

1. Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung und Vorgehensweise

1.1 Einleitung – holzbasiertes SiSiC

Die Erforschung und die Herstellung von Hochleistungswerkstoffen mit Ihren einzigartigen Eigenschaftsspektren ermöglichen die Schlüsseltechnologien für den technischen Fortschritt. Speziell die technischen Keramiken können die stetig wachsenden Anforderungen in den High-Tech-Bereichen erfüllen. Dabei ist es gerade die Kombination von erforderlichen Eigenschaften wie hohe Temperaturstabilität und Temperaturleitfähigkeit, hohe Verschleißfestigkeit/Härte, sehr gute Korrosions- und Oxidationsstabilität sowie niedrige Dichte bei gleichzeitig hoher Festigkeit und Steifigkeit, die Sie auszeichnet. All die genannten Eigenschaften treffen auf Siliziumcarbid-Keramiken zu, was Sie zu einer der wichtigsten Nichtoxidkeramiken macht.

In Abhängigkeit von dem Herstellungsprozess und den Ausgangsmaterialien ergeben sich unterschiedliche Untergruppen von SiC-Keramiken. Eine Variante stellt dabei das silizium-infiltrierte Siliziumcarbid (SiSiC) dar, das mittels einer Flüssigphasen-Infiltration mit metallischem Silizium hergestellt wird. Dieser Zweiphasen-Werkstoff aus vorwiegend Siliziumcarbid und restlichem Silizium zeigt herstellungsbedingt keine offene Porosität und damit gegenüber porösen SiC-Varianten bessere mechanische Eigenschaften [SAL07]. SiSiC eignet sich hervorragend als keramischer Konstruktionswerkstoff für den Maschinenbau sowie für die Halbleiter- und chemische Industrie. Typische Komponenten aus SiSiC (siehe Abb. 1) sind Gleitlager, Dichtungsringe, Wärmetauscher, Rohre, Pumpen- und Ventilkomponenten. Unter Hochtemperaturbelastung finden sich zudem SiSiC-Bauteile in Brennkammern und in Gasturbinen. [COH85, WIL01]



Abb. 1: Beispielhafte Bauteile aus SiSiC [CER22].

Im 21. Jahrhundert gilt es, Lösungen für die akuten und globalen Probleme wie die Rohstoffknappheit, den hohen Verbrauch an fossilen Energieträgern und die Beschleunigung des Klimawandels zu finden. Daher gewinnen Themen mit Bezug auf Nachhaltigkeit, Recycling und Ressourcenschonung weiter an Bedeutung. In Hinblick auf die Herstellung von SiC-Keramiken sind die Erforschung und Entwicklung alternativer Herstellungsmethoden zu forcieren, welche den Vergleich mit der aktuellen großtechnischen Herstellung standhalten. Dabei wurden in der Vergangenheit sowohl technische Kohlenstoffe als auch biobasierte Materialien, vorwiegend Hölzer und Holzwerkstoffe, als alternative Ausgangsmaterialien eingesetzt.

Seit nunmehr zwei Jahrzehnten werden verschiedene Hölzer, technische Holzwerkstoffe wie OSB- (englisch für Oriented Strand Board) und MDF-Platten (mitteldichte Faserplatten) sowie die einzelnen Holzbestandteile Cellulose und Lignin als mögliche Precursoren für SiC-Keramiken erforscht. Durch einen gezielten Einsatz feiner Holzpartikel von $< 80 \mu\text{m}$ konnten sowohl die Homogenität des Grünkörpers als auch die der SiC-Keramik verbessert werden. Die so im Flüssigsilizierverfahren hergestellten SiC-Keramiken zeigten im Gegensatz zu der von Massivholz abgeleiteten SiC-Keramik eine verbesserte Reproduzierbarkeit und im Vergleich mit verfügbarem SiSiC ähnliche Eigenschaften [SCH01, HOF05, LOH13]. Die größte Herausforderung für die Herstellung komplexer und großvolumiger Bauteile stellt die hohe anisotrope Schrumpfung der holzbasierten Grünkörper dar. Dennoch bietet der holzbasierte Herstellungsansatz in Bezug auf die Grünkörperherstellung sowie auf die Bearbeitung des Grünkörpers und der C-Preform verfahrenstechnische und kostenseitige Vorteile. Gerade in Bezug auf Nachhaltigkeit und Rohstoffknappheit und damit Kosten ist der holzbasierte Verfahrensansatz besonders interessant und stellt das Forschungsfeld dieser Dissertation dar. Deren Neuheit besteht im Nachweis einer reproduzierbaren, endkonturnahen Herstellung von holzbasierten SiSiC-Bauteilen, die im Vergleich mit Bauteilen, hergestellt aus kommerziell verfügbarem SiSiC, vergleichbare Werkstoffeigenschaften aufweisen.

Gegenstand dieser Arbeit sind die Erforschung und Gestaltung der Ausgangsmischungen, dem folgend die Grünkörperherstellung mittels Presstechnik, die Prozessführung im Flüssigsilizierverfahren und letztendlich die Werkstoffcharakterisierung. Dabei wurden ebenfalls die starken Wechselwirkungen zwischen den Verfahrensparametern und den erzielten Werkstoffeigenschaften analysiert und bewertet.

1.2 Problemstellung

Die in dieser Arbeit entwickelte monolithische Keramik ist ein silizium-infiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC), das im Flüssigsiliziumverfahren (Liquid Silicon Infiltration Process – LSI) hergestellt wird. Die industrielle Herstellung von SiSiC erfolgt auch heute noch nach dem sogenannten REFEL Prozess, der auf Basis der Beschreibung von Popper Anfang der 60er Jahre entwickelt wurde [POP61]. Bei diesem Prozess bilden SiC-Pulver, Binder und zusätzlicher Kohlenstoff die Ausgangsmaterialien. Die Komponenten werden zu einem homogenen Pulver vermischt und über klassische Formgebungsverfahren wie Spritzguss, Extrusion, Strangpressen und weitere Pressverfahren in die gewünschte Form gebracht. Im Anschluss daran wird das Werkstück in einem Ofenprozessschritt entbindert und bei Temperaturen $> 1420\text{ °C}$ mit Silizium infiltriert. Dabei dringt das flüssige Silizium aufgrund von Kapillarkräften in das Porensystem ein und reagiert mit Kohlenstoff zu Siliziumcarbid. Als Resultat entsteht ein dichter, zweiphasiger Werkstoff aus vorwiegend Siliziumcarbid und restlichem, metallischen Silizium. Aufgrund des hohen Anteils an primären SiC-Partikeln in der Ausgangsmischung von bis zu 90 % gestaltet sich der Herstellungsprozess nahezu schrumpfungsfrei. Das nach dem Ofenprozess vorliegende as-fired Bauteil wird in der Regel nur an den Funktionsflächen, beispielsweise mit Hilfe von Schleif/Läpp-Prozessen, nachbearbeitet.

Der hohe Anteil an primären SiC-Partikeln in der Ausgangsmischung verursacht allerdings auch entscheidende Nachteile. Mit einer Mohshärte von 9,6 führen diese harten und scharfkantigen Partikel sowohl bei der Formgebung als auch bei der Bearbeitung des Grünkörpers zu einem hohen Form- bzw. Werkzeugverschleiß. Die Herstellung hochreiner SiC-Partikel nach dem Acheson-Verfahren ist zudem energie- und kostenintensiv. Somit sind die Kosten der Ausgangsmaterialien ebenfalls nicht unerheblich. Die genannten Nachteile der kommerziellen SiSiC-Herstellung können nur durch Substitution des Primär-SiC und somit nur durch den Einsatz alternativer Ausgangsmaterialien überwunden werden.

Ein Ansatz, auf alternativem Wege SiSiC herzustellen, ist neben der Verwendung technischer Kohlenstoffe der Einsatz von natürlichen Ausgangsmaterialien wie Hölzer oder Gräser. Holz eignet sich aufgrund seiner hierarchischen Struktur, hohen offenen Porosität und seinem Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse als geeigneter Precursor für SiC-Keramiken [OTA95], [BYR97], [GRE98c], [QIA02], [SIE03], [ZOL04], [ZAM05], [VOG06], [GRE98b]. Die natürliche, offene Struktur bleibt auch nach der Pyrolyse erhalten und kann somit für eine Metallinfiltration verwendet werden. Im Vergleich zum konventionellen Herstellungsprozess ergeben sich damit sowohl technische als auch ökonomische Vorteile. Geringere Rohstoffkosten und eine deutlich einfachere Bearbeitbarkeit aufgrund des Verzichts von primärem SiC gelten sowohl für den Grünkörper als auch für die C-Preform nach der Pyrolyse. Zur Bearbeitung können zudem alle gängigen Verfahren der Holzbearbeitung wie Bohren, Fräsen und Schleifen angewendet werden.

Als Nachteile für holzbasierte Keramiken wie Kohlenstoff, SiSiC und SiC sind die aufgrund der natürlichen Holzstruktur deutlich anisotropen Eigenschaften und die natürlichen Eigenschaftsschwankungen der Hölzer zu nennen. Der wesentliche Nachteil, der die industrielle Herstellung großvolumiger Bauteile bisher unmöglich macht, ist jedoch die hohe anisotrope, lineare Schrumpfung von ca. 20 – 45 % bei der Umwandlung von Holz in Kohlenstoff. Dimensionstreu bei komplexen, großen Bauteilen und die Schadensfreiheit während der Pyrolyse sind nur schwer beherrschbar und aktuell die limitierenden Faktoren für die großtechnische Umsetzung des ansonsten vielversprechenden holzbasierten Ansatzes.

Ein mit der vorliegenden Arbeit zu lösendes Problem, welches das größte Hindernis für eine industrielle SiSiC-Herstellung darstellt, bestand in der signifikanten Reduzierung der hohen, anisotropen Pyrolyseschrumpfung von holzbasierten SiC-Keramiken.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit besteht in der wissenschaftlich und experimentell untersetzten Entwicklung eines hinsichtlich Materialeigenschaften und Herstellungskosten konkurrenzfähigen SiSiC-Materials, welches

- auf holzbasierten Ausgangsrezepturen (d.h. ohne den Einsatz von primärem α -SiC) und
- auf einen angepassten Herstellungsprozess für die endkonturnahe Herstellung

gründet.

Dazu werden die bisherigen Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der holzbasierten SiC-Keramiken analysiert, bewertet und mit neuen zielführenden Ansätzen weiterentwickelt. Die zu erreichenden Ergebnisse sind eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften von holzbasiertem SiSiC sowie ein prozessstabiles und damit reproduzierbares Herstellungsverfahren.

Die Zielwerte der zu entwickelnden holzbasierten SiSiC-Keramik sind in Tab. 1 definiert und orientieren sich primär an den Eigenschaften von kommerziell verfügbarer SiSiC-Keramik.

Tab. 1: Zielwerte für die holzbasierte SiSiC-Keramik.

Eigenschaft	Einheit	Zielwert
Prozessschrumpfung	%	≤ 1
SiSiC-Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\geq 3,04$
4-Pkt. Biegefestigkeit	MPa	≥ 300
SiC-Anteil	Gew.-%	≥ 85
Si-Anteil	Gew.-%	≤ 15
Restkohlenstoffgehalt	Gew.-%	≤ 1

Neben dem Erreichen der gesetzten Zielwerte lassen sich die weiteren Anforderungen und Forschungsinhalte wie folgt zusammenfassen:

- Theoretische Betrachtung der Silizierung von Holz
- Grundlegende Untersuchung der Schrumpfung von Holz und holzbasierten Grünkörpern
- Einfache Prozessführung
- Reproduzierbarkeit des vorgenannten Herstellungsverfahrens

Die kommerzielle Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien, welche feine Holzpartikel, Cellulose und Binder (Novolak) sind, ist für eine großtechnische Umsetzung der Forschungsergebnisse ebenfalls ein wichtiges Kriterium. Die neu entwickelte holzbasierte SiSiC-Keramik soll detailliert auf ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden. Anhand der Mikrostruktur/Eigenschaftsbeziehung gilt es, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Vergleich zu kommerziell verfügbarem SiSiC aufzuzeigen. Eine Kostenanalyse der Ausgangsmaterialien und des entwickelten Herstellungsprozesses soll eine Bewertung der Wirtschaftlichkeit und großtechnischen Umsetzung ermöglichen.

1.4 Vorgehensweise

Auf der Auswertung von Literaturstudien basierend werden für die Forschungsarbeit verschiedene Holzpartikel und Cellulose-Qualitäten ausgewählt. Die Auswahl der Holzpartikel erfolgt maßgeblich in Abhängigkeit von deren Größen, da die Forschung auf dem Gebiet der holzbasierten SiC-Keramiken in den letzten 20 Jahre gezeigt hat, dass sich Holzpartikel $< 80 \mu\text{m}$ während der Silizierung besser in SiC umsetzen lassen, somit den Restkohlenstoffanteil minimieren und zudem einen homogenen, aber vor allem isotropen Werkstoff hervorbringen [SCH01, HOF01, HOF05, LOH13]. Ein weiteres entscheidendes Auswahlkriterium der

verwendeten Ausgangsmaterialien ist die kommerzielle Verfügbarkeit im industriellen Maßstab. Als Binder soll ein Novolak verwendet werden, welcher sich bereits in der Vergangenheit in dem Forschungsfeld der holzbasierten SiC-Keramiken bewährt hat [HOF05, PET12, LOH13]. Der Einsatz passiver Additive wie Flammruß oder Kohlenstofffasern hat gezeigt, dass der Massenverlust sowie die hohe Schrumpfung während der Pyrolyse reduziert werden können. Mit einem Einsatz von 50 % Additiven (bezogen auf die trockenen Holzpartikel) konnte die Volumenreduktion von 64 Vol.-% auf minimal 32 Vol.-% halbiert werden, was allerdings weit über der hier geforderten linearen Schrumpfung von 1 % liegt. Darüber hinaus führte der Einsatz von Additiven zu einer deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften des holzbasierten SiSiC [HOF05].

Basierend auf dem Stand der Technik sowie auf den eigenen theoretischen Betrachtungen der Silizierung von pyrolysiertem Massivholz mit seiner holztypischen Porenstruktur und der damit einhergehenden resultierenden Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung erfolgt die Auswahl der holzbasierten Ausgangsmaterialien. Die verwendeten Ausgangsmaterialien werden sowohl im Anlieferungszustand als auch nach deren Pyrolyse untersucht. Dabei liegt der Fokus auf die Dimensions- und Massenänderung während der Pyrolyse sowie auf die Mikrostrukturentwicklung.

Bei der Herstellung holzbasierter SiSiC-Bauteile werden zwei Routen verfolgt. In Route 1 sind zunächst Wood Polymer Composites (WPC) mit unterschiedlichen Holz/Binder-Anteilen im Warmpressverfahren hergestellt und deren Schrumpfung während der Pyrolyse untersucht worden. Route 2 unterscheidet sich zur ersten durch eine thermische Vorbehandlung der holzbasierten Ausgangsmaterialien, um so die holztypische, hohe Pyrolyseschrumpfung beherrschbar zu gestalten. Hier lag der Fokus neben dem Einsatz unterschiedlicher Bindergehalte auf der systematischen Variation des Pressdrucks und der Ausgangsmaterialien. Zusätzlich wird der Ansatz einer bimodalen Partikelverteilung verfolgt, um eine kompaktere Partikelanordnung und damit höhere Verdichtung im Pressprozess zu erzielen.

Aus der geforderten Phasenzusammensetzung (85 Gew.-% SiC und 15 Gew.-% Silizium) ergibt sich bei gleichzeitiger Kohlenstofffreiheit sowie keinerlei Poren eine rechnerische SiSiC-Dichte von 3,08 g/cm³ (SiC = 3,217 g/cm³ und Silizium = 2,336 g/cm³). In Anbetracht einer vollständigen Konvertierung des Kohlenstoffs der C-Preform zu SiC (Formel 1) ergibt sich der in Abb. 2 dargestellte Zusammenhang zwischen der Bauteildichte (Bulk-Dichte) der C-Preform und der erreichbaren Dichte der resultierenden SiC-Keramik.

$$\rho_{SiSiC} = \rho_{Si} + (0,915 \rho_c) \quad (1)$$

Somit stellt die Bauteildichte der C-Preform von 0,82 g/cm³ den minimalen Zielwert dar, bei dem ein SiSiC mit den geforderten Zieleigenschaften bei geeigneter Porengrößenverteilung entstehen kann. Schlussfolgernd bestehen die Herausforderungen darin, den Grünkörper für den Zielbereich

in Abb. 2 bei gleichzeitiger Dimensionsstabilität im Prozess sowie mit einem für den LSI-Prozess notwendigen, offenen Porennetzwerk zu entwickeln. Inwieweit sich der theoretische Zielbereich praktisch im LSI-Verfahren umsetzen lässt wird im Kapitel 4.5 aufgezeigt und diskutiert.

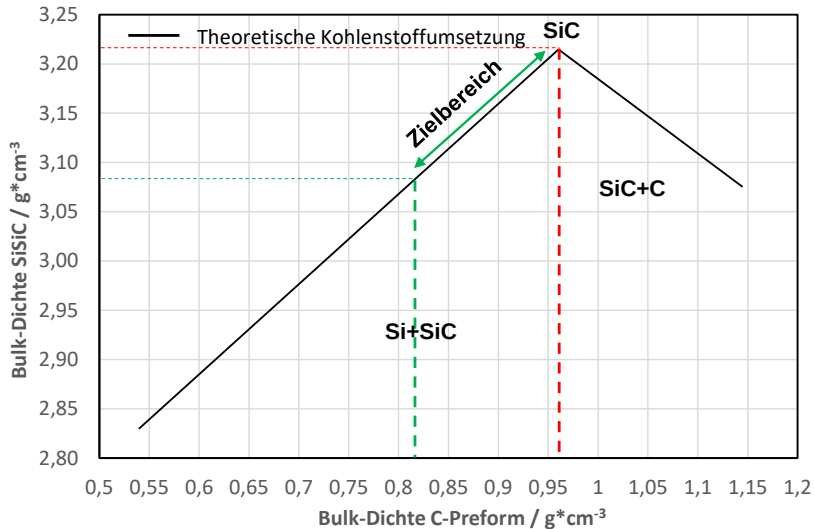


Abb. 2: Theoretische SiSiC-Dichte in Abhängigkeit von der C-Preform-Dichte bei vollständiger Konvertierung von Kohlenstoff in Siliziumcarbid (C-Preform Skelettdichte 1,6 g/cm³).

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Herstellungsparameter gilt es im Weiteren so anzupassen, dass sowohl eine endkonturnahe Prozessierung als auch - verglichen mit dem am Markt verfügbaren SiSiC - ein konkurrenzfähiger Werkstoff entstehen. Die im Verlauf dieser Arbeit hergestellten holzbasierten SiSiC-Materialien werden mit analytischen Methoden im Detail untersucht und mit Referenzmaterialien (bereits publiziertes, holzbasiertes SiSiC sowie kommerzielles SiSiC) verglichen und bewertet.

2. Stand der Technik

2.1 SiC - Aufbau, Eigenschaften und Herstellung

Siliziumcarbid (SiC) ist mit ca. 700.000 Tonnen die meist eingesetzte Nichtoxidkeramik und wird auch als wichtigstes Carbid angesehen [RIE08]. Marktuntersuchungen zu den keramischen Werkstoffgruppen (Silicate, Oxide und Nichtoxide) zeigen, dass SiC einen Mengenanteil von 5 % und sogar 15 % bezogen auf den Wertanteil am Gesamtmarkt der keramischen Werkstoffgruppen stellt [NIC09].

Aufbau von SiC:

Der tetraedrische Aufbau zeichnet sich durch ein Siliziumatom, das mit vier Kohlenstoffatomen nahezu vollständig kovalent verbunden ist, aus (Abb. 3). Der ionische Anteil beträgt ca. 12 % und die Bindungslänge ist 1,889 Å [SAS06].

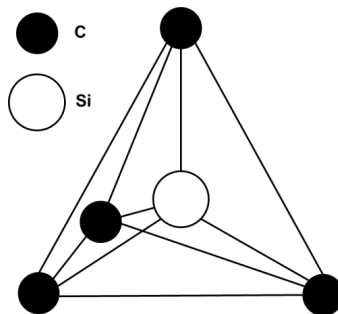


Abb. 3: Tetragonaler SiC-Kristall.

Die unterschiedliche Stapelfolge definierter Kristallebenen, welche die Gittergrundbausteine sind, ergeben die sogenannten Polytypen, wobei SiC mehr als 200 verschiedene aufweist. Dabei gibt es nur eine kubische Struktur (3C-SiC), auch β -SiC genannt. Alle anderen Polytypen zeigen einen hexagonalen oder rhomboedrischen Gitteraufbau und werden auch als α -SiC bezeichnet. Die wichtigsten sind, neben dem genannten 3C-SiC Aufbau, 2H-SiC, 4H-SiC und 6H-SiC, wie in Abb. 4 gezeigt [BIC99, SAS06, CAR07]. Die Nomenklatur erfolgt hierbei nach Ramsdell. Dabei steht die Zahl für die Anzahl der Si-C-Doppellagen einer Stapelperiode und der Buchstabe kennzeichnet die jeweilige Kristallstruktur (C $\triangleq$ kubisch, H $\triangleq$ hexagonal und R $\triangleq$ rhomboedrisch) wie in Tab. 2 für SiC dargestellt [LEW47].

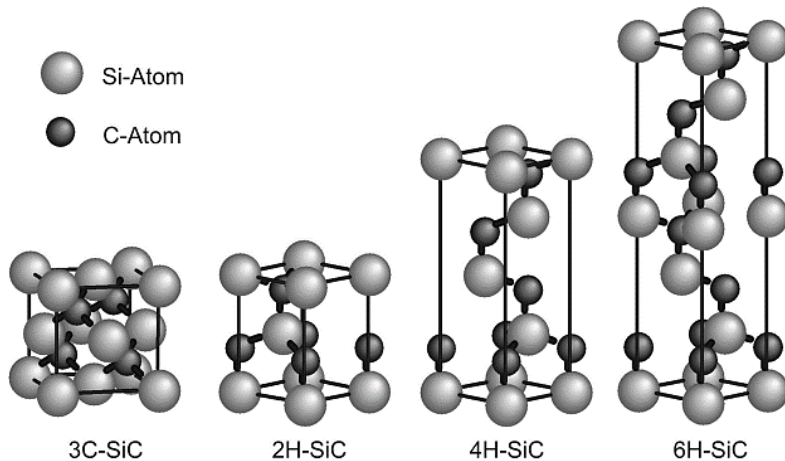


Abb. 4: Einheitszellen relevanter SiC-Polytypen [SAS06].

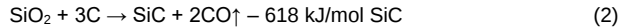
Tab. 2: Polytypen von SiC und deren Stapelfolge [SAS06, BIC99, FRI02].

Polytyp	Stapelfolge	Grad der Hexagonalität [%]
3C-SiC	ABC	0
2H-SiC	AB	100
4H-SiC	ABCB	50
6H-SiC	ABCACB	33
15R-SiC	ABCACBCABACBCB	40

SiC Herstellung:

β -SiC kommt sehr selten als natürliches Mineral Moissanit vor und besitzt dieselbe Zinkblendenstruktur (3C) wie das härteste bekannte Material, Diamant. Neben den geringen natürlichen Mengen sind die Kristallgrößen klein und auch die Reinheit ist oft nicht ausreichend, weshalb SiC großtechnisch hergestellt wird. Zur SiC-Herstellung werden drei Verfahren eingesetzt. Bereits im Jahr 1892 patentierte Edward Goodrich Acheson, der ursprünglich künstliche Diamanten erzeugen wollte, das heute unter seinem Namen bekannte Acheson-Verfahren [ACH82]. Hierbei werden Quarzsand und Petrolkoks mittels Graphit-Elektroden auf 2200-2400°C erhitzt und carbothermisch reduziert (siehe Formel 2) [FRI02, SAS06, ACH82].

In den großen Reaktoren der Elektroschmelzwerke können so mit einer Ofenfahrt 200 bis 400 Tonnen α -SiC hergestellt werden [SAL07].



Das zweite Verfahren ist das sogenannte Lely-Verfahren, bei dem SiC-Pulver bei 2200 °C sublimiert wird, durch ein poröses Graphitrohr diffundiert und anschließend kondensiert [LEL55]. Das dritte Verfahren ist ein modifiziertes Lely-Verfahren, bei dem 4H- oder 6H-SiC mit hoher Reinheit entsteht, das beispielsweise für die Wafer-Herstellung eingesetzt wird. Sublimiertes Material kondensiert an einem Keim, der auch den Polytyp bestimmt. In einem Züchtungssofen wird so durch Steuerung von Druck und Temperatur ein Einkristall hergestellt [TAI78]. Bis 2100 °C liegt unabhängig von der Herstellungsmethode β -SiC mit einem Kristalldurchmesser < 1 mm stabil vor. Erst oberhalb dieser Temperatur entsteht α -SiC, welches ab 2300 °C vollständig umgewandelt vorliegt [HEN52].

Werkstoffvarianten von Siliziumcarbidkeramiken:

Die kovalenten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Silizium erschweren den Sinterungsprozess. Erst bei hohen Temperaturen, bei denen bereits Silizium verdampft, ist eine Volumendiffusion feststellbar. Die Weiterverarbeitung von feinkörnigem Siliziumcarbid zu Bauteilen wird durch verschiedene Verfahren realisiert, die unterschiedliche Werkstofftypen hervorbringen [SAL07]. Man unterscheidet hierbei auch in offenporöse und dichte SiC-Keramik (Tab. 3) [VER03].

Tab. 3 Verfahren zur Herstellung von SiC-Varianten [VER03, SAL07].

Gruppe	Bezeichnung	Abkürzung
Offenporöses SiC	Keramisch gebundenes SiC	CBSiC bzw. KSiC
	Rekristallisiertes SiC	RSiC
	Nitridgebundenes SiC	NSiC
	Reaktionsgebundenes SiC	RBSiC
Dichtes SiC	Drucklos gesintertes SiC	SSiC
	Heißgepresstes / Heißisostatisch gepresstes SiC	HPSiC / HIPSiC
	Flüssigphasengesintertes SiC	LPSiC
	Silizium-infiltriertes SiC	SiSiC