

1 Einleitung, Problemstellung, Zielsetzung

Einleitung:

Weltweit wird die Nanotechnologie als eine der wichtigsten Zukunftstechnologien angesehen. Die Vorsilbe Nano entstammt dem griechischen Wort „nanos“ und bedeutet „Zwerg“. Dementsprechend befasst sich die Nanotechnologie mit der Untersuchung, Herstellung und Anwendung von Strukturen unter 100 Nanometer (nm). Daher handelt es sich um Objekte mit einem sehr hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnis, wodurch die Nanosubstanzen mit ihrer Umwelt wesentlich stärker wechselwirken und sogar andere physikalische oder chemische Eigenschaften aufweisen können, als größere Objekte desselben Stoffes.

Entdeckt wurde dieses Verhalten in der Natur. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Lotus-Effekt. Die Oberfläche der Lotuspflanze besteht aus dicht aneinander gereihten, nanoskaligen und gewachsenen Hügeln, so dass ein Wassertropfen kaum Berührungspunkte mit der Oberfläche hat und daher daran abperlt. Wie dieses Beispiel zeigt, haben Nanopartikel mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials, mit dem sie in Kontakt treten bzw. in das sie eingebunden sind. Diese starken Wechselwirkungskräfte könnten auch für die komplexe Herstellung von keramischen SiCN-Fasern positiv genutzt werden, um sowohl den Herstellungsprozess, als auch die Eigenschaften der keramischen Fasern zu verbessern.

Problemstellung:

Der für die Herstellung von keramischen SiCN-Fasern am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth synthetisierte Ausgangsprecursor ABSE ist ein Polycarbosilazan und im Grundzustand schlecht aus der Schmelze zu verspinnen. Zum einen führt das zu geringe mittlere Molekulargewicht dazu, dass die Fasern während des Spinnprozesses abreißen und zum anderen verhindern noch vorhandene Inhomogenitäten in der Schmelze die Einstellung eines konstanten Faserdurchmessers. Damit ist eine thermische und katalytische Nachbehandlung notwendig, um die Schmelze zu homogenisieren und das mittlere Molekulargewicht des Precursors von anfänglichen 4.000 auf über 30.000 g/mol zu erhöhen und dadurch die rheologischen Eigenschaften der Schmelze technologisch günstig zu verändern.

Mit ansteigendem Molekulargewicht werden die Viskosität, die Schmelztemperatur und die elastischen Anteile der Schmelze erhöht. Insgesamt wird das nichtnewtonsche Verhalten der Strukturviskosität erreicht, was einen kontinuierlichen Schmelzspinnprozess ermöglicht. Neben der Stabilisierung des Faserspinnens wird durch die verbesserten Precursoreigenschaften die Festigkeit erhöht und damit verbunden die Weiterverarbeitbarkeit der gesponnenen Grünfaser verbessert. Problem dieser Nachbehandlung ist jedoch, dass nur geringe Precursormengen gleichmäßig nachvernetzt werden können, wodurch auch die Reproduzierbarkeit nicht gewährleistet ist. Während die Synthese des Precursors am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe bereits im Technikumsmaßstab von bis zu 4 kg stattfindet, kann die Nachbehandlung nur im Labormaßstab von bis zu 200 g vorgenommen werden. Nur durch die Verarbeitung derart geringer Mengen kann garantiert werden, dass innerhalb dieser Charge eine gleichmäßige Temperaturverteilung vorliegt und eine homogene Nachvernetzung mit gleichem Molekulargewicht stattfindet. Leider variieren die Eigenschaften der einzelnen nachbehandelten Chargen oftmals trotz gleicher Bedingungen. Damit erweist sich die Hochskalierbarkeit der Nachvernetzung als Problem und verhindert bislang die Realisierung eines reproduzierbaren Herstellungsprozesses von keramischen SiCN-Fasern in größeren Mengen, obwohl der Precursor ABSE in ausreichender Menge verfügbar ist.

Zielsetzung:

Aufgabe ist es, durch Einbringen von MWCNT in den Precursor die Rheologie gezielt einzustellen, um eine Optimierung des Spinnprozesses und eine Verbesserung der Grünfasereigenschaften zu erreichen. Dieser Prozess soll auch eine größere Reproduzierbarkeit garantieren, da die Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Spinnmassen nicht über eine thermische Nachbehandlung geschieht, die wie bereits erwähnt höchst sensibel auf leichte Temperaturschwankungen reagiert. Neben der Verbesserung der Verarbeitbarkeit soll zudem durch die Zugabe von MWCNT als Verstärkungskomponente das Endprodukt, d.h. die keramische SiCN-Faser in ihren mechanischen Eigenschaften weiter verbessert werden.

Diese Ziele scheinen insbesondere durch den Einsatz von MWCNT erreichbar zu sein. Bereits durch frühere Versuche am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Uni-

versität Bayreuth konnte festgestellt werden, dass der Precursor eine hohe Affinität und Verträglichkeit zu Kohlenstoff aufweist. In dem keramischen Endprodukt ist selbst freier Kohlenstoff (bis zu 30 Gew.%) in sehr fein verteilten nanoskaligen Clustern enthalten. Dieser freie Kohlenstoff beeinflusst die Eigenschaften der Faser nicht negativ, so dass auch die weitere Zugabe von einigen Gewichtsprozenten Kohlenstoff in Form von CNT als zielführend eingestuft wird. Im Gegensatz zu kugelförmigen Rußpartikeln besitzen CNT ein großes Aspektverhältnis und damit eine Vorzugsrichtung für mechanische Beanspruchung. Wenn es gelingt, alle CNT innerhalb der SiCN-Faser in Längsrichtung anzuordnen, können die CNT die keramische Faser zusätzlich verstärken. Je höher dabei das Aspektverhältnis ist, desto größer sind die zu erwartenden Verstärkungseffekte. D.h., je kleiner der Durchmesser der CNT, desto stärker sind die Wechselwirkungen der CNT zur Matrix. Daher ist zwar durch Verwendung der kleineren Singlewall Carbon Nanotubes (SWCNT) grundsätzlich eine größere Beeinflussung des Precursors zu erwarten, andererseits können durch die verhältnismäßig geringe Haftung der einzelnen Graphitlagen in einem MWCNT die Grenzfläche CNT/keramische Matrix optimal eingestellt werden. Außerdem sind SWCNT um ein vielfaches teurer als die etwas größeren Multiwall Carbon Nanotubes. Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich MWCNT verwendet.

Die Herstellung keramischer SiCN-Fasern ist ein sehr komplexes Verfahren. Verschiedene Schritte von der Herstellung der Spinnmasse, den Schmelzspinnprozess, die Härtung bis hin zur kontinuierlichen Pyrolyse müssen stabil und reproduzierbar durchlaufen werden.

Wie sich die Zugabe der MWCNT auf die einzelnen Prozessschritte und die Eigenschaften der keramischen SiCN-Fasern auswirkt, wird in dieser Arbeit intensiv untersucht.

Von besonderem Interesse sind dabei folgende Fragestellungen:

- Wie lassen sich die MWCNT im ABSE gleichmäßig dispergieren? Die MWCNT wechselwirken auf Grund ihrer geringen Größe und ihres hohen Aspektverhältnisses sowohl durch Van-der-Waalskräfte als auch mechanisch durch starke Verschlaufungen miteinander. Daher muss eventuell die MWCNT-Oberfläche mit

Hilfe von Dispergatoren so verändert werden, dass sich bei geeigneter Verfahrenstechnik Verschlaufungen lösen und eine erneute Agglomeration verhindert wird.

- Ab welchem Gehalt an MWCNT werden die rheologischen Eigenschaften des Precursors in der gewünschten Art und Weise beeinflusst? Wie wirkt sich dabei die Zugabe von Dispergatoren aus?
- Welchen Einfluss hat der MWCNT-Anteil auf den Spinnprozess? Für den Spinnvorgang müssen die MWCNT so weit dispergiert sein, dass die Spinndüsen nicht durch Agglomerate verstopfen können. Wichtig für die mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Faser ist auch die Ausrichtung der MWCNT entlang der Faserachse. Daher ist zu untersuchen, ob das Strömungsprofil in der Spinndüse und das anschließende Verstrecken der Grünfaser ausreichen, um die CNT auszurichten.
- Verändern die elektrischen Eigenschaften der MWCNT das Härungsverhalten des Precursors bei der Elektronenstrahlhärtung? Denkbar ist beispielsweise, dass durch die elektrische Leitfähigkeit der MWCNT Elektronen absorbiert werden, so dass höhere Strahlungsdosen benötigt werden. Möglich ist aber auch, dass sie die eingetragene Energie effektiver an den zu härtenden Precursor weitergeben.
- Wie verhalten sich die MWCNT bei der Pyrolyse? Während der Umwandlung vom Polymer zur Keramik findet eine starke Schrumpfung des Precursors statt. Die Nanotubes dagegen behalten ihre Dimensionen bei. Daher ist zu erwarten, dass der Precursor fest auf die MWCNT aufschumpft. Aber auch gegenteilige Effekte, d.h. die Bildung von Spannungsrissen und Spalten in der Matrix sind vorstellbar.
- Inwieweit verändern die MWCNT die mechanischen Eigenschaften der keramischen SiCN-Fasern? Eine besondere Rolle spielt dabei die Grenzfläche zwischen der keramischen SiCN-Matrix und den MWCNT. Um einen Verstärkungseffekt in einem keramischen Verbundwerkstoff zu erhalten, darf die Anbindung nicht zu stark sein. Daher könnte sich ein Aufschumpfen der keramischen Matrix auf die MWCNT als problematisch erweisen, da rissenergieverzehrende Mechanismen wie der so genannte Faser-Pullout nicht stattfinden können. Bei der Ver-

wendung von MWCNT kann jedoch auch eine Art „Teleskopeffekt“ einsetzen, d.h. durch das Auseinandergleiten der Graphitlagen innerhalb des mehrlagigen CNT wird Energie aufgebraucht und die Rissausbreitung gestoppt. Löst sich hingegen bei der Pyrolyse die Matrix von den MWCNT, so dass die Anbindung stark geschwächt wird, wirken die MWCNT eher als Fehler in der Faser und verringern deren Festigkeit.

- Wie wirken sich die MWCNT auf Hochtemperaturanwendungen der Fasern in einer oxidierenden Atmosphäre aus? Kohlenstoff ist ab ca. 400 °C ein sehr oxidationsempfindliches Material. Daher könnten die MWCNT an Luft bei hohen Temperaturen oxidieren, so dass sie als Fehlstellen wirken und wichtige Hochtemperatureigenschaften wie Oxidations- und Kriechbeständigkeit verringern.