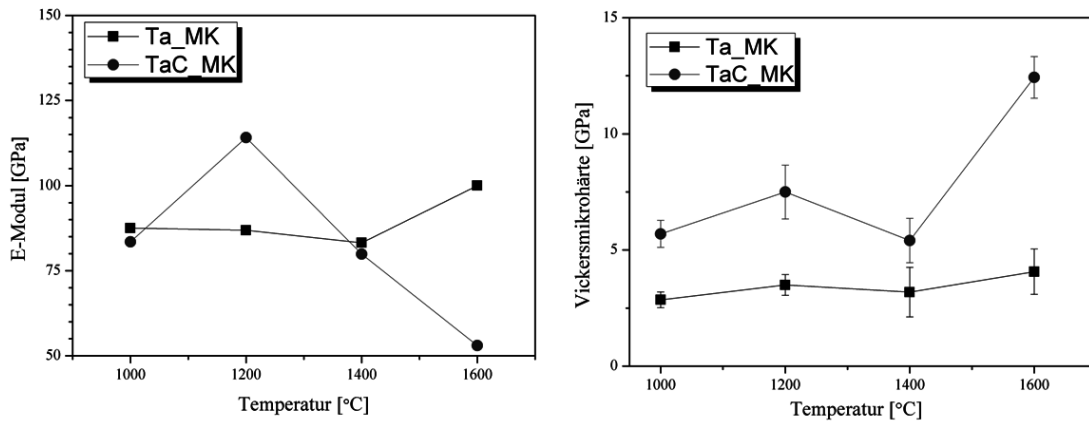


Bild. 4. Links: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur; rechts: Mikrohärte der pyrolysierten als Funktion der Pyrolysetemperatur

Die Mikrohärtigkeit hängt von den Gefügebestandteilen und ebenfalls von der Porosität ab. Da die Porositäten bis etwa 1400 °C vergleichbare Werte aufweisen sollten, wird die größere Härte der TaC-Proben mit dem TaC-Füllstoff in der Matrix erklärt. Der steile Anstieg auf über 12,5 GPa nach Pyrolyse bei 1600 °C kann damit nicht erklärt werden und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassung

Aus Ta- und TaC-Füller beladenen präkeramischen Polymeren vom Polysiloxantyp wurden mittels füllergesteuerter Reaktionspyrolyse Kompositkeramiken im System Si-C-O-Ta hergestellt und die Bildung der entstehenden Phasen im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1600 °C untersucht. Während Pyrolyse in Argon zu einem signifikanten Masseverlust oberhalb 1400 °C führt, wird bei Pyrolyse in Stickstoff eine Massezunahme verzeichnet, die auf die Aufnahme von Stickstoff durch den Reaktivfüller Ta zurückgeführt wurde. Dabei liegen Ta-C- und Ta-N-Phasen nebeneinander neben Siliziden und verbliebenen Oxiden vor. Vermutlich ist die Porosität in Argon-pyrolysierten Proben größer, so dass die Pyrolyse in Stickstoff als gangbarer Weg für einen Ultrahochtemperaturwerkstoff mit moderater Porosität angesehen wird.

Danksagung

Dem Land Sachsen-Anhalt gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung. Frau Dr. Viola Wilker, Frau Ohl und Herrn Mathias Kappa, alle drei BTU Cottbus, danken wir für die Durchführung von thermoanalytischen Untersuchungen und für die Unterstützung der E-Modul-Messungen.

Literaturverzeichnis

1. Samsonov, G. Tugoplavkie soedinenija; Metallurgija-Verlag, 1976.
2. Kosolapova, T. J. Svojtva, poluchenie i primeneniye tugoplavklich soedinenij: spravochnik; Metallurgija: Moskva, 1986.
3. Zhang, X.; Hilmas, G. E.; Fahrenholtz, W. G. Densification, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of TaC-TaB₂ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 4129-4132.
4. Wuchina, E.; Opila, E.; Opeka, M.; Fahrenholtz, W.; Talmy, I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. *Electrochemical Society Interface*, 2007.
5. Kosolapova, T. J. Karbidi; Metallurgija: Moskva, 1968.
6. Zhang, X.; Hilmas, G. E.; Fahrenholtz, W. G. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 2009.
7. Talmy, I.; Zaykoski, J.; Opeka, M. Synthesis, processing and properties of TaC-TaB₂-C ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010.
8. Zhang, X.; Hilmas, G. E.; Fahrenholtz, W. G.; Deason, D. M. Hot Pressing of Tantalum Carbide With and Without Sintering Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007.
9. Greil, P.; Seibold, M. Active Filler Controlled Pyrolysis(AFCOP) - A Novel Fabrication Route to Ceramic Composite Materials. *Ceramic Transactions*, 1990.
10. Greil, P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995.
11. Kim, B.-S.; Kim, D. J. Ti-based ceramic composites derived from polymer pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007.
12. Torrey, J. D.; Bordia, R. K. Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008.
13. Kaindl, A.; Lehner, W.; Greil, P.; Kim, D. J. Polymer-filler derived Mo₂C ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 1999.
14. Dernovsek, O.; D.; Bressiani, J.; Bressiani, A.; Acchar, W.; Greil, P. Reaction Bonded Niobium Carbide Ceramics from Polymer-Filler Mixtures. *Journal of Materials Science*, 2000.
15. Scheffler, M.; Dernovsek, O.; Schwarze, D.; Bressiani, A. H. A.; Bressiani, J. C.; Acchar, W.; Greil, P. Polymer/filler derived NbC composite ceramics. *Journal of Material Science*, 2003.
16. Suttor, D.; Erny, T.; Greil, P.; Goedecke, H.; Haug, T. Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites with a Polysiloxane/Boron-Derived Matrix. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997.
17. Cromme, P.; Scheffler, M.; Greil, P. Ceramic Tapes from Preceramic Polymers. *Advanced Engineering Materials*, 2002.
18. Wei, Q.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Scheffler, M.; Greil, P. Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2002.
19. Friedel, T.; Travitzky, N.; Niebling, F.; Scheffler, M.; Greil, P. Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005.
20. Erny, T.; Seibold, M.; Jarchow, O.; Greil, P. Microstructure Development of Oxycarbide Composite during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993.