

Innovative Verarbeitungsverfahren und neue Polymersysteme für amorphe SiBNC-Netzwerke

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Jakob Wilfert
aus Gifhorn

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen
Mitberichter: Prof. Dr. Joachim Bill

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2011

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2011

Danksagung

Zunächst bin ich Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen für die interessante Themenstellung und großzügige Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Ich danke weiterhin Prof. Dr. J. Bill für die Anfertigung des Mitberichtes und Prof. Dr. T. Schleid für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein herzlicher Dank für die gelungene Zusammenarbeit gilt: Prof. Dr. P. van Aken, Herrn P. Kopold, Frau U. Salzberger und Herrn K. Hahn vom *Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie* für die Hilfe bei den TEM-Aufnahmen, Prof. Dr. U. Nieken, Herrn C. Tellaeché und Herrn A. Chromik vom *Institut für chemische Verfahrenstechnik* der Universität Stuttgart für die Bereitstellung von DMTA, Herrn Dr. J. Clade und Herrn M. Gerhard vom *Fraunhofer Institut für Silicatforschung* in Würzburg für die Überlassung der Faserproben, Prof. Dr. S. Mathur und Herrn R. von Hagen vom *Institut für anorganische Chemie* der Universität Köln für die Kooperation zum Elektrosponnen, Herrn Dr. H.-P. Ebert und Frau A. Göbel vom *Zentrum für angewandte Energieforschung* in Würzburg für die Durchführung der Wärmeleitfähigkeitsmessungen sowie Prof. Dr. Y. Grin und Frau K. Meier vom *Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe* in Dresden für die Möglichkeit des Spark Plasma Sinterns.

Insbesondere möchte ich auch den Kollegen und Freunden danken, die zu der Entstehung der Arbeit beigetragen haben: Frau C. Eberl für die großartige Unterstützung, im Labor und auch persönlich, Frau M.-L. Schreiber, ebenso für die Unterstützung im Labor und die Elementanalytik, Herrn B. Fenk für die FIB-Präparation, Herrn W. König für die Aufnahme der FTIR-Spektren, Herrn Dr. T. Bräuniger und Herrn V. Nair für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren und Frau L. Süß für die Korrekturvorschläge.

Für hilfreiche Diskussionen und Anregungen sowie für die nette Arbeitsatmosphäre danke ich Frau F. Schurz, Frau Dr. H. Nuss, Herrn Dr. M. Schulz-Dobrick, Herrn Dr. S. Pfeiffer, Frau A. Müller, Herrn D. Braginez, Herrn Dr. V. Dietrich, Frau Dr. V. Todorova, Herrn A. Müller, Herrn M. Stahl, Herrn F. Kaiser, Herrn J. Curda, Frau K. Djuris, Herrn Dr. R. Hübner und natürlich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises.

Zuletzt und doch vor Allem danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und den nötigen Rückhalt, den sie mir im Leben bieten!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Material und Methoden	10
2.1	Chemische Synthesen	10
2.1.1	Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	10
2.1.2	Absolutierung der Edukte und Lösungsmittel	11
2.1.3	Synthese der molekularen Vorstufen	11
2.1.4	Polymersynthese	13
2.1.5	Keramisierung	15
2.2	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	16
2.3	Infrarotspektroskopie (FTIR)	16
2.4	Quantitative Elementanalyse	16
2.4.1	Heißgasextraktion	16
2.4.2	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	17
2.5	Thermische Analytik	17
2.5.1	Simultane Thermoanalyse (STA)	17
2.5.2	Hochtemperatur-Thermogravimetrische Analyse	18
2.6	Heliumpyknometrie	18
2.7	Röntgenpulverdiffraktometrie	19
2.8	Härtemessung	19
2.9	Wärmeleitfähigkeitsmessung	20
2.10	Elektronenmikroskopie	21
2.10.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	21
2.10.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	21
2.11	Spark-Plasma-Sintern (SPS)	22
2.12	Elektrospinnen	23

3	Literaturübersicht	25
3.1	Polymerkeramik	25
3.1.1	Konzept der polymerabgeleiteten Keramik	25
3.1.2	Kohlenstoff	27
3.1.3	Carbide	27
3.1.4	Nitride	29
3.1.5	Carbonitride	30
3.2	Das SiBNC-System	31
3.2.1	Einführung	31
3.2.2	Monomere Ausgangsverbindungen	31
3.2.3	Polymerisation und Pyrolyse	36
3.2.4	Aufbau und Eigenschaften amorpher SiBNC-Netzwerke	39
3.2.5	Verarbeitungsmöglichkeiten	40
4	Spark-Plasma-Sintern (SPS) von SiBNC-Pulver	42
4.1	Einführung und Zielstellung	42
4.2	Gefügeanalyse der SPS-Proben	44
4.3	Eigenschaften der SPS-Proben	51
4.4	Schlussfolgerung	53
5	SiBNC-Fasern aus den Vorstufen MADB, TADB und DMTA	54
5.1	Einführung und Zielstellung	54
5.2	Vergleich der Polymere und Keramiken	55
5.3	Focused Ion Beam Präparation (FIB) der SiBNC-Fasern	65
5.4	Transmissionselektronenmikroskopie an den Faserlängsschnitten	68
5.5	Schlussfolgerungen	74
6	Elektrospinnen präkeramischer Polymere	75
6.1	Einführung und Zielstellung	75
6.2	Herstellung und Charakterisierung keramischer Fasergewebe	76
6.3	Schlussfolgerungen	78
7	Kompakte SiBNC-Proben durch Polymergeuss mit Porositätsvorlage	79
7.1	Einführung und Zielstellung	79
7.2	Konzept der Porositätsvorlage	81
7.3	Optimierung der Infiltration	82

7.3.1	Basotect-Schaum	82
7.3.2	Infiltration mit präkeramischem Polymer	84
7.3.3	Reduktion der Blasenbildung	86
7.4	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an SiBNC-Scheiben	87
7.5	Langzeitauslagerung von SiBNC-Proben	90
7.6	Schlussfolgerungen	93
8	Radikalisches Aushärten vinylfunktionalisierter Polymere	95
8.1	Einführung und Zielstellung	95
8.2	Ungesättigte präkeramische Polymere	96
8.2.1	Homopolymer	96
8.2.2	Blockcopolymere	98
8.3	Radikalische Polymerisationsstarter	102
8.4	Aushärten und Keramisierung	105
8.5	Thermische Stabilität der Keramik	113
8.6	Poly(methylamino)boran-Vinylsilazan-Copolymere	120
8.7	Schlussfolgerungen	123
9	Ein-Schritt-Synthese von DMTA-analogem Polymer	124
9.1	Einführung und Zielstellung	124
9.2	Synthese und Charakterisierung des Polymers	125
9.3	Pyrolyse und Charakterisierung der SiBNC-Keramik	127
9.4	Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan, BCl ₃ und Methylamin	131
9.5	Schlussfolgerungen	133
10	Ausblick	134
11	Zusammenfassung	136
12	Abstract	140
	Abbildungsverzeichnis	144
	Tabellenverzeichnis	150
	Literaturverzeichnis	151

1 Einleitung

Hochentwickelte keramische Materialien werden im Anlagen- und Turbinenbau da eingesetzt, wo die Grenzen metallischer Werkstoffe hinsichtlich Temperatur und Korrosionsbeständigkeit überschritten werden. Beispielsweise wird in Wärme-Kraft-Maschinen eine stetige Steigerung der Betriebstemperaturen angestrebt, um durch die Erhöhung des Carnot-Wirkungsgrades eine ökonomische Energieumwandlung zu erreichen. Diese neuartigen Technologien bringen die eingesetzten Werkstoffe an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit. Technische Keramiken weisen die dort erforderlichen Eigenschaften wie geringe Dichte, hohe Festigkeit und Härte sowie thermische beziehungsweise chemische Stabilität auf.

Der Einsatz von Verbundwerkstoffen erlaubt durch ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen die Erschließung neuer Anwendungsfelder. Die maximale Temperaturgrenze wird jedoch nach wie vor durch die Stabilität der verwendeten Materialien limitiert. Aus diesem Grund werden neue Stoffsysteme gesucht, deren Eigenschaftsspektrum das der herkömmlichen Werkstoffe erweitert.

Unter dem Sammelbegriff „technische Keramik“, auch als „Hochleistungskeramik“ bezeichnet, werden polykristalline nichtmetallisch-anorganische Materialien zusammengefasst, die aus kontrolliert synthetisierten Ausgangsstoffen hergestellt werden, um deren Eigenschaften auf technische Anwendungen hin zu optimieren [1]. Hierbei werden die hohe Härte und Abriebfestigkeit, die hohe Festigkeit und die Hochtemperaturbeständigkeit unter oxidierender Atmosphäre genutzt, um Bauteile wie Schneidplatten und Schleifscheiben, Kugellager, Tiegel, Filter, Hitzeschilde etc. herzustellen. Mit diesen Materialien können aber auch außergewöhnliche physikalische Effekte wie Piezoelektrizität, Sauerstoffionenleitfähigkeit oder Supraleitung erreicht werden.

Die Einteilung nach Stoffsystemen unterscheidet Oxid- und Nichtoxidkeramiken. Typische Vertreter der ersten Gruppe sind Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Zirconiumoxid (ZrO_2), Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5) oder Blei-Zirkonat-Titanat (PbZrO_3 - PbTiO_3). Aluminiumoxid und Zirconiumoxid werden aufgrund ihrer hohen Festigkeit unter anderem in Hüftgelenksprothesen eingesetzt. Letzteres wird durch Yttriumdotierung in

der tetragonalen Phase stabilisiert, die sich unter mechanischer Spannung in die voluminösere monokline Phase umwandelt. Die entstehenden Druckspannungen wirken entgegen der Rißausbreitung und führen auf diesem Weg, verglichen mit anderen Keramiken, zu einer besonders hohen Zähigkeit und Zuverlässigkeit. Aluminiumtitanat hat eine besonders hohe Thermoschockbeständigkeit und Blei-Zirkonat-Titanat wird als Piezomaterial eingesetzt.

Nichtoxidkeramiken, also sauerstofffreie Verbindungen, zeigen höhere kovalente Bindungsanteile als Oxidkeramiken. Viele dieser Materialien zeichnen sich durch chemische Beständigkeit und hohe Schmelz- und Zersetzungspunkte aus. Beispielsweise schmilzt HfC erst bei 3890 °C, die Verbindung 4TaC·HfC sogar erst bei 3930 °C, sie gehört zu den höchstschmelzenden Stoffen überhaupt [2]. Wegen ihrer hohen Härte wurde für eine Gruppe von Nichtoxidkeramiken der Name „Hartstoffe“ eingeführt. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre werden Nichtoxidkeramiken bei erhöhter Temperatur oxidiert. Es bildet sich dabei jedoch häufig eine Passivschicht aus, die den Fortschritt der Reaktion hemmt und die Anwendung unter diesen Bedingungen ermöglicht.

Die Carbide, Nitride, Boride und Silicide von Übergangsmetallen der vierten bis sechsten Gruppe des Periodensystems zeigen metallähnliche Eigenschaften, sie werden daher als metallische Hartstoffe bezeichnet [3]. Nichtmetallische Hartstoffe sind unter anderem Diamant, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, B₄C und kubisches Bornitrid [2].

Die hohe thermische Stabilität der kovalenten Strukturen hat den Nachteil, dass die Verdichtung mittels Sinterprozess nur unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen möglich ist. Diese Schwierigkeit kann durch die Pyrolyse polymerer Vorstufen, der „präkeramischen Polymere“, in die keramischen Materialsysteme umgangen werden. Diese Route ermöglicht unter anderem auch die Herstellung von nichtoxidkeramischen Fasern. Sie können als Verstärkungsmaterial in hochtemperaturstabilen Verbundwerkstoffen verarbeitet werden, was zu einer verbesserten Zähigkeit und Schadenstoleranz führt.

Ein weiterer Vorteil präkeramischer Polymere ist der Zugang zu neuen multinären Verbindungen, deren Synthese durch Festkörperreaktionen nicht möglich ist. Durch geringe Selbstdiffusion und Zersetzung unterhalb des Schmelzpunktes wird die Reaktion zwischen binären Phasen verhindert. Werden die Elemente jedoch in anorganischen oder metallorganischen Polymeren mit der entsprechenden Zusammensetzung arrangiert, können über die thermische Degradation homogene keramische Materialien erhalten werden.

Auf diesem Weg wurden amorphe quaternäre Netzwerke aus den Elementen Si-

licium, Bor, Stickstoff und Kohlenstoff erhalten [4; 5]. Sie zeigen eine hohe Stabilität gegen Kristallisation, thermische Zersetzung und Oxidation. Streng genommen fällt diese Materialklasse nicht unter den Sammelbegriff der „Keramik“, da es sich nicht um polykristalline Festkörper handelt. Andererseits trifft die Bezeichnung als „Glas“ auch nicht zu, da es sich nicht um eine unterkühlte Schmelze handelt und unterhalb jeder Art von Erweichung ein Zerfall in die binären Phasen eintritt. Da die Herstellungsrouten von polymerabgeleitetem Siliciumnitrid oder -carbonitrid sich nicht wesentlich von diesem System unterscheiden, und ein fließender Übergang zwischen amorphen Clustern und kristallinen Sub-Mikrometer-Verbänden auftritt, wird SiBNC in der Literatur häufig als amorphe Keramik bezeichnet [6]. Die angloamerikanische Bezeichnung *ceramics* fasst ohnehin die Definition weiter und beinhaltet alle anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe [1].

Der Forschungsschwerpunkt auf dem Gebiet der amorphen SiBNC-Netzwerke lag bisher auf der Synthese unterschiedlicher molekularer Vorstufen. Durch Variationen ihres chemischen Aufbaus wurden vielfältige keramische Zusammensetzungen erhalten, deren Hochtemperaturstabilität optimiert werden sollte. Da die thermische Stabilität jedoch in verschiedenen Arbeiten unterschiedlich definiert wird, finden sich in der Literatur teilweise widersprüchliche Angaben.

Verarbeitet werden die viskosen präkeramischen Polymere insbesondere zu Grünfasern, die durch anschließende Pyrolyse keramisiert werden. Auch Beschichtungen wurden bereits hergestellt, kompakte Proben wurden aus Presslingen der Polymerpulvern erhalten. Die Flexibilität der Formgebung aus dem flüssigen Zustand lässt jedoch noch eine Vielzahl von Verarbeitungsverfahren zu, von denen eine Auswahl in der vorliegenden Arbeit behandelt wird.

Die untersuchten Prozesse reichen vom Spark Plasma Sintern keramischer Pulver, über Elektrosponnen von Fasern, hin zur Herstellung von kompakten Proben durch Infiltration einer Porositätsvorlage. Auf vielfältigen Wegen werden so verschiedene Probengeometrien erreicht. Elektrogewebene Fasergewebe können potentiell für die Hochtemperaturfiltration korrosiver Medien eingesetzt werden, und als Katalysatorträger oder als Faserverstärkung dienen. An den kompakten Proben werden Werkstoffparameter wie die Wärmeleitfähigkeit und die Härte nach Vickers bestimmt. Begleitend werden die Keramisierung verschiedener Vorstufen und die Hochtemperatureigenschaften der erhaltenen Keramiken nach einheitlichen Kriterien verglichen.

Weiterhin wird eine neue Gruppe vinylfunktionalisierter SiBNC-Polymere synthetisiert, die durch radikalische Polymerisation vernetzt werden können. Diese Polymere

eigenen sich insbesondere für die Infiltration von Fasergeweben, da sie kontrolliert ausgehärtet werden.

Zuletzt wird eine vereinfachte Polymersynthese präsentiert. Aus einfachen Ausgangsstoffen wird in einem Reaktionsschritt das präkeramische Polymer gewonnen. Die Struktur des Polymers und die Hochtemperatureigenschaften der resultierenden Keramik ähneln denen der Einkomponentenvorläufersysteme. Dieses Verfahren ermöglicht die kostengünstigste Herstellung von SiBNC-Vorstufen, die bisher bekannt ist.

2 Material und Methoden

2.1 Chemische Synthesen

2.1.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Alle chemischen Synthesen, bei denen es nicht andersweitig beschrieben ist, werden unter Schutzgas durchgeführt, um eine Kontamination mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern. Chemische Glasgeräte sind mit einem Seithahn versehen, über den sie mit der Schutzgasanlage verbunden werden. Vor der Befüllung werden die Aufbauten dreimal auf einen Enddruck $< 10^{-2}$ mbar evakuiert, ausgeheizt und wieder mit Argon geflutet. Danach werden die Apparaturen nur noch im Argongegenstrom geöffnet. Die Schutzgasanlage ist mit mehreren Anschlüssen ausgestattet, die jeweils Argon- und Vakuumzuleitungen besitzen (Abb. 2.1).

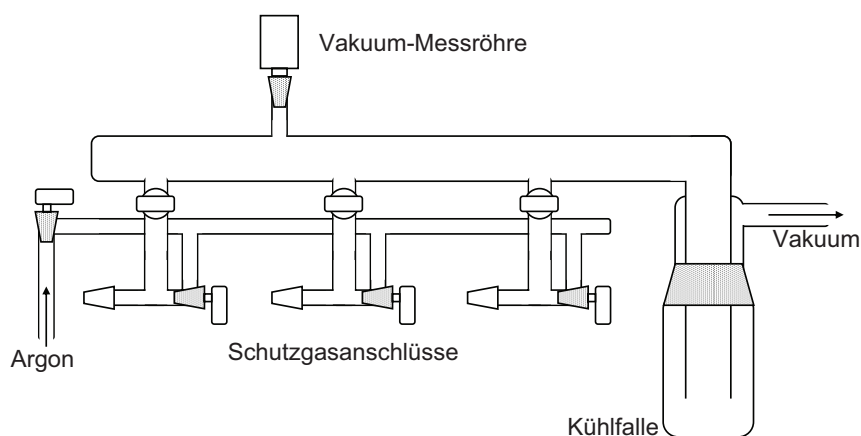


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Schutzgasanlage

Das verwendete Argon (Reinheit 5.0, Fa. Air Liquide, Paris, Frankreich) wird vorbehandelt, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. Restfeuchtigkeit wird gebunden, indem es der Reihe nach über Blaugel, Kaliumhydroxid-Plätzchen, Molekularsieb und

Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator (Sicapent, Fa. Merck, Darmstadt) geleitet wird. Spuren von Sauerstoff und Stickstoff reagieren mit Titanschwamm (Fa. AlfaAeser, Karlsruhe), der in einem Quarzrohr bei 750 °C mit einem Röhrenofen temperiert ist.

Vakuum wird mit Drehschieberpumpen (Trivac D4B, Fa. Leibold Vacuum, Köln) erzeugt. Die Schutzgasanlagen werden von den Pumpen durch Kühlfallen getrennt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Damit werden sowohl die Öldämpfe der Pumpen als auch Lösungsmittel und Reagenzien aufgefangen, die in geringen Mengen in die Vakuumlinie geraten.

Für Arbeiten, die nicht in Glasapparaturen durchführbar sind, steht eine Glove Box (Fa. Braun, München) mit Argonatmosphäre zur Verfügung.

2.1.2 Absolutierung der Edukte und Lösungsmittel

Lösungsmittel (Fa. Roth, Karlsruhe) werden vor dem Gebrauch getrocknet. Aprotische chlorfreie Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Toluol, Benzol, Ether) werden mit elementarem Natrium (Fa. Merck, Darmstadt) im Rückfluß gekocht, bis der Indikator Benzophenon (Fa. Merck, Darmstadt) blau umschlägt. Nun werden sie destilliert und über Natriumdraht gelagert. Chlorhaltige und protische Lösungsmittel (Di- und Trichlormethan, Ethanol) werden über Molsieb getrocknet und anschließend destilliert. Die Silane und Silazane (Fa. VWR, Bruchsal; Fa. AlfaAeser, Karlsruhe; Fa. Acros, Geel), die als Edukte für die präkeramischen Polymere eingesetzt werden, werden vor dem Gebrauch ebenfalls destilliert. Die Gase BCl_3 und Methylamin (Fa. Gerling Holz & Co, Hamburg) werden direkt verwendet.

2.1.3 Synthese der molekularen Vorstufen

Es werden verschiedene chlorierte molekulare Vorstufen als Ausgangsstoffe für die Borosilazanpolymere verwendet. Auf diesem Weg können die funktionellen Gruppen der Polymere variiert werden. Die Verbindungen TADB (Trichlorsilylaminodichlorboran), VADB (Vinyl-dichlorsilylaminodichlorboran) und MADB (Methyldichlorsilylaminodichlorboran) werden durch doppelte Silazanspaltung an Hexamethyldisilazan (HMDS) mit Chlorsilanen und Trichlorboran dargestellt.

Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB)

Im ersten Schritt werden unter Eiskühlung bei 0 °C im Dreihalskolben mit Überdruckventil 1,92 mol (309,6 g; 400 ml) Hexamethyldisilazan zu 3,49 mol (592,4 g; 400 ml) Tetrachlorsilan langsam zugetropft. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und mehrere Stunden gerührt. Das entstandene Trimethylchlorsilan und überschüssiges Tetrachlorsilan werden bei Raumtemperatur im Unterdruck (10 mbar) abgezogen und in einer Kühlfalle bei -196 °C (flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Der Rückstand wird bei 10 mbar destilliert, wobei der Siedepunkt des Produkts Trichlortrimethyldisilazan (TTDS) bei 45 °C liegt.

Im zweiten Schritt wird TTDS mit BCl₃ umgesetzt. Es werden 1,9 mol BCl₃ (223,2 g; 165,8 ml) pro eingesetztem mol TTDS (222,7 g; 190,8 ml) bei etwa -70 °C (Isopropanol/Trockeneis-Kältebad) in einen Dreihalskolben einkondensiert. Anschließend wird das TTDS über einen Tropftrichter zugegeben, und der gesamte Aufbau durch die Umgebungstemperatur innerhalb einiger Stunden mit Druckausgleich auf Raumtemperatur erwärmt. Bei 10 mbar werden Trimethylchlorsilan und überschüssiges BCl₃ abgezogen und in einer Kühlfalle bei -196 °C (flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Daraufhin wird der Rückstand bei 10 mbar destilliert. Der Siedepunkt von TADB liegt bei 39 °C.

Vinyldichlorsilylaminodichlorboran (VADB)

Diese Verbindung wird analog der TADB-Synthese aus HMDS, Trichlorvinylsilan und Trichlorboran gewonnen. Es werden 5,51 mol Trichlorvinylsilan (889,0 g; 700 ml) in einem Dreihalskolben mit Magnetrührer und Überdruckventil vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden 2,4 mol HMDS (387,0 g; 500 ml) bei 0 °C zugetropft und einige Stunden gerührt. Trimethylchlorsilan und überschüssiges Trichlorvinylsilan werden bei 10 mbar abgezogen und in einer Kühlfalle (-196 °C, flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert, der Siedepunkt von dem Produkt Vinyldichlortrimethyldisilazan (VTDS) beträgt 40 °C.

Im Anschluß wird mit dem erhaltenen VTDS die Polymervorstufe VADB durch Reaktion mit BCl₃ dargestellt. Bei etwa -70 °C (Isopropanol/Trockeneis-Kältebad) werden pro eingesetztem mol VTDS (214,2 g; 210 ml) 2,56 mol BCl₃ (300,3 g; 210 ml) einkondensiert. Über einen Tropftrichter wird bei leichtem Argon-Fluß das VTDS zugetropft und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Bei 10 mbar werden das entstandene Trimethylchlorsilan und überschüssiges BCl₃ abgezogen und der

Rückstand fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt beträgt 48 °C. Da die Vinylgruppen während der Reaktion teilweise polymerisieren und als Nebenprodukt in Form eines weißen Niederschlags ausfallen, werden nur schlechte Ausbeuten erreicht.

Methyldichlorsilylaminodichlorboran (MADB)

Die Verbindung MADB wird am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (Fraunhofer-ISC, Neunerplatz 2, 97082 Würzburg) in einer Technikumsanlage hergestellt, die sich an der Laborsynthese mit doppelter Silazanspaltung orientiert. Die Synthesansätze werden mit Eduktmengen von über 100 l durchgeführt. Vor der Polymerisation wird MADB frisch destilliert, um Verunreinigungen von Transport und Lagerung zu entfernen.

Dichloroborylmethyltrichlorosilylamin (DMTA)

DMTA wird in semi-kontinuierlicher Synthese in der Gasphase am Institut für chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart (Böblinger Str. 78, 70199 Stuttgart) dargestellt [7]. In der ersten Reaktion wird Methylamin mit SiCl_4 umgesetzt, das Produkt reagiert anschließend mit BCl_3 zu DMTA. Die entstehenden Salze werden in Keramikfiltern aufgefangen und in zeitlich zwischengeschalteten Reinigungsschritten bei erhöhter Temperatur sublimiert.

2.1.4 Polymersynthese

Die molekularen Vorstufen reagieren mit Monomethylamin zu präkeramischen Polyborocarbosilazanen, wie in Abschnitt 3.2.3 genauer beschrieben. Entstehendes HCl wird von überschüssigem Methylamin in Form von Methylammoniumchlorid-Niederschlag gebunden. Durch Filtration wird dieses Salz entfernt. Da die Reaktion äußerst heftig abläuft, wird mit hoher Hexanverdünnung gearbeitet. Es werden je nach Größe des Ansatzes zwei Verfahren angewendet: Für kleinere Mengen werden Standard-Laborgeräte verwendet. Größere Ansätze (>100 ml Silan bzw. Silazan) können in einem speziellen Rührkessel umgesetzt werden. Die Ansatzgrößen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Vinyltrichlorsilan (VTS) und Vinylmethyldichlorsilan (VMS) werden zu vinylhaltigen Silazanen für die Covertzung aminolysiert (siehe Abschnitt 8.2.2).

Tabelle 2.1: Eingesetzte Stoffmengen der Silan- und Silazan-Vorstufen (VS) und von Methylamin ($M(\text{Methylamin}) = 31,1 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,7 \text{ g/ml}$) bei der Aminolyse.

VS	Dichte (VS)	M(VS)	n(VS)	V(VS)	n(CH_3NH_2)	V(CH_3NH_2)
VTS	1,27 g/ml	161,5 g/mol	0,31 mol	40 ml	1,86 mol	83 ml
VMS	1,08 g/ml	141,1 g/mol	0,68 mol	89 ml	2,71 mol	120 ml
VADB	1,39 g/ml	198,9 g/mol	0,35 mol	50 ml	5,65 mol	250 ml
MADB	1,42 g/ml	210,9 g/mol	0,13 mol	20 ml	2,25 mol	100 ml
TADB	1,63 g/ml	231,2 g/mol	0,14 mol	20 ml	1,69 mol	112 ml
TADB*	1,63 g/ml	231,2 g/mol	1,73 mol	245 ml	22,5 mol	1000 ml
DMTA*	n. bestimmt	245,2 g/mol	1,22 mol	(300 g)	33,8 mol	1500 ml

* Reaktion im Rührkesselreaktor

Reaktion im Kolben

In einen Zweiliter-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Schutzgasanschluß wird bei etwa $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Isopropanol-Trockeneis-Kältebad) Monomethylamin einkondensiert. Anschließend wird 1 l Hexan zur Verdünnung zugegeben und statt der Methylamingasflasche ein Druckausgleich angeschlossen. Nun wird die monomere Vorstufe zugetropft, die ebenfalls mit 250 ml Hexan verdünnt ist. Es entsteht sofort ein dichter Methylammoniumchlorid-Rauch. Nach der Reaktion wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Mit einer Umkehrfritte wird Methylammoniumchlorid von der Polymer-Hexan-Lösung getrennt. Für eine höhere Ausbeute wird es noch zwei Mal mit Hexan gewaschen, um anhaftendes Polymer zu lösen. Das Lösungsmittel wird im Unterdruck abgezogen und in einer Kühlfalle ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$, flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Da während des Einengens noch gelöstes Methylammoniumchlorid ausfällt, wird das Polymer zuletzt nochmals filtriert.

Rührkesselreaktor

Es wird ein doppelwandiger Glasreaktor mit einem Volumen von 6 l und Dreihalsaufsatz verwendet (Abb. 2.2). Das große Volumen wird mit einem KPG-Rührer umgewälzt. Vor dem Druckausgleich befindet sich ein Intensivkühler, um verdampfendes Methylamin wieder zu kondensieren. Mit einem Kryostat wird die Apparatur auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Monomethylamin (Fa. Gerling Holz & Co, Hamburg) wird einkondensiert und auch hier mit reichlich Hexan verdünnt (1,5 l). Die chlorierten Vorstufen werden mit 250 ml Hexan verdünnt und über einen Tropftrichter durch leichten Überdruck schubweise eingespritzt. Während der Reaktion wird das Gefäß über den Argon-

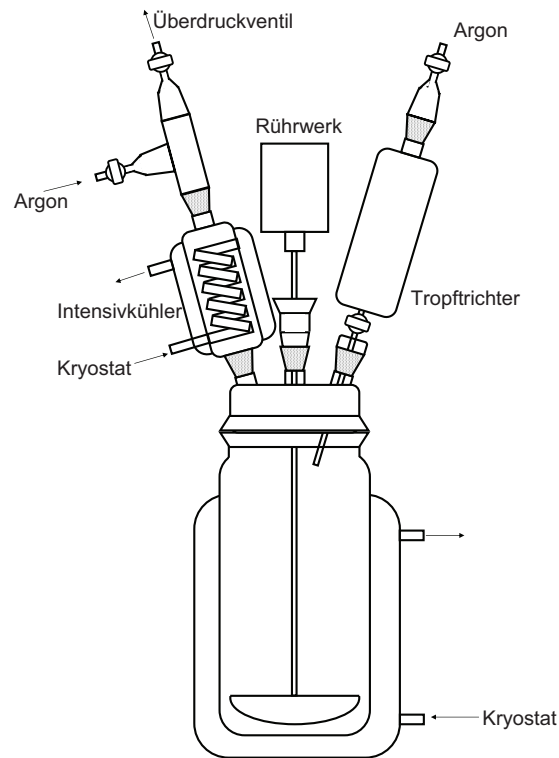


Abbildung 2.2: Rührkesselreaktor für die Aminolyse

anschluss hinter dem Intensivkühler mit Schutzgas überschleiert. Innerhalb einiger Stunden setzen sich nach der Reaktion zwei Phasen ab. Die obere Phase wird von Hexan gebildet, in dem das entstandene Polymer gelöst ist. Die untere Phase besteht aus einer Methylammoniumchlorid-Methylamin-Lösung. Mit einem Steigrohr wird durch Unterdruck die obere Phase in eine Umkehrfritte überführt und das Filtrat in einem Zweiliterkolben gesammelt. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Unterdruck abgezogen und das zurückbleibende Polymer durch erneute Filtration von nachträglich ausgefallenem Methylammoniumchlorid gereinigt.

2.1.5 Keramisierung

Die Pyrolyse vom Polymer zur Keramik bis 900 °C (Haltezeit 3 h) wird in Quarzglasrohren durchgeführt. Sie werden mit Rohröfen (Fa. HTM Reetz, Berlin) beheizt. Es folgt eine Hochtemperaturbehandlung bis 1400 °C (Haltezeit 3 h) im Rohröfen (HTRH, Fa. Gero, Neuhausen; Lora, Fa. HTM Reetz, Berlin) zur weiteren Verdichtung und der vollständigen Keramisierung. Während des Prozesses wird mit einem leichten Argon-

Strom (Reinheit 5.0, Fa. Air Liquide, Paris, Frankreich) gespült. Als Tiegel dienen BN-Schiffchen, die in Glasschleusen zwischen Glovebox und den Öfen transportiert werden.

2.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren von Lösungen werden mit dem Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektrometer AVANCE DPX-300 SB (Fa. Bruker, Karlsruhe) bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 300,13 MHz (^1H), 75,46 MHz (^{13}C), 96,29 MHz (^{11}B) und 59,63 MHz (^{29}Si) aufgenommen. Als externer Standard für die Kerne ^1H , ^{13}C und ^{29}Si wird Tetramethylsilan verwendet, für ^{11}B -Kerne hingegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren werden mit einem Bruker AV-III 400 Spektrometer aufgenommen. Die Proben werden als gemörstertes Pulver in Zirkoniumoxid-Probenköpfe gefüllt. Es wird eine ^{29}Si Larmor-Frequenz von 79,496 MHz und eine Magnetfeldstärke von 9,4 T verwendet. Die MAS-Frequenz wird auf 8 kHz eingestellt. Üblicherweise werden 1000 Pulse pro Spektrum gemessen. Als Referenz dient der NMR-Standard DSS bei 1,53 ppm.

2.3 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die Infrarot-Spektroskopie werden 1-2 mg der zu untersuchenden Substanz mit 500 mg KBr (99%, f. d. IR-Spektroskopie, Aldrich, getrocknet) vermörstert und bei 0,8 GPa in einer hydraulischen Presse zu Tabletten mit 13 mm Durchmesser verpresst. Die Probenpräparation wird in der Glovebox durchgeführt, um Feuchtigkeit zu vermeiden. In einem Exsikkator wird das Probenrad zum Messaufbau transportiert. IR-Spektren werden mit dem IFS 113 ν (Fa. Bruker, Karlsruhe) im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessen.

2.4 Quantitative Elementanalyse

2.4.1 Heißgasextraktion

Dieses Verfahren wird zur Quantifizierung des Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffgehalts durchgeführt. Sauerstoff und Stickstoff werden simultan in dem Analysator

TC-438 (Fa. Leco, St. Joseph, USA) bestimmt. Die fein zermahlene Probe wird in Zinnhülsen eingewogen. Im Heliumstrom fällt sie zusammen mit 0,9 g Nickel und 0,3 g Zinn in einen Graphittiegel, der auf 2500 K beheizt ist. Das entstehende CO wird zu CO₂ oxidiert und über Infrarotabsorption detektiert. Daraufhin werden CO₂ und H₂O absorbiert und der Stickstoffgehalt in einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wird der Analysator C-200 (Fa. Leco, St. Joseph, USA) verwendet. 10-12 mg der Probe werden in einer Zinnhülse eingewogen. In einem Korundtiegel werden zu dieser Hülse 0,8 g Eisen und 1,0 g Kupfergranulat zugegeben. Während das Gemisch im Sauerstoffstrom induktiv aufgeschmolzen wird, kann über die Infrarotabsorption des entstehenden CO₂ der Kohlenstoffanteil berechnet werden.

2.4.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Elemente Silicium und Bor werden mit einem Vista Prosimultaneous ICP-OES Spektrometer (Fa. Varian, Darmstadt) quantitativ bestimmt.

Dazu werden 7-8 mg der Proben im Druckaufschlusssystem DAB-1 (Fa. Berghof, Eningen) mit 48%-iger HF aufgeschlossen. In den Edelstahlautoklav wird ein modifizierter Tefloneinsatz zum Aufschluss kleiner Mengen eingesetzt [8]. Luftempfindliche Substanzen werden zuvor in der Glovebox in einen Nickeltiegel eingewogen und gemeinsam mit dem verschlossenen Tiegel aufgeschlossen.

2.5 Thermische Analytik

2.5.1 Simultane Thermoanalyse (STA)

In der simultanen Thermoanalyse (STA409, Fa. Netzsch, Selb) wird die Probenzersetzung mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) gemessen, parallel wird das Signal der Differenzthermoanalyse (DTA) aufgezeichnet. Das Gerät ist über eine Skimmerkopplung mit einem Massenspektrometer (QMG 421, Fa. Balzers, Hudson, USA) verbunden, das eine Analyse der freigesetzten Zersetzungsprodukte ermöglicht.

Die Untersuchungen werden an etwa 20 mg der Probe durchgeführt. Die Substanz wird in einen Korundtiegel eingewogen und auf den Probenträger mit Typ S Thermoelementen (Pt/RhPt) eingesetzt. Parallel wird die Temperatur eines leeren

Referenztiegels gemessen, die Differenz der Temperaturen ergibt die DTA-Messwerte. Für Messungen in Argonatmosphäre wird der Ofenraum evakuiert und mit dem Schutzgas geflutet. Zur Messung der Oxidationsstabilität wird Sauerstoff (Reinheit 5.0, Fa. Westfalen, Münster) verwendet. Während der Messungen wird mit einem Gasfluß von 100 ml/min gespült. Von den Messdaten wird eine Korrekturkurve, die in einer Leermessung aufgenommen wurde, subtrahiert. So kann die Variation des Auftriebs durch das Spülgas während der Messung korrigiert werden.

2.5.2 Hochtemperatur-Thermogravimetrische Analyse

Die Hochtemperaturstabilität in inerter Atmosphäre wird mittels simultaner Thermoanalyse bis 1950 °C gemessen. Die Thermowaage (STA409, Fa. Netzsch, Selb) ist mit einem Höchsttemperaturofen ausgestattet, der durch Graphitheizelemente beheizt wird, die Temperaturen von Probe und Referenz werden mit Typ W Thermoelementen (W-Re/W-Re) ermittelt. Die Untersuchungen werden in Graphittiegeln durchgeführt. Es wird mit Helium (Reinheit 4.6, Fa. Westfalen, Münster) gespült, vor der Messung wird der Ofenraum dreimal evakuiert und mit Schutzgas geflutet. Durch die nachträgliche Korrektur mit den Werten einer Leermessung wird der Einfluß des Messaufbaus auf das Ergebnis verringert.

Die Thermowaage wird auch für Auslagerungsversuche an den Keramiken bei erhöhten Temperaturen verwendet, um die Temperatur, die auf die Probe einwirkt, möglichst genau bestimmen zu können. Als Zieltemperaturen wurden 1600 °C und 1700 °C programmiert, bei einer Haltezeit von jeweils 3 h. Die gemessene Temperatur am Graphittiegel ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Statt 1600 °C wird nur ein Wert von 1565 °C erreicht, statt 1700 °C nur 1660 °C.

2.6 Heliumpyknometrie

Die Dichtebestimmung erfolgt im Gasverdrängungspyknometer (AccuPyc 1330GB, Fa. Micromeritics, Norcross, USA) mit Helium (Reinheit 4.6, Westfalen, Münster). Das Gerät wird zunächst mit einem Standardvolumen kalibriert. Anschließend wird die Messung automatisiert mit 10 Wiederholungen durchgeführt und der Durchschnittswert für Volumen und Dichte ausgegeben. Die Proben, die im Spark Plasma Sintern präpariert wurden, werden geviertelt und als kompakte Stücke gemessen. Die Dichte der übrigen Keramiken wird an gemörsertern Pulvern bestimmt.

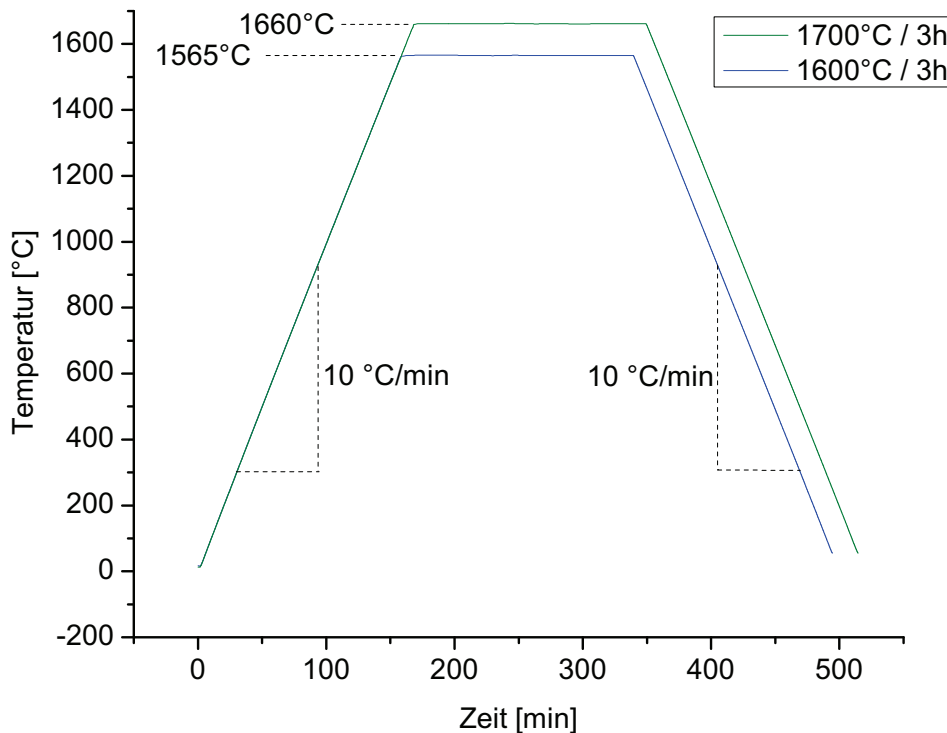


Abbildung 2.3: Gemessenes Temperaturprofil während der Auslagerungsversuche bei programmierten Zieltemperaturen von 1600 °C und 1700 °C.

2.7 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der amorphe Zustand beziehungsweise die kristallinen Phasen der Proben werden mit Röntgenpulverdiffraktometrie aufgeklärt. Hierzu werden die Diffraktometer D8 (Fa. Bruker, Karlsruhe) und STADI-P (Fa. Stoe, Darmstadt) mit linearem PSD (Position Sensitive Detector) verwendet. Beide werden mit Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) in Debye-Scherrer-Geometrie betrieben. Die Messzeit am D8-Diffraktometer beträgt 8 h für einen Winkelbereich von 5-90°. Am STADI-P wird der Winkelbereich von 12° bis 87° in 2 h durchfahren.

2.8 Härtemessung

Die Härte wird durch Vickers Härteeindrücke (Micromet 1 Micro Hardness Tester, Fa. Buehler, Düsseldorf) bestimmt. Auf die polierte Probenoberfläche der SPS-Proben wird eine Diamantpyramide mit einer definierten Last von 1 kg gepresst. Die Belastung wird 20 s gehalten. Es werden für jede Probe 15 bis 20 Härteeindrücke gemessen.

Bei den amorphen SiBNC-Proben, die durch die Infiltration von Basotect-Schaum hergestellt wurden, wird die Belastung von 50 g bis 1 kg variiert und bei jeder Last jeweils 10 Eindrücke aufgenommen. Im Anschluss wird die Diagonale des Eindrucks mikroskopisch ausgemessen. Die Proben, die durch Spark Plasma Sintern hergestellt wurden, zeigen eine ungleichmäßige Oberfläche, die Auswertung mit Lichtmikroskopie ist schwierig. Deshalb werden die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop ausgemessen. Der Mittelwert der Diagonalen jeder Probe wird ermittelt und über Gleichung 2.1 in die Härte umgerechnet.

$$HV = 2 \sin \psi \cdot \frac{gL}{\langle 2a \rangle^2} = 1854,4 \cdot \frac{P}{\langle 2a \rangle^2} \quad (2.1)$$

HV	[GPa]	Vickershärte
2ψ	[°]	Öffnungswinkel der Pyramide (136°)
L	[kg]	Last auf Indenter
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung (9,80665 m/s ²)
$\langle 2a \rangle$	[μm]	Mittelwert der Eindruckdiagonalen
P	[N]	Kraft auf Indenter

2.9 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Die Wärmeleitfähigkeit der kompakten keramischen Proben wird am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung (Am Hubland, 97074 Würzburg) gemessen. Hierzu wird die spezifische Wärmekapazität mittels temperaturmodulierter DSC-Messung (DSC Q2000, Fa. TA Instruments, Eschborn) in Aluminiumtiegeln unter dynamischer Heliumatmosphäre bestimmt. Die Temperatur wird um 0,5 K moduliert, die Periodenlänge beträgt 80 s. Die Messung wird im Bereich von -90 °C bis 500 °C mit einer Heizrate von 1 K/min durchgeführt.

Mit dem Laserflash-Verfahren wird die Temperaturleitfähigkeit aufgenommen. Die Probe befindet sich in einer kühl- und beheizbaren Kammer mit kontrollierbarer Atmosphäre. Eine Seite der Probe wird durch einen Laserpuls (Nd-YAG-Laser, $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) erwärmt und auf der Rückseite die zeitabhängige Temperaturerhöhung erfasst. Im Temperaturbereich von 26 °C bis 530 °C wird zur Temperaturermittlung ein IR-Detektor eingesetzt. Zur besseren Einkopplung des Strahls sowie zur Verbesserung des IR-Signals werden die beiden Seiten der Probe mit Graphit beschichtet.

Bei einer tieferen Proben temperatur zwischen -195 °C und 26 °C wird die temperatur-

abhängige Änderung des elektrischen Widerstands eines auf die Rückseite aufgesputterten Goldstreifens gemessen. Das Verfahren bietet unter diesen Bedingungen ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis.

2.10 Elektronenmikroskopie

2.10.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Rasterelektronenmikroskopie steht ein XL30 ESEM (Fa. Philips, Eindhoven) zur Verfügung. Als Kathodenmaterial werden Wolframfilamente verwendet, die übliche Beschleunigungsspannung liegt bei 25 kV. Die Aufnahme erfolgt unter Hochvakuum, bei einem Druck $< 10^{-5}$ mbar. Das Gerät ist mit einem Si(Li)-Detektor zur energie-dispersiven Röntgenanalyse (EDX) ausgestattet (Phoenix, Fa. EDAX, Mahwah, USA).

Für die Messungen werden die Proben mit leitfähigen Haftaufklebern aus Kohlenstoff auf Aluminiumträger aufgeklebt. Daraufhin werden sie mit einer dünnen Schicht Gold bedampft (scancoat six, Fa. Edwards, Kirchheim), um eine leitfähige Oberfläche zu schaffen und somit eine statische Aufladung zu verhindern.

2.10.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Proben müssen für Transmissionselektronenmikroskopie von dem Elektronenstrahl durchdringbar sein. Dementsprechend dürfen die gemessenen Bereiche, abhängig von der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung, Dicken im Bereich von 50-300 nm nicht überschreiten. Diese Voraussetzung kann durch verschiedene Methoden erreicht werden. Die Proben können gemahlen werden, und werden als Suspension in Ethanol auf Kupfernetzchen (Lacey-Kohlefilm 400 mesh, Fa. Plano, Wetzlar) aufgetropft. Nachdem das Ethanol verdampft ist, können die Träger in das Mikroskop eingeschleust werden. Aus kompakten Proben werden keilförmige Schiffe mit Tripod Technik (MultiPrep, Fa. Allied, Rancho Dominguez, USA) präpariert. Es werden diamantbeschichtete Folien bis zu einer Korngröße von $0,5 \mu\text{m}$ verwendet und anschließend mit kolloidalem Silica poliert. Die Rückseite der Probe wird mit einem Winkel von 2° bezogen auf die Vorderseite geschliffen. Zuletzt wird die Oberfläche im Ionenstrahl in einem Winkel von 8° gereinigt (PIPS, Fa. Gatan, Pleasanton, USA). Durchstrahlbare Bereiche an Fasern werden mit einem Focused Ion Beam (Crossbeam 1540 ESB, Zeiss, Oberkochen) herausgeschnitten.

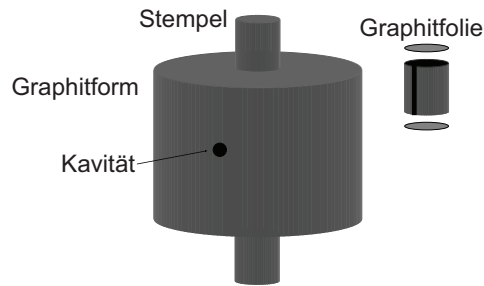


Abbildung 2.4: Pressform und Graphitform für den SPS-Prozess

TEM-Untersuchungen werden am Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM, Heisenbergstraße 3, 70569 Stuttgart) durchgeführt. Ein 912 Omega (Fa. Zeiss, Oberkochen) mit Energiefilter bietet die Möglichkeit zur orts aufgelösten Elementanalyse durch EF-TEM (Energy filtered transmission electron microscopy). Mit dem 4000FX (Fa. Jeol, Tokio, Japan) werden hoch aufgelöste Aufnahmen bis in den Subnanometerbereich erreicht.

2.11 Spark-Plasma-Sintern (SPS)

Keramische Pulver werden in der Spark-Plasma-Sinteranlage Dr. Sinter-Lab 515S (Fa. Sumitomo Coal Mining, Tokio, Japan) am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden) behandelt. Es werden zwei Pulverchargen mit verschiedenen Pyrolyseschritten eingesetzt. Eine Charge wird direkt nach dem ersten Pyrolyseschritt bei 900 °C (Haltezeit 3 h) verwendet (als C900 bezeichnet), die zweite Charge wird vor dem Sintern komplett bis 1400 °C (Haltezeit 3 h) getempert (als C1400 bezeichnet). In Wolframcarbidgefäßen wird das Granulat pulverisiert. Die Kugelmühle wird in einer Glovebox betrieben.

Pressformen und Stempel für den Sinterprozess bestehen aus Graphit (Abb. 2.4). Die Formen (Innendurchmesser 8 mm) werden mit Graphitfolie ausgekleidet, damit die Proben leichter entnommen werden können. Von dem Ausgangsmaterial werden 300-350 mg in die Formen gefüllt. Diese Proben werden in die SPS-Pressen eingesetzt, die Probenkammer wird auf 10^{-3} mbar evakuiert und die Presskraft von 50 MPa angelegt. Durch einen gepulsten Strom wird eine hohe Heizrate von 100 °C/min erreicht, die Zieltemperatur (1400-1800 °C) wird für 10 min gehalten. Die Zieltemperatur wird mit Bindestrich an die Bezeichnung angehängt. C900-1800 wurde also bei 1800 °C im SPS-Prozess gesintert. Während des Versuchs wird die Temperatur mit einem

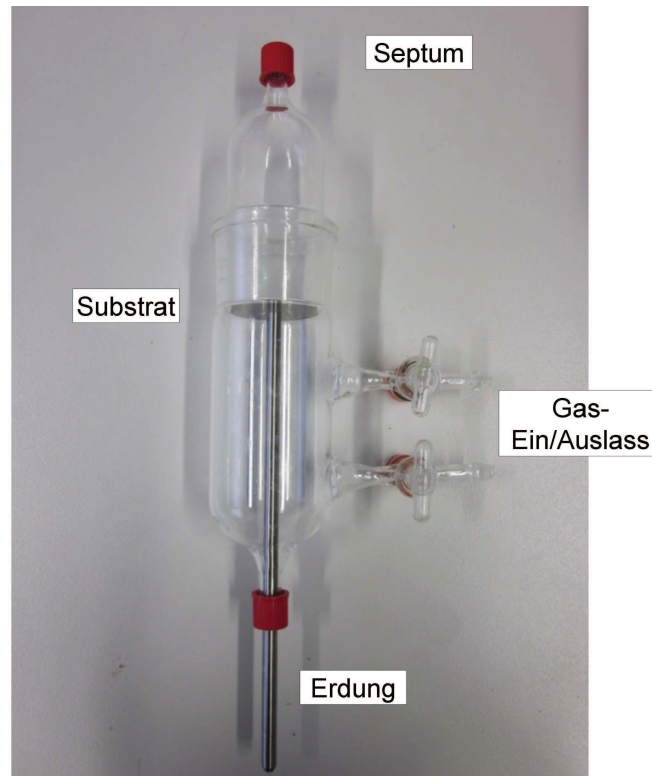


Abbildung 2.5: Glasapparatur zur Durchführung des Elektrosplinnens

Pyrometer gemessen. In der Graphitform befindet sich auf der Höhe der Probe eine gebohrte Kavität, auf die das Pyrometer fokussiert wird. Die wahre Temperatur liegt deutlich über der gemessenen Temperatur [9]. Da die Temperaturabweichung stark vom verwendeten Probenmaterial abhängt, ist eine Korrektur nicht möglich. Es werden daher die Messdaten des Pyrometers verwendet.

2.12 Elektrosplinnen

Zum Elektrosplinnen wird das präkeramische DMTA-Polymer eingesetzt. Zuvor wird das Ausgangsmaterial in 30 °C-Schritten von 70 °C bis 220 °C getempert (Haltezeit jeweils 180 min), es liegt somit als Feststoff vor, der aber schmelzbar und löslich ist. Das Elektrosplinnen wird in einer geschlossenen Glasapparatur durchgeführt (Abb. 2.5). Eine Kanüle wird durch das Septum in den Aufbau geführt. Das Substrat wird mit Aluminium-Metallfolie umhüllt, um die Fasergewebe leichter entnehmen zu können. Zwischen Kanüle und Substrat wird eine Spannung von 15 kV angelegt, der Abstand beträgt 25 mm. Die DMTA-Dichlormethan-Lösung wird mit einer Rate

von 55 $\mu\text{l}/\text{min}$ dosiert. Während des Versuches wird mit Stickstoff gespült, damit das flüchtige Lösungsmittel ausgetragen werden kann. Das Polymer wird 90 min einer Ammoniak-Atmosphäre ausgesetzt und härtet auf diese Weise unschmelzbar aus. Die erhaltenen Gewebe werden unter Stickstoff-Atmosphäre bis 950 °C im Quarzrohrföfen pyrolysiert. Thermische Spannungen werden durch die geringe Heizrate von 1,5 °C/min vermieden. Bei 350 °C und 950 °C werden Haltezeiten von 180 min eingehalten. Es wird eine weitere thermische Behandlung bis 1400 °C für 180 min in Argon-Atmosphäre angeschlossen, mit einer Heizrate von 5 °C/min.

3 Literaturübersicht

3.1 Polymerkeramik

3.1.1 Konzept der polymerabgeleiteten Keramik

Als polymerabgeleitete Keramik werden nichtmetallisch-anorganische Materialien bezeichnet, deren Herstellung auf der Pyrolyse, also der thermischen Zersetzung in kontrollierter Atmosphäre, von metallorganischen und anorganischen Polymeren basiert. Die Ausgangsverbindungen enthalten bereits die gewünschten Elemente der Zielverbindung. So werden neben binären Phasen auch Verbindungen mit komplexeren Zusammensetzungen zugänglich. Bedingt durch die Syntheseroute über molekulare destillierbare Verbindungen werden hochreine Keramiken erhalten.

Die verwendeten Polymere sollten möglichst folgende Bedingungen erfüllen [10; 11]:

- Die Vorstufen sollten über einfache Syntheserouten aus günstigen Edukten hergestellt werden können.
- Der Ausgangsstoff sollte flüssig oder löslich sein, um die Prozessierung zu vereinfachen.
- Das Polymer sollte möglichst unter Standardbedingungen stabil sein.
- Die keramische Ausbeute sollte möglichst hoch liegen, um Materialverlust zu vermeiden.
- Die Zersetzungsprodukte sollten ungiftig sein.

Diese Bedingungen werden von den üblichen Polymeren nur bedingt erfüllt. Häufig sind Polymere empfindlich gegen Feuchtigkeit und müssen inert gelagert werden. Einige Polymersysteme werden nur über aufwendigere Syntheserouten zugänglich. Für das gewünschte Materialsystem muss demnach der passende Ausgangsstoff aus

den vielfältigen Möglichkeiten gewählt werden, der möglichst vielen der genannten Anforderungen gerecht wird.

Aus den polymeren Vorstufen können über vielfältige polymere Formgebungsverfahren, wie beispielsweise Foliengießen [12], Faserziehen [13] oder Pressen der Pulver [14; 15; 16], verschiedene Grünkörper hergestellt werden. Die anschließende Pyrolyse, in der das Polymer zur Keramik umgewandelt wird, kann bei Temperaturen durchgeführt werden, die im Bereich der Anwendungstemperatur liegen. In konventionellen Sinterverfahren liegt die Herstellungstemperatur dagegen weit über der Anwendungstemperatur. Die Verdichtung findet in der Polymerpyrolyse nicht über Sintervorgänge, sondern über die chemische Zersetzung statt. Hat sich die stabile Keramik einmal gebildet, verändert sie sich unter wiederholtem thermischen Einfluß bis zur Herstellungstemperatur nicht mehr. In gesinterten Werkstoffen werden im Bereich der Herstellungstemperatur jedoch wieder Diffusionsprozesse ausgelöst, die die Werkstoffeigenschaften beispielsweise durch Kornwachstum negativ beeinträchtigen können.

Die Mikrostruktur des Materials wird durch das Polymer und die maximale Pyrolysetemperatur bestimmt. Die Keramiken liegen je nach Zusammensetzung von 1000 °C bis hin zu 1800 °C als amorphe Zwischenstufen vor. Bei erhöhter Temperatur entstehen stabile Phasen durch Keimbildung und Wachstum von Nanokristalliten. Häufig wird diese Umordnung von einer Gasentwicklung wie N₂ oder CO begleitet [17]. Aus verschiedenen Vorstufen werden so durch die thermische Umlagerung einzigartige Gefügestrukturen mit ungewöhnlichen Eigenschaftsprofilen erhalten. In dem Stoffsystem SiBNC werden die bisher höchsten Kristallisationstemperaturen erreicht. Diese Materialien werden daher gezielt auf einen Einsatz im amorphen Zustand untersucht.

Die folgenden Abschnitte zeichnen den Weg der präkeramischen Vorstufen, beginnend bei konventionellen organischen Polymeren mit reinem Kohlenstoffgrundgerüst, über die teilweise Substitution von Kohlenstoff durch Silicium in den Carbosilanen, hin zu den kohlenstofffreien anorganischen Silazanen. Kohlenstoffhaltige Silazane führen wiederum zu Carbonitriden, die durch weitere Elemente, beispielsweise Bor, zu neuartigen Elementkombinationen erweitert werden können.

3.1.2 Kohlenstoff

Ordnet man Kohlenstoff auch den Keramiken im weitesten Sinne zu (nichtmetallisch-anorganisches Material), finden sich die Anfänge der Polymerpyrolyse bereits an den Anfängen der Menschheitsgeschichte. Schon im Altertum wurden die natürlichen Kohlenhydratpolymere, also Cellulose, und das Lignin des Holzes in Meilern unter Luftabschluß erhitzt (Köhlerei). Auf diesem Weg wurde Holzkohle, eine Mischung organischer Verbindungen mit hohem Kohlenstoffgehalt, hergestellt. Die Gewinnung von Kohlenstoff über polymere Vorstufen, wiederum pflanzlichen Ursprungs, wurde 1879 von T. Edison genutzt, um die ersten Kohlenstofffilamente für Glühlampen herzustellen [18]. Er pyrolysierte Baumwollfäden und Bambussplitter zu Kohlefaserfilamenten. Sie wurden jedoch bald durch Wolfram abgelöst, da das Metall bessere mechanische Eigenschaften aufwies. Ab 1957 wurden Matten und Seile aus Baumwolle und Viskose pyrolysiert, und die entstandenen Kohlenstoffprodukte als Filter für korrosive Medien und als Isolationsmaterial verwendet. Für eine Anwendung als Strukturmaterial waren sie aufgrund mangelnder mechanischer Eigenschaften nicht geeignet. Durch Verdampfen von Kohlenstoff unter Argondruck bei 3900 K stellte R. Bacon 1960 die ersten graphitischen Kohlenstoffwhisker her. Sie waren einige Zentimeter lang, hatten Durchmesser im Submikrometerbereich und zeigten eine außergewöhnlich hohe Zugfestigkeit von bis zu 20 GPa [19]. Diese Beobachtung löste die Suche nach Prozessen und Vorstufen aus, um Kohlenstofffasern mit ähnlich vorteilhaften Eigenschaften herzustellen. In den 60er Jahren wurde Polyacrylonitril (PAN) als geeignete Vorstufe für Kohlenstofffasern entdeckt [20]. Ebenso wurde ein spezieller Spinnprozess entwickelt, in dem aus Pechvorstufen graphitisierbare Fasern entstehen [21]. Diese Fasern weisen besonders hohe elastische Konstanten auf, sind jedoch wegen der hohen Graphitisierungstemperatur und den damit verbundenen Kosten nur für Nischenanwendungen in Militär und Raumfahrt geeignet. PAN-Fasern dagegen haben sich aufgrund der günstigen Herstellung als Verstärkungsmaterial für verschiedene Verbundwerkstoffe, unter anderem in Sport und Fahrzeugbau, durchgesetzt. Die Verwendung der günstigen und leistungsfähigen Vorstufe PAN ist der Ausgangspunkt dieser Technologie.

3.1.3 Carbide

Großtechnisch wird Siliciumcarbid meist im Acheson-Verfahren aus Silicaten und Kohlenstoff synthetisiert [22]. Aber auch die Verwendung präkeramischer Polymere

ist ein übliches Verfahren zu dessen Herstellung, insbesondere für die Formgebung aus dem flüssigen Zustand. Als Vorstufe werden Organo-Chlorsilane eingesetzt, die zunächst von C. Friedel und J. M. Crafts durch Alkylierung von Tetrachlorsilan mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt wurden [23]. Die direkte Umsetzung von Silicium mit Chlormethan in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator, und somit der technische Zugang, gelang E. G. Rochow [24]. Die Organo-Chlorsilane können anschließend mit Lithium oder geschmolzenem Natrium im Toluol-Reflux zu Polysilanen umgesetzt werden (Abb. 3.1) [25]. Durch die thermisch ausgelöste Kumada-Umlagerung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen Polymere mit einem alternierenden Si-C-Grundgerüst (Abb. 3.2) [26]. Dieser Schritt ist entscheidend für die Verarbeitbarkeit des Polymers und wurde empirisch optimiert. Das Polycarbosilan wird nach einer Temperaturbehandlung von $320\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h und anschließender Aufreinigung bei $470\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Ausbeute von 50% erhalten [27].

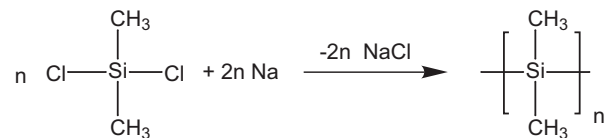


Abbildung 3.1: Wurtz-analoge Kopplung von Dichlordimethylsilan zu Polysilan.

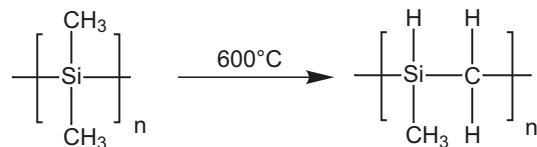


Abbildung 3.2: Kumada-Umlagerung des Polysilans zu Polycarbosilan.

Im Yajima-Prozess werden aus diesen Polymeren, deren Molgewicht um 1200 g/mol liegt, präkeramische Fasern gesponnen. Die anschließende Auslagerung der Grünfasern an Luft bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Silicatschicht, die ein wiederholtes Aufschmelzen der Fasern, und somit den Formverlust, verhindert. Bei der Pyrolyse in inerter Atmosphäre bis $1500\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen $30\text{ }\mu\text{m}$ -dicke Fasern aus $\beta\text{-SiC}$ mit Korngrößen von 70 \AA und einer Zugfestigkeit bis $6,2\text{ GPa}$ [13]. Um das Problem des Aushärtens zu umgehen, werden die Polycarbosilane im Autoklaven bis zu einer Molmasse von 9500 g/mol weitervernetzt. Sie sind somit unschmelzbar, können jedoch in Chloroform und Toluol gelöst werden [27]. Durch das Abdampfen des Lösungsmittels während des Verspinnens entstehen Grünfasern, die ohne weitere Aushärtungsschritte pyrolysiert werden können. Werden die Polysilane teilweise mit Phenylgruppen funktionalisiert, erhöht sich die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln [28].

Variationen der Mikrostruktur durch neue Precursor und Fertigungsverfahren führten zu einer weiteren Verbesserung der Fasereigenschaften. Die kommerziellen Fasern Nicalon, Hi-Nicalon und Hi-Nicalon-S unterscheiden sich durch einen zunehmenden Kristallisationsgrad sowie zunehmende Kristallitgröße, die zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität führt [29]. Wird eine geringe Menge Aluminium(III)-Acetylacetonat zu dem Precursor gegeben, erhöht sich die Alkali-Resistenz und die Hochtemperaturstabilität der SiC-Fasern ebenfalls [30]. Diese Fasern werden unter dem Namen Tyranno SA vertrieben. Polycarbosilane können neben dem Faserziehen auch zur Infiltration von Geweben aus Kohlenstofffasern oder der Nachinfiltration porös gesinterter SiC- beziehungsweise Si₃N₄-Formkörper verwendet werden [31].

3.1.4 Nitride

In der chemischen Formeleinheit der Carbosilane als Vorstufen für Siliciumcarbid wurde jedes zweite Kohlenstoffatom eines Polymergerüsts durch Silicium ersetzt, es bildet sich eine alternierende Si-C-Kette. Werden die restlichen Kohlenstoffatome in dieser Kette durch Stickstoff ersetzt, liegen anorganische Polysilazane mit einem Si-N-Netzwerk vor. Neben der direkten Nitrierung von Silicium mit Stickstoff und der carbothermischen Nitrierung von Silicaten bietet diese Vorstufe eine Möglichkeit, hochreine Siliciumnitridausgangspulver zu erhalten. Als Edukt wird SiCl₄ mit Ammoniak umgesetzt, es entsteht in mehreren thermischen Abbauschritten Siliciumimid Si(NH)₂ und das Nebenprodukt Ammoniumchlorid. Unter Ammoniakabspaltung wird Siliciumimid thermisch in amorphes Siliciumnitrid Si₃N₄ überführt, das bei 1300-1500 °C in der α-Modifikation kristallisiert [32].

Ein hoher Anteil an α-Phase begünstigt während des Flüssigphasensinterns unter Beimischung von Erdalkalimetalloxiden und Yttriumoxid die Bildung von nadelförmigen β-Si₃N₄-Kristalliten aus der übersättigten Lösung. Diese *in situ* Whiskerverstärkung führt zu einer Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften. In der direkten Nitrierung von elementarem Silicium entstehen aufgrund der hohen Prozess-temperatur bevorzugt β-reiche Si₃N₄ Ausgangspulver. Im Sinterprozess dieser Pulver entsteht durch Ostwald-Reifung ein globuläres Gefüge [32].

Siliciumimid kann auch als reaktives Edukt zur Darstellung von Nitridosilicaten mit reinen Metallen umgesetzt werden [33]. So entstehen ternäre und quaternäre Phasen, deren Bildung aus den binären Nitriden aufgrund der geringen Festkörperdiffusion stark gehemmt ist [34; 35].

Präkeramische Polymere zur Herstellung von Bornitrid werden durch die Vernetzung von Borazinen zugänglich. Durch die Zugabe von Hexamethyldisilazan zu B-Trichlorborazin bilden sich bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ klare Lösungen, die bei Raumtemperatur gelieren [36; 11]. Hexamethyldisilazan kann durch Methylamin ersetzt werden, es entsteht eine lösliche Vorstufe, aus der Fasern gesponnen werden können. Die Pyrolyse in Ammoniakatmosphäre bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt wasserstoffhaltiges Bornitrid mit Kohlenstoffverunreinigungen. Eine weitere Temperaturbehandlung bis $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre führt zu reinem amorphem Bornitrid, das bei $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert werden kann [37].

3.1.5 Carbonitride

Präkeramische Polymere zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Nitriden des Siliciums werden durch die Ammono- oder Aminolyse von Chlorsilanen gewonnen [38; 39; 32; 40]. Die organische Funktion liegt sowohl an den Carbochlorsilanen als auch am Methylamin vor (Abb. 3.3).

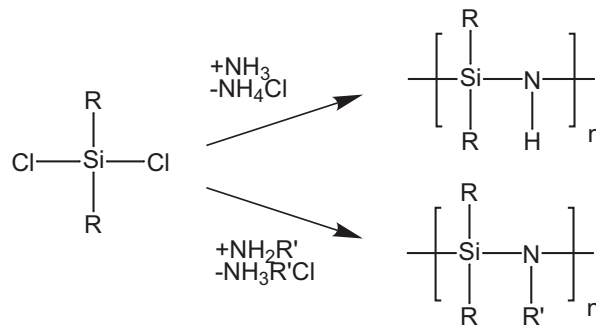


Abbildung 3.3: Synthese von Polycarbosilazanen ($\text{R}, \text{R}' = \text{Methyl, Vinyl, Phenyl, etc.}$).

Wird die Pyrolyse unter inerten Bedingungen, beispielsweise unter Argonatmosphäre durchgeführt, entsteht SiCN-Keramik. Sie zeigt bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst eine röntgenamorphe Struktur, bei höherer Pyrolysetemperatur um $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoffdruck kristallisiert ein feinkörniges SiC-Si₃N₄-Verbundgefüge [41].

Neben den amorphen Si-C-N-Netzwerken wurden ternäre Phasen aus den Elementen beschrieben [42]. Als Vorstufe wurden Dichlororganosilane oder SiCl₄ mit Cyanamid/Pyridin oder Bistrimethylsilylcarbodiimid umgesetzt. Das amorphe Pulver soll ab $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Polykondensationsreaktionen zu SiC₂N₄ mit zwei interpenetrierenden Cristobalit-Strukturen kristallisieren. Über $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden C₂N₂ und N₂ abgespalten,

und es bildet sich farbloses kristallines Si_2CN_4 . Die NCN-Gruppen in diesen Verbindungen sind kovalent an Silicium gebunden, ihre Elektronegativität ähnelt der von Sauerstoff. Daraus resultiert der cristobalitartige Aufbau von SiC_2N_4 , und auch Si_2CN_4 ähnelt strukturell dem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, indem Sauerstoff hier die Rolle der Carbodiimidgruppe einnimmt. Da diese Strukturen nur mit Röntgenpulverdiffraktogrammen schlechter Qualität bestimmt wurden, und auch weitere Hinweise gegen diese Struktur sprechen könnten, wurden diese Ergebnisse jedoch in letzter Zeit wieder angezweifelt [43].

3.2 Das SiBNC-System

3.2.1 Einführung

Die ersten amorphen Nichtoxidkeramiken im quaternären System Si-B-N-C zeigten gerade im amorphen Zustand eine außergewöhnliche Hochtemperaturstabilität über 1800 °C und Oxidationsbeständigkeit bis 1500 °C [4; 14; 6; 44]. Sie übertreffen in dieser Kombination die binären Hochleistungskeramiken Si_3N_4 und SiC bei deutlich geringerer Dichte. Dieses amorphe Stoffsystem kann bisher nur über präkeramische Polymere erhalten werden, da die carbidischen und nitridischen Randphasen eine geringe Interdiffusion aufweisen. Die Herstellung aus der Schmelze ist nicht möglich, da sich die binären Randphasen Si_3N_4 und SiC unterhalb der Schmelztemperatur zersetzen.

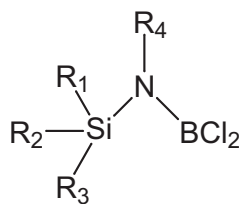
3.2.2 Monomere Ausgangsverbindungen

Die chemische Umgebung der Elemente in diesen keramischen Materialien wird schon durch den molekularen Aufbau der monomeren Bausteine der Polymere bestimmt. Die Variation in der Nahordnung und der chemischen Gesamtzusammensetzung führt zu unterschiedlichen Eigenschaften der Keramik, abhängig von den eingesetzten Monomeren. Auch die Polymereigenschaften werden von den eingesetzten Vorstufen beeinflusst. Die Anzahl der Vernetzungsstellen pro molekularer Einheit bestimmt beispielsweise das Viskositäts- und Aushärteverhalten des Polymers. Entscheidend für die Eignung als kommerziell verwendbarer Ausgangsstoff ist die Verfügbarkeit und der Preis der Edukte sowie möglichst einfache Reaktionsschritte der Synthese. Während einige der im Folgenden vorgestellten Verbindungen diese

Anforderung erfüllen, wurden auch aufwendigere Vorstufen entwickelt, um die Vielseitigkeit dieser Verbindungsklasse zu untersuchen.

Die bisher als Vorstufen verwendeten Moleküle können aufgrund ihrer chemischen Struktur in vier Klassen unterteilt werden. Bei *Silazanderivaten* sind die funktionellen Gruppen um ein zentrales Stickstoffatom gruppiert. In den *Methanderivaten* wird dieses Stickstoffatom durch Kohlenstoff ersetzt. Durch Hydroborierung von Vinylgruppen werden Vorstufen mit *zentralem Boratom* erhalten, die in Mehrkomponentensystemen zu SiBNC umgesetzt werden können. Ringförmige Strukturmotive werden über *Borazine* in die Keramik eingebracht, es werden hier sehr hohe keramische Ausbeuten erhalten.

Die Silazanderivate werden über zwei mögliche Syntheserouten dargestellt, der doppelten Silazanspaltung an Hexamethyldisilazan (HMDS), und der Dehydrohalogenierung zwischen chlorierten Silanen, Boran und Ammoniak beziehungsweise Methylamin. Einige Verbindungen dieser Klasse sind in Abbildung 3.4 dargestellt.



Bezeichnung	R1	R2	R3	R4	Lit.
TADB	Cl	Cl	Cl	H	[4]
MADB	Cl	Cl	CH ₃	H	[45]
DADB	Cl	CH ₃	CH ₃	H	[45]
VADB	Cl	Cl	C ₂ H ₃	H	[46]
DMTA	Cl	Cl	Cl	CH ₃	[7]
DDMA	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	[47]
DBTA	Cl	Cl	Cl	SiCl ₃	[47]
BDTA	Cl	Cl	Cl	BCl ₂	[47]

Abbildung 3.4: Grundmotiv der silazanbasierten Monomere.

Eines der ersten präkeramischen Polymere zur Herstellung von SiBNC-Material wurde aus der Verbindung Trichlorsilylamino-dichlorboran (TADB) dargestellt [4]. Für diese Verbindung wird HMDS mit SiCl₄ umgesetzt, unter einfacher Abspaltung von Trimethylchlorsilan entsteht Trichlortrimethylsilazan. Die zweite Trimethylsilylgruppe wird im Anschluß ebenfalls unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan durch BCl₃ substituiert (Abb. 3.5). Werden statt SiCl₄ die methylierten Silane Trichlormethylsilan oder Dichlordimethylsilan eingesetzt, bilden sich nach der Borierung die analogen Verbindungen MADB und DADB [48; 45]. Ebenso besteht die Möglichkeit, HMDS mit Trichlorvinylsilan zu funktionalisieren, nach der Borierung bildet sich Vinylchlorosilylamino-dichlorboran (VADB). Auf diese Weise entsteht ein Polymer mit ungesättigten Kohlenstoffbindungen [46].

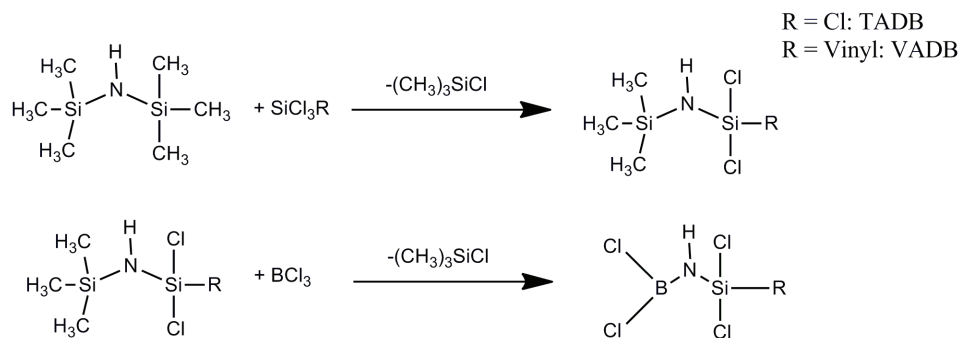


Abbildung 3.5: Doppelte Silazanspaltung an HMDS.

Am Stickstoffzentrum methylierte Borosilazane können durch die doppelte Silazanspaltung an Heptamethyldisilazan erreicht werden [49]. Hierbei fällt jedoch ein nicht abtrennbares Nebenprodukt an. Eine alternative Route zur Herstellung dieser Verbindungen bietet die Dehydrohalogenierung zwischen Silanen und Methylamin und anschließender Dehydrohalogenierung des Produkts mit BCl_3 in der Gasphase (Abb. 3.6) [7]. Mit SiCl_4 als Edukt wird Dichlorboryl-methyl-trichlorsilyl-amin (DMTA) erhalten, aber auch $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$ reagiert mit Methylamin und bildet nach der Borierung Dichlorboryl-dichlor(methyl)silyl-methyl-amin (DDMA). Dieses Verfahren wurde weiterentwickelt, so dass eine kontinuierliche Herstellung von DMTA möglich ist [7].

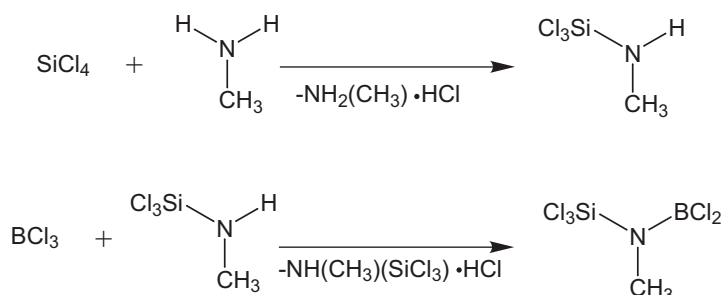


Abbildung 3.6: Synthese von DMTA.

Das Stickstoffatom kann an Stelle der Methylgruppe auch mit einer weiteren BCl_2 - oder SiCl_3 -Gruppe funktionalisiert werden. Im Falle der BCl_2 -Gruppe bildet sich Bis-(dichlorboryl)-trichlorsilyl-amin (BDTA). Zunächst wird Tris(trimethylstannyl)amin in der Reaktion von Ammoniak mit Dimethyl-trimethylstannyl-amin dargestellt [50]. Mit SiCl_4 bildet sich aus dieser Verbindung die einfach substituierte Silylverbindung Trichlorsilyl-bis(trimethylstannyl)amin, die mit BCl_3 zu BDTA weiter reagiert (Abb. 3.7) [47].

Die Verbindung Dichlorboryl-bis(trichlorsilyl)amin (DBTA), in der die Methylgruppe von DMTA mit einer Trichlorsilylgruppe ersetzt wird, lässt sich aus Hexachlordisilazan

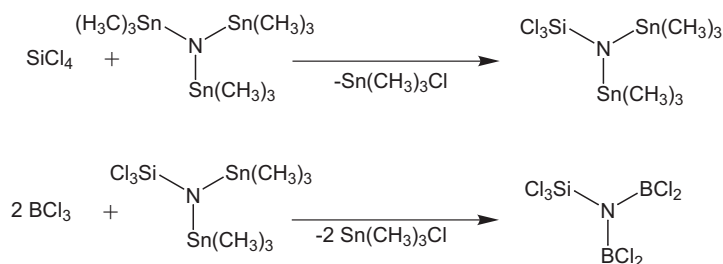


Abbildung 3.7: Synthese von BDTA.

mit BCl_3 unter Einsatz von Butyllithium darstellen (Abb. 3.8) [47]. BDTA und DBTA eignen sich aufgrund der Reaktionsführung mit Organozinn-Verbindungen und Butyllithium nicht zur technischen Herstellung, wurden aber eingesetzt, um den Einfluss des Si/B-Verhältnisses auf die Eigenschaften der Keramik zu untersuchen [47].

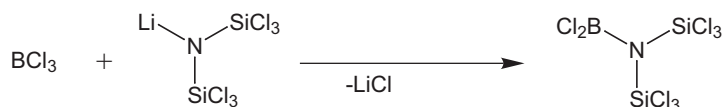


Abbildung 3.8: Synthese von DBTA.

Einige bereits untersuchte Methylderivate sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Je nach Funktionalisierung muss eine darauf abgestimmte Syntheseroute entwickelt werden.

	Bezeichnung	R1	R2	R3	R4	Lit.
	TSDM	Cl	Cl	Cl	H	[51]
	DSDM	Cl	Cl	CH_3	H	[51]
	TSDE	Cl	Cl	Cl	CH_3	[52]
	DSDE	Cl	Cl	CH_3	CH_3	[53]

Abbildung 3.9: Grundmotiv der methanbasierten Monomere.

Die Verbindung Trichlorsilyl-dichlorborylmethan (TSDM) zeigt die Grundstruktur dieser Verbindungen. Das Grignard-Reagenz aus Chlormethyl-trichlorsilan und Magnesium wird zur Darstellung von TSDM mit BCl_3 umgesetzt (Abb. 3.10) [54; 51]. Wird an Chlormethyl-trichlorsilan eine Chlorfunktion des Siliciums durch eine Methylgruppe substituiert, entsteht, strukturell analog zu der Verwandtschaft von TADB und MADB, die Vorstufe Dichlormethylsilyl-dichlorborylmethan (DSDM) [54; 51].

Eine zugänglichere Syntheseroute bieten Methylderivate, an denen der zentrale Kohlenstoff mit einer zusätzlichen Methylgruppe funktionalisiert wird [55; 53; 52].

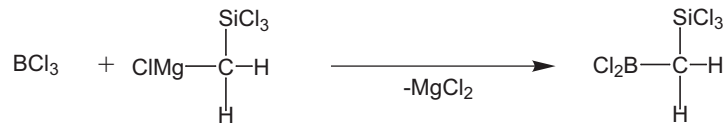


Abbildung 3.10: Synthese von TSDM.

Das eingesetzte Silan trägt eine Vinylgruppe (Vinyltrichlorsilan oder Vinylmethyldichlorsilan) und wird durch BHCl_2 hydroboriert (Abb. 3.11). BHCl_2 entsteht *in situ* durch die Reaktion von BCl_3 mit Triethylsilan. Diese Reaktion führt in einem Schritt zu den Zielverbindungen Trichlorsilyl-dichlorborylethan (TSDE), beziehungsweise Dichlormethylsilyl-dichlorborylethan (DSDE).



Abbildung 3.11: Synthese von TSDE.

Eine diesem Verfahren ähnliche Route wurde verwendet, um Bor als Zentralatom der chlorierten Vorstufe zu erhalten [44; 56]. Es wird Vinyltrichlorsilan oder Vinylmethyldichlorsilan mit $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ umgesetzt, durch Hydroborierung an der Vinylgruppe entsteht das dreifach am Bor funktionalisierte Tris(trichlorsilylethyl)boran, beziehungsweise Tris(dichlormethylethyl)boran (Abb. 3.12). Auf dieselbe Weise wird auch Trimethyltrivinyl-cyclotrisilazan von $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ hydroboriert [57; 58]. Die Monomere werden über Borbrücken miteinander verbunden. Es bildet sich in dieser Reaktion ein präkeramisches Polyborosilazan, da die cyclischen Monomere drei Vernetzungsstellen in Form von Vinylgruppen tragen.

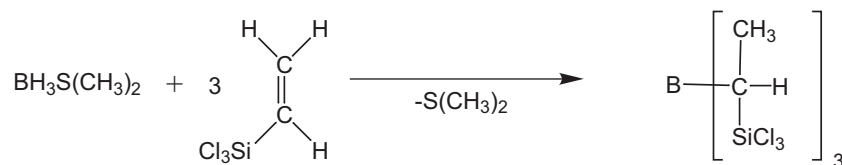


Abbildung 3.12: Hydroborierung von Trichlorvinylsilan.

Neben der Hydroborierung von Vinylgruppen kann $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ durch Dehydrokopplung mit Cyclosilazanen umgesetzt werden. Es werden silazanfunktionalisierte Borazine gebildet, die als polymere Vorstufen für $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Komposite untersucht

wurden, jedoch nach der Pyrolyse unter Argonatmosphäre eine schwarze SiBNC-Keramik mit bis zu 90% Ausbeute bilden [59]. Funktionalisierte Borazinringe werden ebenso über die Umsetzung von den oben beschriebenen Monomeren mit Hexamethyldisilazan (HMDS) erhalten. Es reagiert die BCl_2 -Gruppe unter Ringschluß mit dem Stickstoff des HMDS durch Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Diese Borazine tragen den funktionellen Rest des Monomers am Bor (Abb. 3.13).

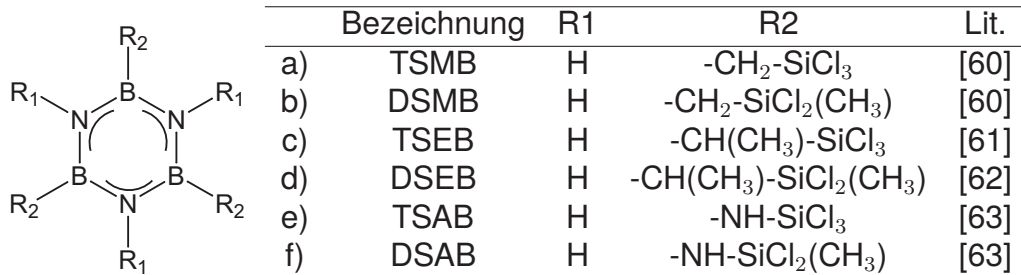


Abbildung 3.13: Grundmotiv der borazinbasierten Monomere aus HMDS und a) TSDM- b) DSDM- c) TSDE- d) DSDE- e) TADB- und f) MADB-Monomeren.

Des Weiteren wurden Borazine dargestellt, an denen die Stickstoffatome im Ring mit SiCl_3 -Gruppen funktionalisiert sind. Dieser ternäre Stickstoff ist fest in das entstehende Polymer eingebunden [64]. Auch Silaborazine, in denen ein Boratom durch chloriertes Silicium substituiert ist, konnten schon als Einkomponentenvorläufer für SiBNC-Keramiken charakterisiert werden [65; 66].

Borazine mit ungesättigten Vinylgruppen wurden durch die Hydrosilylierung von Triethinylborazin mit HSiCl_3/Pt synthetisiert, es wird Tris(trichlorsilylviny)borazin erhalten [67; 68]. Durch die Hydrierung der Silylgruppen mit LiAlH_4 wird eine Vorstufe erhalten, die sich mit 94% keramischer Ausbeute zu SiBNC pyrolysieren lässt, da die weitere Polymerisation nur über Hydrosilylierungsreaktionen stattfindet.

3.2.3 Polymerisation und Pyrolyse

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten chlorhaltigen monomeren Vorstufen werden über Stickstoffbrücken zu präkeramischen Polymeren vernetzt. Üblicherweise werden zwei Verfahren eingesetzt: Die Reaktion mit Methylamin oder Ammoniak führt zur Amino-/Ammonolyse bei gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Ammoniumchloridsalze (Abb. 3.14) [4]. Diese Salzbildung kann dann vermieden werden, wenn die Polymerisation durch die Abspaltung der Abgangsgruppe Trimethylchlorsilan erreicht

wird. Aber auch weitere Verfahren wie Transaminierung oder Polyaddition, insbesondere Hydrosilylierung und Hydroborierung, wurden untersucht.

Am Beispiel der Vernetzungen durch Ammoniak oder Methylamin kann bereits der Einfluß der eingesetzten Vernetzungsreagenzien aufgezeigt werden. Die höhere Reaktivität und die stärkere Quervernetzung von Ammoniak führt im Zuge der Ammonolyse und Polykondensation der molekularen Vorläufer in der Regel zu unschmelzbaren, festen Polymeren, während mit Methylamin vernetzte Polymere meist Flüssigkeiten von ölartiger Viskosität bilden. So kann das entstandene Salz leicht von der Polymerlösung abfiltriert werden. Auch die Zusammensetzung der späteren Keramik wird von dem Vernetzungsreagenz beeinflusst. Für das silazanbasierte kohlenstofffreie Monomer TADB ist Methylamin die einzige Kohlenstoffquelle. Wird diese Verbindung mit Ammoniak vernetzt, führen die resultierenden Polymere zu kohlenstofffreien SiBN-Keramiken [4].

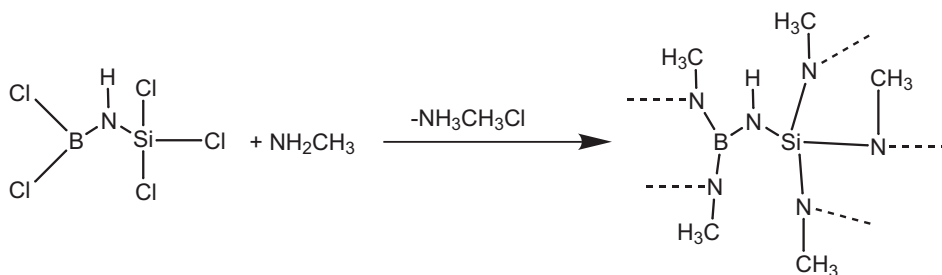


Abbildung 3.14: Aminolyse von TADB.

Als salzfreie Alternative zu Ammoniak kann Hexamethyldisilazan (HMDS) eingesetzt werden. Die Abspaltung von Trimethylchlorsilan führt, analog der Ammonolyse, zu N-H-Brücken, während das Nebenprodukt leicht im Unterdruck entfernt werden kann [69; 70]. Den gleichen Reaktionsmechanismus zeigt Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (Abb. 3.15), das aus Cyanamid und Trimethylchlorsilan gewonnen werden kann [71; 72; 73]. Mit dieser Verbindung wurden vinylfunktionalisierte Chlorsilane über Carbodiimidbrücken vernetzt, Bor wurde anschließend durch Hydroborierung der Vinylgruppen mit dem Boranaddukt $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ eingebracht [74].

Die chlorhaltigen Monomere reagieren mit Dimethylamin unter Bildung von Dimethylammoniumchlorid, die Chlorfunktionen werden durch Dimethylamin ersetzt. Inerte Methylreste der Dimethylaminfunktion verhindern eine weitere Vernetzung. Diese Verbindungen wurden durch Transaminierung mit Cyanamid, Guanidinhydrochlorid, Cyanguanidin, Formamidinhydrochlorid und Melamin vernetzt [75].

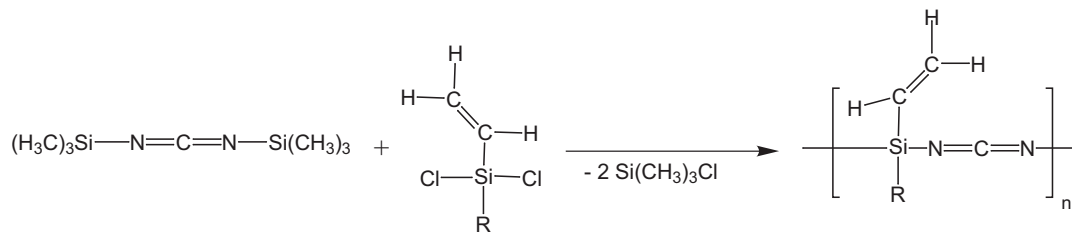


Abbildung 3.15: Salzfremde Polymerisation mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan; R = Cl, CH₃.

Die Konsistenz der Polymere variiert je nach eingesetzten Monomeren und Vernetzungsreagenzien von ölartig-flüssiger Viskosität bis zum unschmelzbaren Feststoff. Die flüssigen Verbindungen werden durch eine thermische Behandlung weiter vernetzt, bei der durch Polykondensationsreaktionen endständige Gruppen der Vernetzungsreagenzien (z. B. Methylamin) abgespalten werden. Auf diese Weise steigt die Viskosität an, bis festes, aber schmelzbares und lösliches Granulat entsteht. Bei weiterer Temperaturbehandlung bis 350 °C härtet das Polymer unter fortgesetzter Methylaminabspaltung zu einem unschmelzbaren Duomer [76]. Die Viskosität dieser Polymere lässt sich auf den gewünschten Bereich einstellen, so dass verschiedene Prozesse wie Faserspinnen oder Infiltration von Fasergeweben möglich sind [5; 77; 78].

Eine weitere Temperaturerhöhung auf 580 °C bis 620 °C degradiert das organische Gerüst unter Entstehung von Methan, HCN, Methylnitril und ähnlichen Verbindungen. Hier findet die Keramisierung statt, während der größte Massenverlust beobachtet wird. Das vormals weiße Polymer färbt sich bräunlich und schließlich schwarz. Kohlenstoff, der als Methylgruppen vorlag, wird bei dieser Temperatur über Stickstoff gebunden ins Netzwerk eingebaut, NMR-spektroskopisch wurden ungesättigte Kohlenstoffbindungen detektiert [79]. Dies kann wohl als Ursache für die Färbung aufgefasst werden. IR-Spektroskopie zeigt die Existenz von Si-H-Bindungen, die in diesem Pyrolyseschritt entstehen. Die Si-H-Banden bleiben bis 1000 °C in der Keramik bestehen, die Hochtemperaturbehandlung bis 1400 °C führt schließlich zur Austragung von restlichem Wasserstoff und Stickstoff, und zur Bildung des stabilen amorphen Netzwerks [76].

3.2.4 Aufbau und Eigenschaften amorpher SiBNC-Netzwerke

Durch die Pyrolyse der Polymere entsteht ein schwarzes röntgenamorphes Material. Dessen Aufbau kann nicht mit Röntgendiffraktometrie bestimmt werden, daher wurden mit unterschiedlichen Sonden die Struktur motive aufgeklärt. Mit Elektronenbeugung im Transmissionsmikroskop wurde die *Pair distribution function* ermittelt [80]. Diese zeigen die Si-N-Abstände, deren Verteilung durch den amorphen Zustand so verbreitert wird, dass den B-N-Abständen entsprechendes Maximum nur noch als Schulter an dieser Kurve erkennbar ist. Auf energiegefilterten Aufnahmen wird die Elementverteilung dargestellt. Die beteiligten Elemente sind unterhalb der Auflösungsgrenze homogen verteilt, es werden keine Cluster oder Kristallite sichtbar.

Festkörper-NMR-Untersuchungen geben einen Aufschluß über die Nahordnung innerhalb dieses Materials. Es wurden graphitische Kohlenstoffcluster ermittelt, deren Größe wohl unterhalb der TEM-Auflösungsgrenze von 1 nm liegt. Diese Cluster werden bevorzugt von B-N-Domänen umgeben, die neben Si-N-Domänen vorliegen [81]. Silicium und Bor liegen in ausschließlich tetragonal beziehungsweise trigonal-planarer Stickstoffumgebung vor [6]. Die Verzerrungen werden bevorzugt von den Si-N-Baueinheiten kompensiert, die Stickstofftetraeder um Silicium sind daher stark verformt. Die trigonale Stickstoffumgebung von Bor weicht dagegen nur unwesentlich von der idealen Form des Bornitrid ab [82]. Es wurden MAS-NMR-Untersuchungen an SiBNC durchgeführt, bei denen der molekulare Precursor TADB mit ^{13}C - und ^{15}N -isotopenmarkiertem Methylamin vernetzt wurde [83]. In diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die Kohlenstoffcluster an Stickstoff gebunden vorliegen, obwohl diese Bindung oberhalb 600 °C instabil sein sollte. Diese Stabilität wurde mit der näheren Umgebung von SiN_4 - und BN_3 -Einheiten erklärt.

Die Clusterbildung stimmt mit den Ergebnissen aus theoretischen Berechnungen zu $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ überein [84]. Es kann wohl eine partielle Separierung der Kationen angenommen werden, obwohl diese Konfiguration thermodynamisch betrachtet eine höhere Energie aufweist als homogene Modelle.

Auch die Wahl des präkeramischen Polymers beeinflusst den Aufbau der Keramik. Es findet zwar während der Pyrolyse eine massive Umordnung im Material statt, wie die Bildung von Si-H-Bindungen, die bei höheren Temperaturen wieder abgebaut werden oder den Austausch der Si-C- zur Si-N-Umgebung (Abschnitt 3.2.3). Die Zusammensetzung der Keramik, vor allem das Verhältnis Silicium zu Bor, wird aber bereits von der eingesetzten Vorstufe bestimmt [47]. Bestimmte Struktureinheiten, beispielsweise Borazinringe, bleiben zum Teil während der Pyrolyse erhalten und

wurden mit Infrarot-Spektroskopie in der Keramik nachgewiesen [54; 60].

Dieses System amorpher Keramiken zeigt einige vorteilhafte Eigenschaften gegenüber den binären Verbindungen. Zunächst weist es durch den amorphen Zustand mit einigem freiem Volumen eine geringe Dichte auf. Sie wird für das Material aus dem Einkomponentenvorläufer TADB mit $1,8 \text{ g/cm}^3$ angegeben [85], und liegt somit weit unter der Dichte von $3,2 \text{ g/cm}^3$ für SiC [86] und Si_3N_4 [32]. Trotzdem zeigen beispielsweise Fasern aus diesem Material eine vergleichbare Festigkeit (2-4 GPa) wie SiC-Fasern und übertreffen diese sogar im Hochtemperaturkriechverhalten [85]. Als ein Nachteil für Hochtemperaturanwendungen wirkt zunächst der thermodynamisch instabile amorphe Aufbau. Auslagerungsversuche bei höheren Temperaturen zeigten jedoch eine beachtliche Stabilität gegen Kristallisation. Für die Keramiken verschiedener polymerer Vorstufen wurden Kristallisationstemperaturen von 1700-1900 °C gemessen [45; 14]. Komplementär zur Röntgendiffraktometrie wird die Hochtemperaturstabilität gegen Zersetzung meist mit thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Der auftretende Masseverlust wird durch die Entstehung von N_2 aus den SiN_4 -Einheiten hervorgerufen, ähnlich der Zersetzung von Si_3N_4 . Die Temperatur, bei der diese Zersetzung beginnt, liegt jedoch deutlich höher als bei der binären Keramik [44]. Des Weiteren wird der gebildete Stickstoff in dem Material teilweise als BN-Phase gebunden [87].

3.2.5 Verarbeitungsmöglichkeiten

Für SiBNC-Vorstufen können, wie für andere präkeramische Systeme, Formgebungsverfahren aus der Polymertechnologie eingesetzt werden. Es ist lediglich auf inerte Verarbeitungsbedingungen zu achten, um Hydrolyse und somit die Sauerstoffkontamination zu vermeiden. Da die erhaltenen Formen im Anschluss unter Masseverlust pyrolysiert werden sollen, sind gewisse dimensionale Limitierungen vorhanden. Die flüchtigen Verbindungen müssen ungehindert aus dem Material austreten können, um inneren Gasdruck zu vermeiden. Bei der bereits angesprochenen Faserherstellung können die Gase wegen dem geringen Faserdurchmesser leicht ausgetragen werden. Das Verfahren des Faserspinnens aus Polymerschmelzen wird in Abschnitt 5 genauer beschrieben.

Auch in dünnen Schichten wird die Pyrolyse durch eine begrenzte Ausdehnung in einer Dimension, in diesem Fall der Schichtdicke, ermöglicht. Beschichtungen mit dieser Materialklasse könnten als Korrosions- und Wärmeschutzschicht oder auch als

Hochtemperaturmembrane Einsatz finden. Über eine Tauchbeschichtung wurde auf ein poröses Substrat aus Aluminiumoxid ein Film aus Polymer-Toluol-Lösung aufgetragen, und anschließend pyrolysiert [58]. Die Vorstufe wurde aus Trivinyltrimethylcyclotrisilazan mit Boran dargestellt. Nach der Pyrolyse hat sich ein durchgängiges Membran mit einer Dicke von etwa $2,5 \mu\text{m}$ gebildet, das Poren zwischen $0,6 \text{ nm}$ und 6 nm aufweist. Das Gesamtvolumen der Poren liegt drei Größenordnungen unter amorphen Siliziumoxid-Membranen. In Kombination mit der guten Oxidationsbeständigkeit spricht das wiederum für eine Eignung als Korrosionsschutzschicht. Mit TADB-abgeleiteter Keramik beschichteter Kohlenstoff widersteht der Verbrennung selbst in einer Knallgasflamme [6].

Präkeramische Monomere zersetzen sich an heißen Substraten bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ oder unter dem Einfluß eines Plasmas bereits bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und können durch CVD, beziehungsweise plasma-unterstützter CVD, auf verschiedenen Substraten als Dünnschicht abgeschieden werden [88].

Bei limitierten Dimensionen lassen sich auch komplexere Formen herstellen. Mit Mikrolithographie wurden kleine Wabenstrukturen und Zahnräder hergestellt, deren Abmessungen in der Größenordnung von $50 \mu\text{m}$ liegen [89]. Sie wurden erhalten, indem zwischen eine Polydimethylsiloxan-Gussform und ein Siliciumsubstrat das präkeramische Polymer gegossen wurde. Nachdem dieses ausgehärtet wurde, konnte die Form aufgelöst werden, und der mikrostrukturierte Grünkörper wurde auf dem Substrat pyrolysiert.

Kompakte Proben wurden über das Verpressen von polymeren Ausgangspulvern erhalten, wie es in Abschnitt 7.1 zusammengefasst ist. Der Gasaustrag wird in diesem Verfahren durch die Restporosität gewährleistet.

4 Spark-Plasma-Sintern (SPS) von SiBNC-Pulver

4.1 Einführung und Zielstellung

Das Konzept, Sintervorgänge unter Anlegen eines gepulsten Gleichstroms durchzuführen, wurde in den 1960er Jahren entwickelt [90; 91]. Für diesen Prozess wird eine Graphitpressform mit dem Ausgangsmaterial befüllt. Dieser Aufbau wird durch das Anlegen eines gepulsten elektrischen Stromes beheizt. Auf diesem Weg werden sehr hohe Heizraten erzielt (mehrere 100 °C/min). Außerdem werden die Proben innerhalb sehr kurzer Haltezeiten (einige Minuten) bei niedrigeren Temperaturen als im konventionellen Heißpressen verdichtet. Somit wird Kornvergrößerung vermieden, eine feinere Mikrostruktur erreicht und selbst Refraktärmaterial gut verdichtet. Der Energieeintrag findet über Joule'sche Wärme statt. Zusätzlich wurde über die Entstehung eines Plasmas in den Pulverzwischenräumen berichtet [92; 93; 94]. Ein elektrischer Diffusionseffekt soll die Verdichtung der Pulver ebenfalls beschleunigen.

Nach einer SPS-Behandlung für 5 min bei 1800 °C konnten aus SiC unter Zusatz der Sinterhilfsmittel Al_2O_3 und Y_2O_3 kompakte Proben erhalten werden. Durch Heißpressen wurde eine vergleichbare Dichte bei 2000 °C erreicht. Die Temperaturdifferenz von 200 °C wird auf ein Überheizen des Probenkerns zurückgeführt. Mit Röntgepulveraufnahmen wurde die Bildung von Yttrium-Aluminium-Granat aus den Sinterhilfsmitteln verfolgt. Im SPS-Verfahren tritt diese Phase 200 °C unter der Temperatur des Heißpressens auf. Bei vergleichbarer Verdichtung zeigen die SPS-Proben eine höhere Bruchfestigkeit, und auch die Bruchzähigkeit liegt etwa 10% über den Werten der heißgepressten Proben [95; 96].

Si_3N_4 wurde mit Al_2O_3 und Y_2O_3 als Sinterhilfsmittel gesintert. Die erhaltenen Proben übertreffen ebenfalls die heißgepressten Vergleichsproben sowohl in Biegefestigkeit als auch in der Bruchzähigkeit. Dieser Effekt wurde einer feineren Mikrostruktur zugeschrieben. Die Temperaturdifferenz von 200 °C wurde auch hier beobachtet [97].

Wird MgO und AlPO_4 als Sinterhilfsmittel eingesetzt, kann durch Sintern bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ eine Dichte von 98% erreicht werden [98].

Die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen im SPS werden auch gezielt eingesetzt, um mesoporöse Materialien zu kompaktieren. Nach dem Sinterprozess ist die Mesoporosität weitgehend erhalten [99]. In Festkörperreaktionen wurden TiC/TiB₂-Komposite, NbAl₃ sowie binäre und ternäre Skutterudite aus den Elementen dargestellt [100; 101].

In den folgenden Untersuchungen soll jedoch nicht die Synthese, sondern die *in situ*-Zersetzung von SiBNC-Pulver genutzt werden, um feinkörnige SiC/BN-Komposite zu erhalten. Bornitrid als Korngrenzenphase erhöht die Thermoschockbeständigkeit sowohl in oxidischen als auch in nichtoxidischen Keramiken [102; 103; 104]. Werden Pulvermischungen aus Siliciumnitrid und Bornitrid heißgepresst, bilden sich anisotrope Agglomerate senkrecht zur Pressrichtung aus weichem BN, die als Risskeime wirken und zu einer Abnahme der Festigkeit führen. Deshalb wurde für das System Si₃N₄/BN eine chemische Route entwickelt. Si₃N₄-Pulver wird mit Harnstoff und Borsäure gemischt, durch Reduktion im Wasserstoffgasstrom bei erhöhter Temperatur entsteht direkt turbostratisches BN. Die erhaltenen Presslinge weisen ein nanoskopisches Gefüge auf. Auf diesem Weg wird die Biegebruchfestigkeit der Proben entscheidend gegenüber dem mikroskopischen Si₃N₄/BN-Verbund erhöht, ihre Thermoschockbeständigkeit liegt deutlich über den Werten von reinen Si₃N₄-Probenkörpern [105]. Während der mechanischen Bearbeitung dieser Proben tritt intergranuläres Risswachstum entlang der nanoskopisch verteilten BN-Körner auf, das zu guter Oberflächengüte führt [106]. Mit dem SPS-Verfahren können Pulvermischungen und Mischungen basierend auf der vorgestellten chemischen Route zu Si₃N₄/BN-Presslingen verdichtet werden [107].

Auch in SiC/BN-Verbänden, die aus den Pulvern heißgepresst wurden, bildet sich eine Vorzugsorientierung der BN-Phase senkrecht zur Pressrichtung. Diese Mikrostruktur führt zu einer Anisotropie in der Temperaturleitfähigkeit [108]. Es wurde eine Reaktionsroute entwickelt, um dieses System *in situ* darzustellen. Hierzu werden Si₃N₄, B₄C und C als Ausgangsstoffe eingesetzt, und bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min heißgepresst [109]. Durch die Zugabe von SiC kann dessen Anteil weiter erhöht werden. So entsteht eine isotrope und feinkörnige Mikrostruktur mit Korngrößen von $1\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$. Es wurde postuliert, dass ein BN-Gehalt über 35% zu einer Perkolation der BN-Phase führt, die an den SiC-Korngrenzen vorliegt. Somit soll das Kornwachstum von SiC verhindert werden.

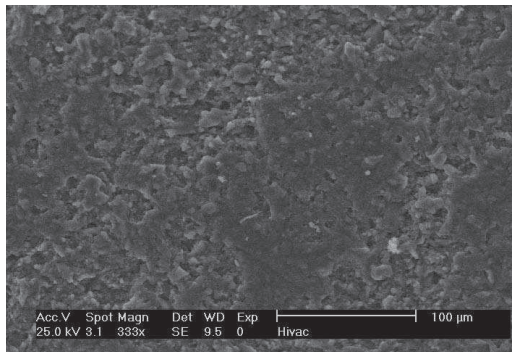
Polymerabgeleitete amorphe SiBNC-Keramiken liegen bereits in einer geeigneten Zusammensetzung mit homogener Elementverteilung vor. Werden sie bei Temperaturen über 1800 °C in Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden heißgepresst, kristallisieren sie in Si₃N₄, SiC und BN [110]. In diesem Kapitel wird die Entwicklung der kristallinen Mikrostruktur und deren Eigenschaften aus amorphen SiBNC-Pulvern im SPS-Prozess untersucht.

4.2 Gefügeanalyse der SPS-Proben

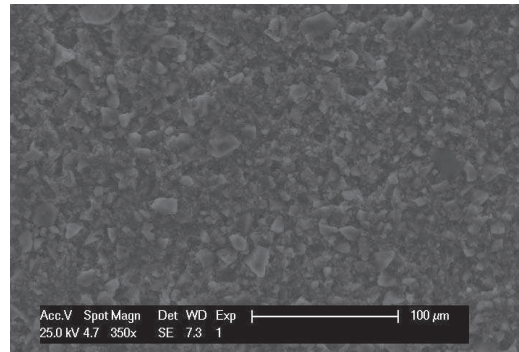
Alle Proben, die im Spark-Plasma-Sinterverfahren verdichtet wurden (Abschnitt 2.11), konnten als kompakte Presslinge aus der Graphitform entnommen werden. Von den polierten Querschnitten der Proben wurden REM-Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 4.1 ist deutlich zu erkennen, wie die Porosität der C900-Proben bei steigender SPS-Temperatur abnimmt. Bei der niedrigsten Sintertemperatur von 1400 °C ist der Zusammenhalt der Körner noch so gering, dass während des Polierens größere Agglomerate herausgerissen werden (Abb. 4.1(a)). Es entsteht eine raue Oberfläche, auf der die Körnigkeit des Ausgangspulvers weiterhin vorhanden ist. Nach der Behandlung bei 1600 °C zeigen die Proben bereits ausreichende Stabilität für die mechanische Bearbeitung (Abb. 4.1(c)). Durch das Polieren wird eine ebene Fläche geschaffen, die jedoch noch einen sehr hohen Anteil an Porosität besitzt. Bei einer höheren Sintertemperatur von 1800 °C werden die Proben wesentlich besser verdichtet (Abb. 4.1(e)). Das Gefüge hat sich verändert, die Körner des Ausgangspulvers sind nicht mehr zu erkennen.

Der Querschnitt der C1400-1400-Probe zeigt eine vergleichbare Struktur, wie die Probe C900-1400 (Abb. 4.1(b)). Anstatt den Schliff zu polieren, werden bei der Bearbeitung Körner herausgerissen und es bildet sich eine raue Oberfläche. Im Gegensatz zum C900-Ausgangspulver zeigt die C1400-1600-Probe keine verbesserte Verdichtung (Abb. 4.1(d)). Hier ist die Morphologie der ursprünglichen Körner erhalten. Erst nach einer Behandlung bei 1800 °C zeigt sich ein ausreichender Zusammenhalt zwischen den Körnern, der ein Abschleifen ermöglicht (Abb. 4.1(f)).

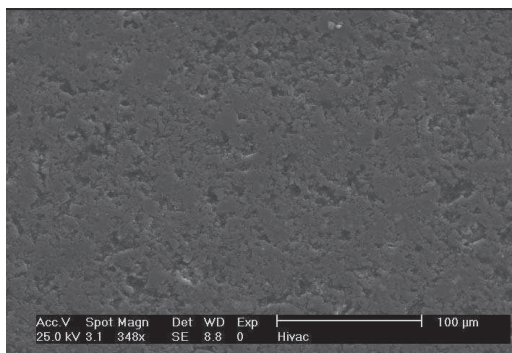
Der Vergleich der zwei Ausgangspulver zeigt eine erhöhte Sinteraktivität von C900 gegenüber C1400. Dieser Effekt kann auf die unvollständige Keramisierung von C900 zurückgeführt werden. Der letzte Schritt der Pyrolyse findet hier erst während des SPS-Prozesses statt. Somit besitzt dieses Pulver eine aktivere Oberfläche, welche die Verdichtung erleichtert.



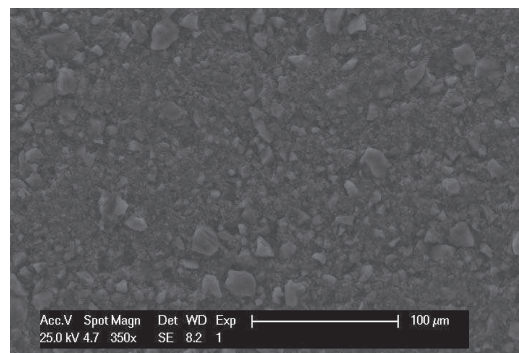
(a) C900-1400.



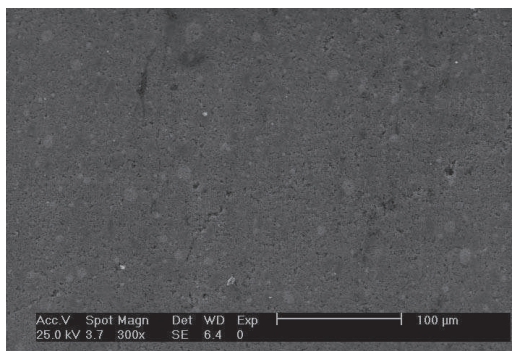
(b) C1400-1400.



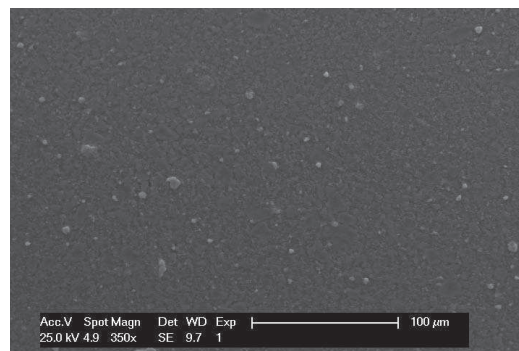
(c) C900-1600.



(d) C1400-1600.



(e) C900-1800.



(f) C1400-1800.

Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen der Schliffe von SPS-Proben aus den Keramiken, pyrolysiert bis 900 °C (C900) und 1400 °C (C1400), die SPS-Temperatur wird an die Probenkennung angehängt (1400 °C, 1600 °C beziehungsweise 1800 °C).

Die Entstehung kristalliner Phasen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur wurde mit Pulverdiffraktometrie verfolgt. Von den untersuchten Proben behält nur C1400-1400 die vollkommen amorphe Struktur bei (Abb. 4.2 und 4.3). In den Röntgenpulveraufnahmen der übrigen Presslinge finden sich die Reflexe von β -SiC bei 2θ -Werten von $35,6^\circ$, $41,3^\circ$, $60,0^\circ$, $71,8^\circ$ und $75,5^\circ$. Die zusätzlichen Reflexe bei $33,7^\circ$ und $38,0^\circ$ resultieren aus Stapelfehlordnungsvarianten von SiC. Wird die Sintertemperatur erhöht, bildet sich sowohl bei C900 als auch bei C1400 ein größerer Anteil an SiC-Kristalliten. Dies drückt sich in stärkeren Intensitäten im Vergleich zum amorphen Untergrund aus. Bei $2\theta = 26^\circ$ entwickelt sich bei steigender Sintertemperatur der Reflex von Bornitrid. Die Peakverbreiterung ist ein Hinweis auf turbostratische Fehlordnung [111].

Literaturwerte und eigene Untersuchungen¹ belegen, dass amorphes SiBNC aus TADB-Polymer je nach Versuchsbedingungen, wie Atmosphäre und Haltezeiten, erst bei $1660-1900^\circ\text{C}$ kristallisiert [14]. Die niedrige Selbstdiffusion dieser Keramiken verhindert bis zu dieser Temperatur sowohl die Kristallisation als auch die Sinterprozesse. Sobald in dem Material Diffusion auftritt, die für den Sintervorgang notwendig ist, wird die amorphe Nahordnung zerstört. Die Neubildung von Korngrenzenphasen führt unweigerlich zu einer Kristallitbildung. Gleichzeitig ist die Kristallisation innerhalb der amorphen Körner nicht zu verhindern, wenn die Versuchsparameter oberhalb der Zersetzung des Materials gewählt werden.

Die kristallinen Phasen sind somit ein Hinweis darauf, dass Diffusion ermöglicht wurde und somit der Sinterprozess eingesetzt hat. Wie bereits an den Schlifflinien beobachtet, zeigt sich auch hier eine höhere Sinteraktivität der C900-Probe. C900-1400 zeigt bereits erste Reflexe von SiC, während die C1400-1400 Probe auch nach dem SPS-Prozess amorph ist. Die Abweichung zwischen der Temperatur innerhalb der Graphitform und dem Signal des Pyrometers führt dazu, dass dieses Material entgegen der bisherigen Erfahrungen bereits bei einer gemessenen Temperatur zwischen 1400°C und 1500°C kristallisiert. Diese Abweichung kann, abhängig vom verwendeten Probenmaterial, einige hundert Grad Celsius betragen [9].

¹Die Stabilität und Zusammensetzung dieser Keramik ist in Abschnitt 5.2 dargestellt.

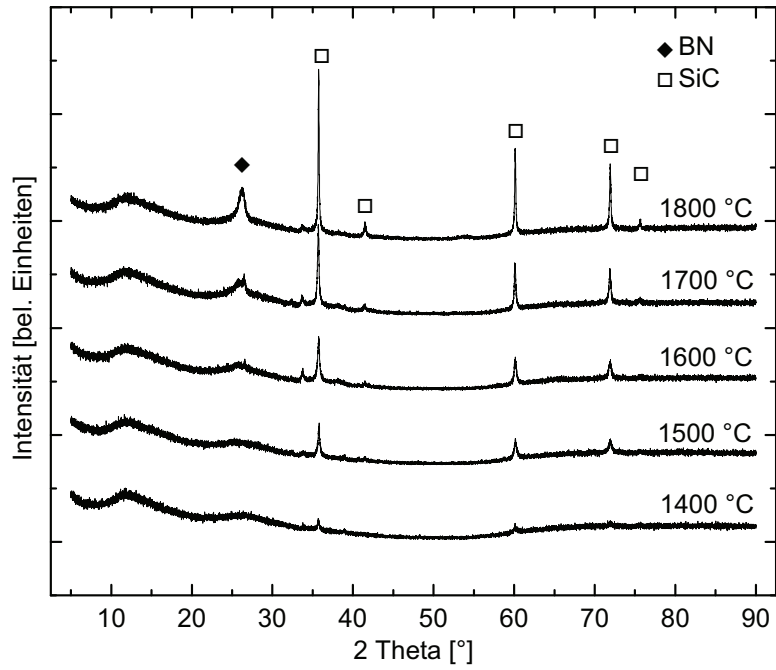


Abbildung 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von C900 nach dem SPS-Prozess bei Temperaturen von 1400 °C bis 1800 °C.

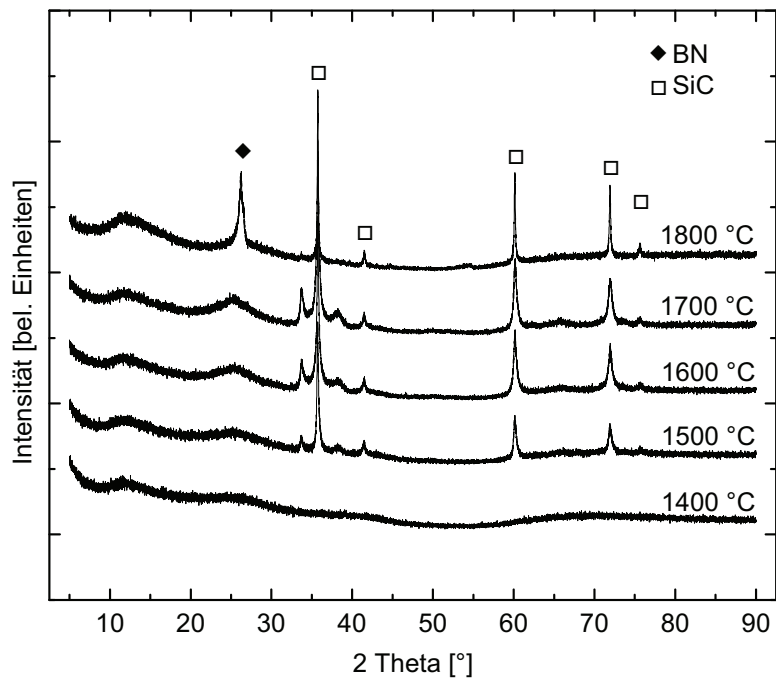
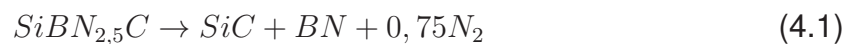


Abbildung 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramme von C1400 nach dem SPS-Prozess bei Temperaturen von 1400 °C bis 1800 °C.

Die Kristallisation thermodynamisch stabiler Phasen führt auch zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung. In der Keramik sind Bor und Silicium nur an Stickstoff gebunden. Kohlenstoff liegt in isolierten Clustern vor, die ebenfalls von Stickstoff umgeben werden [83]. Somit enthält SiBNC aus TADB-Polymer einen Stickstoffüberschuß, der während der Zersetzung abgebaut wird. Die Zusammensetzung des Ausgangspulvers wurde in quantitativer Elementanalyse zu $\text{SiBN}_{2,5}\text{C}_{1,2}\text{O}_{0,1}$ bestimmt. Sauerstoff ist hier eine zu vernachlässigende Verunreinigung. Die Umlagerungsprozesse, die während des SPS-Prozesses stattfinden, führen zu der Bildung von $\text{SiB}_{1,1}\text{N}_{1,2}\text{CO}_{0,1}$, gemessen an der Probe C1400-1700. Somit beträgt das Verhältnis der röntgenographisch beobachteten Phasen SiC:BN etwa 1:1. In Gleichung 4.1 ist die auftretende Zersetzung dargestellt.



An der Probe C1400-1800 wird die Mikrostruktur der beteiligten Phasen untersucht. Die durchschnittliche Korngröße liegt unter 500 nm (Abb. 4.4). In den REM-Aufnahmen (Abb. 4.1(a) und 4.1(b)) liegt die Korngröße bei etwa 10 μm . Diese Korngröße resultiert aus dem Mahlvorgang der amorphen Ausgangspulver. Während des Sintervorgangs zersetzt sich das Material in feinkörnige kristalline Phasen.

Mit energiegefilterten TEM-Aufnahmen (Electron spectroscopic imaging, ESI) wird die Elementverteilung bestimmt [112; 113]. Aus dem EEL-Spektrum werden mit einem Filter für jedes Element drei Energiefenster (Slit width ist die Breite des Fensters) ausgewählt. Zwei der Fenster (Pre-edge 1 und 2) liegen von der Energieabsorptionskante (Edge) des gewählten Elements. Aus den resultierenden Aufnahmen wird der Untergrund der Energieabsorption extrapoliert. Das dritte Fenster liegt direkt hinter der Absorptionskante. Nachdem der Untergrund abgezogen wurde, zeigt die gefilterte Abbildung die Elementverteilung. Die Helligkeit auf dieser Abbildung korreliert mit der Konzentration des untersuchten Elements. Hellere Bildausschnitte beinhalten eine höhere Konzentration. Es ist jedoch zu beachten, dass auch die Dicke der

Tabelle 4.1: Parameter für die Auswahl der Energiefenster (Werte in eV).

	Edge	Slit width	Pre-edge 1	Pre-edge 2	Post-edge
Si	99	20	68	78	120
B	188	20	156	173	203
N	401	30	353	383	416
C	284	40	222	262	306

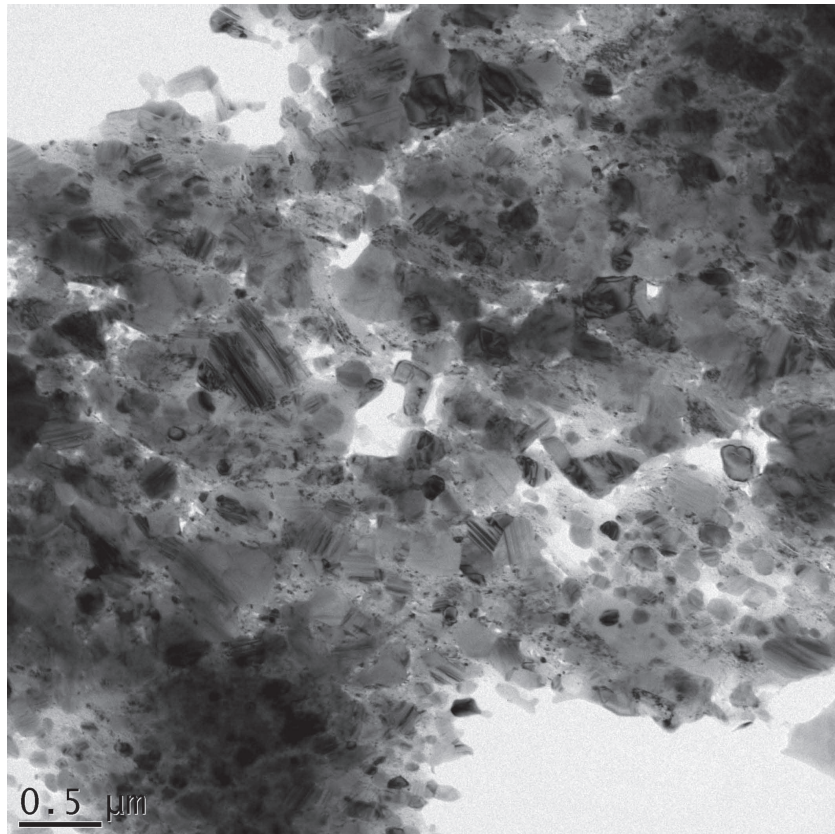
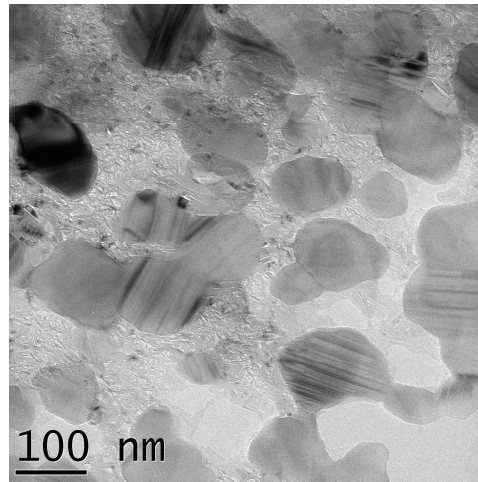


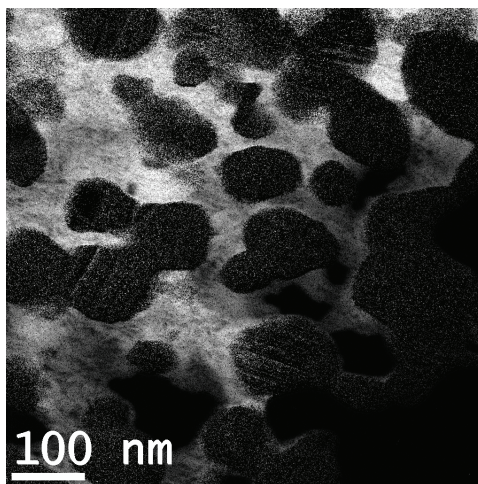
Abbildung 4.4: Hellfeldaufnahme der Probe C1400-1800 im TEM.

Probe die Intensität beeinträchtigt, so dass dickere Bereiche dunkler erscheinen. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Werte für Pre-edge und Post-edge geben jeweils die Mitte des Energiefensters an.

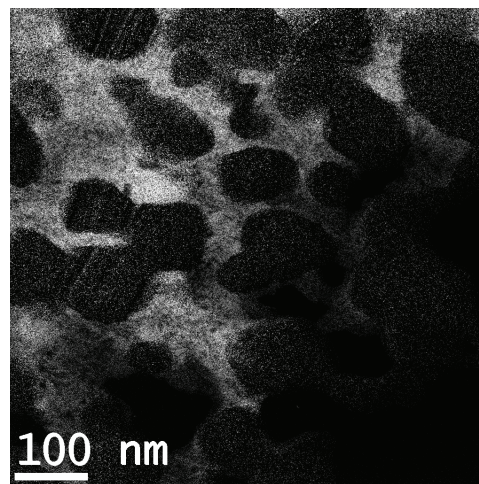
Mit dieser Methode wurde die Verteilung von Bor, Stickstoff, Silicium und Kohlenstoff bestimmt (Abb. 4.5(b) bis 4.5(e)). Die Hellfeldaufnahme zeigt wieder die Korngrößen von einigen 100 nm (Abb. 4.5(a)). Somit lassen sich die Phasen zuordnen. Die Körner bestehen aus SiC, die Matrix wird von einer BN-Phase gebildet. Diese Mikrostruktur ähnelt anderen kristallisierten polymerabgeleiteten Keramiken innerhalb des SiBNC-Systems [110]. Dort wurden die Proben durch dreistündiges Tempern bei 1800 °C bis 1900 °C erhalten. Im Unterschied zu diesen Proben wurde hier kein Si_3N_4 gefunden, da im SPS-Prozess nicht mit Stickstoffüberdruck gearbeitet wurde.



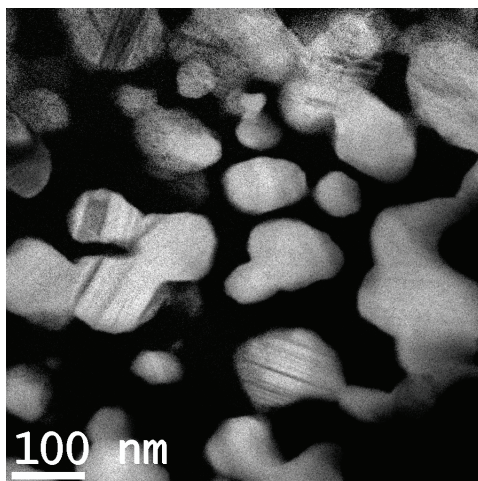
(a) Hellfeldaufnahme.



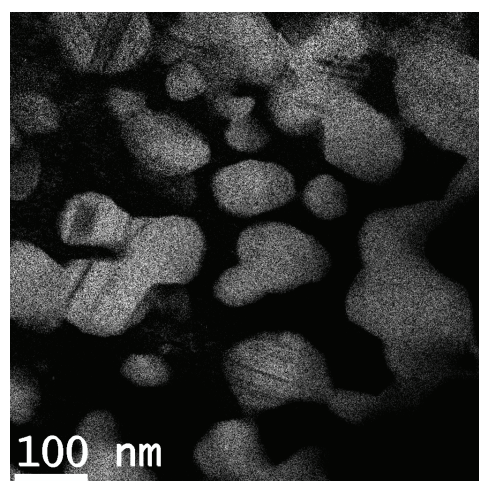
(b) Bor.



(c) Stickstoff.



(d) Silicium.



(e) Kohlenstoff.

Abbildung 4.5: Mikrostruktur und Bestimmung der Elementverteilung mit energiegefilterten TEM-Aufnahmen an der Probe C1400-1800.

4.3 Eigenschaften der SPS-Proben

Die Zunahme der Kristallinität mit steigender SPS-Temperatur führt zu einem Anstieg der Dichte (Abb. 4.6). Dabei zeigen die Kurven für die Ausgangspulver C900 und C1400 einen ähnlichen Verlauf. TADB-abgeleitete SiBNC-Keramik besitzt eine Dichte von $1,87 \text{ g/cm}^3$. Bereits bei einer Sintertemperatur von $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt die Dichte bei $1,95 \text{ g/cm}^3$. Für eine Temperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt sie auf $2,35 \text{ g/cm}^3$ für C900-1600, beziehungsweise $2,44 \text{ g/cm}^3$ für C1400-1600, zu. Bis $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Dichte weiter auf $2,50 \text{ g/cm}^3$ (C900-1800) und $2,55 \text{ g/cm}^3$ (C1400-1800). Diese Werte ergeben sich aus der durchschnittlichen Dichte der beteiligten Phasen SiC ($3,2 \text{ g/cm}^3$) [86] und turbostratischem BN ($2,2 \text{ g/cm}^3$) [114] sowie aus der geschlossenen Porosität der Proben.

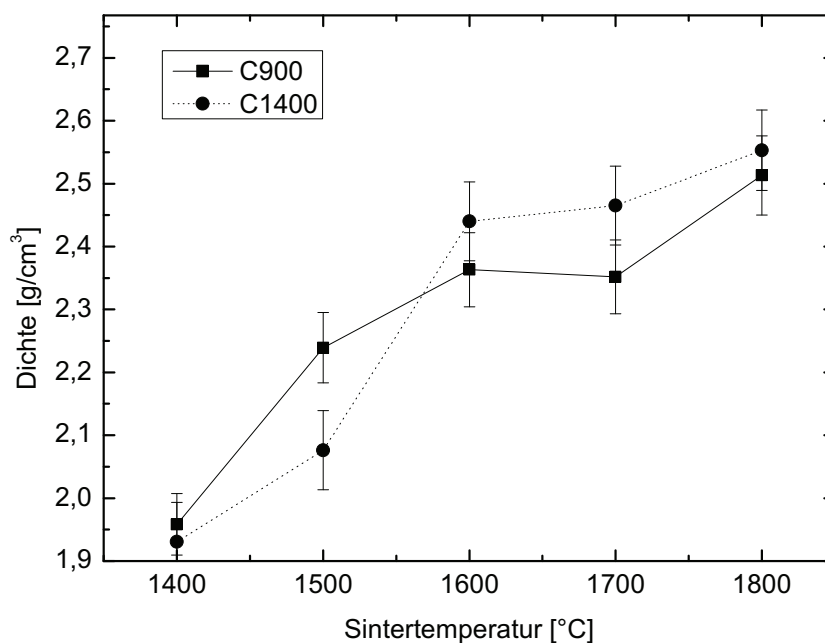


Abbildung 4.6: Dichte der SPS-Proben mit steigender Sintertemperatur.

Mit Vickers-Eindrücken wird die Härte der Proben bestimmt. Dies liefert Aufschluss über den Zusammenhalt zwischen den einzelnen Pulverkörnern. Die Härte nimmt in Abhängigkeit mit der SPS-Temperatur zu und erreicht bei $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ Werte von $3,3 \text{ GPa}$ für C900 und $3,0 \text{ GPa}$ für C1400. Somit liegen diese Probe in einer vergleichbaren Größenordnung wie das ähnliche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -System [106]. Der Verformungsmechanismus basiert auf einem Nachgeben der weichen BN-Matrix sowie einem Kollabieren der Restporosität.

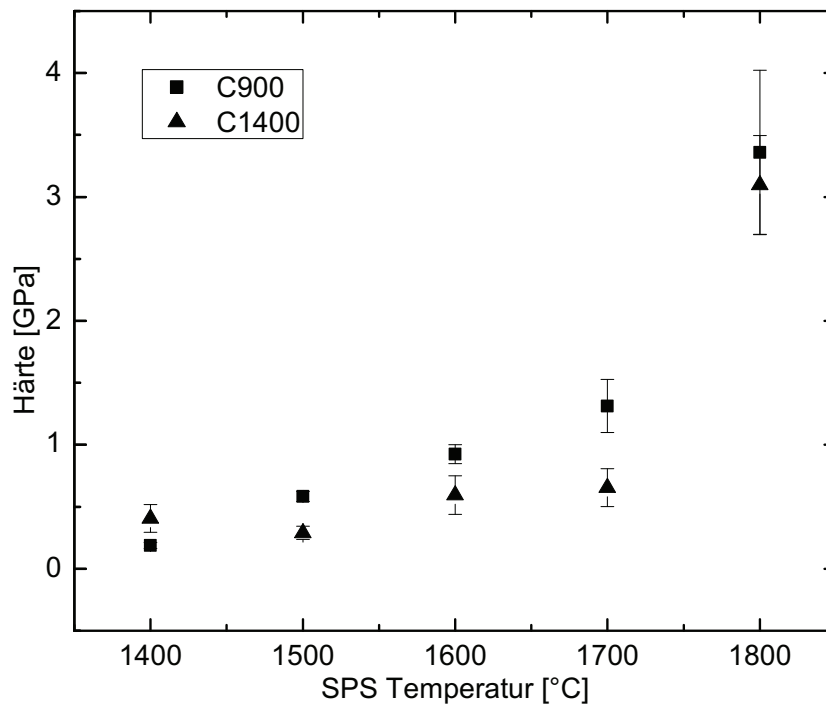


Abbildung 4.7: Vickershärte der SPS-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

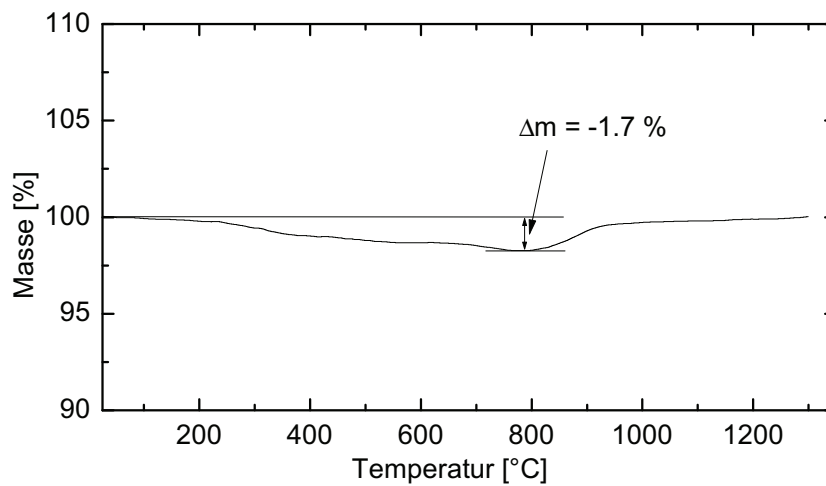


Abbildung 4.8: TGA von C1400-1800 bis 1300 °C in Sauerstoffatmosphäre (Heizrate 10 °C/min).

Anhand der Probe C1400-1800 wurde die Oxidationsstabilität in thermogravimetrischer Analyse bis 1300 °C im Sauerstoffstrom untersucht. Bis 800 °C zeigt die Probe einen Masseverlust von 1,7%. Dieser Masseverlust entsteht durch die Oxidation anhaftender Graphitfolie, mit der die Pressform für den SPS-Prozess ausgekleidet wird. Bei der anschließenden Massenzunahme wird SiC zu SiO₂ oxidiert. Es bildet sich eine passivierende Schicht, die eine weitere Oxidation verhindert.

4.4 Schlussfolgerung

Im SPS-Prozess können kompakte Proben aus SiBNC-Pulver erhalten werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die ursprünglich amorphe Struktur des Materials verloren geht und sich ein feinkörniges Verbundgefüge bildet. Diese Beobachtung belegt wiederum die Notwendigkeit einer Formgebung im polymeren Zustand, wie sie im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzt wird. Hat sich das amorphe Netzwerk bereits gebildet, kann es nur unter Zersetzung zu kompakten Proben verdichtet werden. Auch nach der Zersetzung zeigt sich ein interessantes Gefüge und Eigenschaftsprofil. Die vieldiskutierten Vorteile von homogenem SiBNC sind jedoch nicht mehr vorhanden.

Andererseits lassen die Untersuchungen der Gefügestruktur einige Rückschlüsse auf die Zersetzung dieser Materialklasse zu, die in diesem Kapitel beschrieben wurden. Vergleichbare Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der thermisch zersetzten Keramiken in den folgenden Kapiteln weisen auf eine ähnliche SiC/BN-Mikrostruktur hin.

5 SiBNC-Fasern aus den Vorstufen MADB, TADB und DMTA

5.1 Einführung und Zielstellung

Das fortgeschrittenste potentielle Anwendungsgebiet der SiBNC-Keramik ist die Herstellung keramischer Fasern als Verstärkungsmaterial in Verbundwerkstoffen. Die präkeramischen Polymere eignen sich aufgrund der einstellbaren Viskosität zum Verspinnen von Grünfasern. Für diesen Prozess kann entweder eine Polymerlösung oder das viskose Polymer allein verwendet werden, was die Oberflächengüte der Fasern verbessert. Die Polymerschmelzen werden bei 130 °C bis 150 °C versponnen. Um Faserdurchmesser über 15 μm zu erhalten, muss die Viskosität der eingesetzten Flüssigkeit bei der Scherbeanspruchung von 400-1000 Pas im geeigneten Bereich von 80-260 Pas liegen. Noch dünnere Fasern werden mit kleineren Düsen und Scherbeanspruchungen bis 3200 Pas erreicht [5]. Auf diesem Weg können Multifilamente bis 300 Fasern gesponnen werden. Vor der Pyrolyse müssen die Fasern chemisch gehärtet werden, damit sie nicht wieder erweichen und verkleben. Hierzu werden sie mit Trichlorsilan oder Ammoniak behandelt. Anschließend werden sie kontinuierlich durch den Pyrolyseofen gezogen, dessen maximale Temperatur bei 1600 °C liegt.

Die untersuchten Faserproben wurden mit diesem Verfahren am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (Fraunhofer-ISC, Neunerplatz 2, 97082 Würzburg) hergestellt. Es sollten die Fasereigenschaften von drei verschiedenen Ausgangspolymeren verglichen werden, die aus den Monomeren TADB, MADB und DMTA mit Methylamin synthetisiert wurden (Abb. 5.1).

Die resultierenden keramischen Fasern werden hier vereinfacht als TADB-, MADB- und DMTA-Fasern bezeichnet. Die TADB-Fasern stammen aus der Gemeinschaftsproduktion vom Fraunhofer-ISC und der Bayer AG (ZF-MFA, 51368 Leverkusen) [6]. Die Vorstufe MADB und dessen polymeres Aminolyseprodukt wurde in der Technikanlage des Fraunhofer-ISC produziert. DMTA wurde vom Institut für chemische

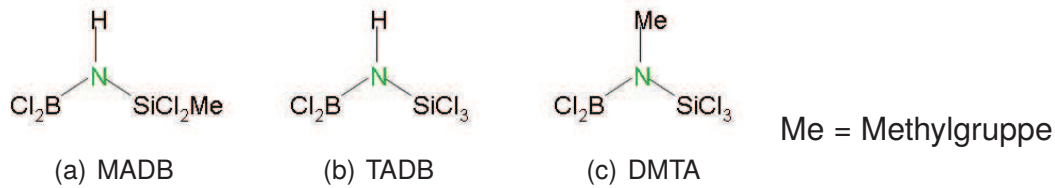


Abbildung 5.1: Einkomponentenvorläufer der Polymere für das Verspinnen der Fasern.

Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart (Böblinger Str. 78, 70199 Stuttgart) bereitgestellt und im Rührkesselreaktor (siehe Abschnitt 2.1.4) aminolysiert. Polymere aus TADB und MADB wurden als Multifilamente in einem Technikumsspinnsticht versponnen, während die Fasern aus dem DMTA-Polymer mit einer Laborspinnanlage in der Glovebox gezogen wurden. Die Fasern wurden nach Kriechversuchen im BSR-Test (*Bend stress relaxation test*) [115] am Fraunhofer-ISC für die hier vorgestellten Mikrostrukturanalysen zur Verfügung gestellt. Das Ziel dieser Untersuchungen war, in Abhängigkeit von verschiedenen Ausgangspolymeren den amorphen Zustand zu überprüfen sowie mögliche Clusterbildung oder Porosität aufzudecken.

5.2 Vergleich der Polymere und Keramiken

Die verwendeten Polymere wurden bis 250 °C getempert, um die Viskosität bei der Spinn temperatur auf den geeigneten Bereich einzustellen. In der anschließenden Pyrolyse zersetzen sie sich unter Masseverlust in die Keramik. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) der Polymere zeigt das Zersetzungsverhalten und die keramische Ausbeute während der Temperaturbehandlung (Abb. 5.2).

Die drei untersuchten Polymere zersetzen sich nahezu gleichartig. Die Abweichungen werden von dem leicht unterschiedlichen Temperaturprogramm der Vernetzung verursacht, mit dem die Viskosität zum Faserspinnen eingestellt wird. Möglicherweise hat auch die Korngröße des polymeren Pulvers einen Einfluss auf den Gasaustrag. Der Massenverlust beginnt bei 200 °C bis 300 °C. Bei 650 °C bis 700 °C ist die Zersetzung mit einem Verlust von 33-37% weitgehend abgeschlossen. Die Polymere aus DMTA und TADB zeigen noch bis 1200 °C in einem zweiten Schritt eine geringe Massenabnahme von 4-5%. Die Masse des MADB-Polymers ist ab einer Pyrolyse-temperatur von 800 °C stabil. Die keramische Ausbeute beträgt für MADB-Polymer 62%, für TADB-Polymer 63% und für DMTA-Polymer 60%.

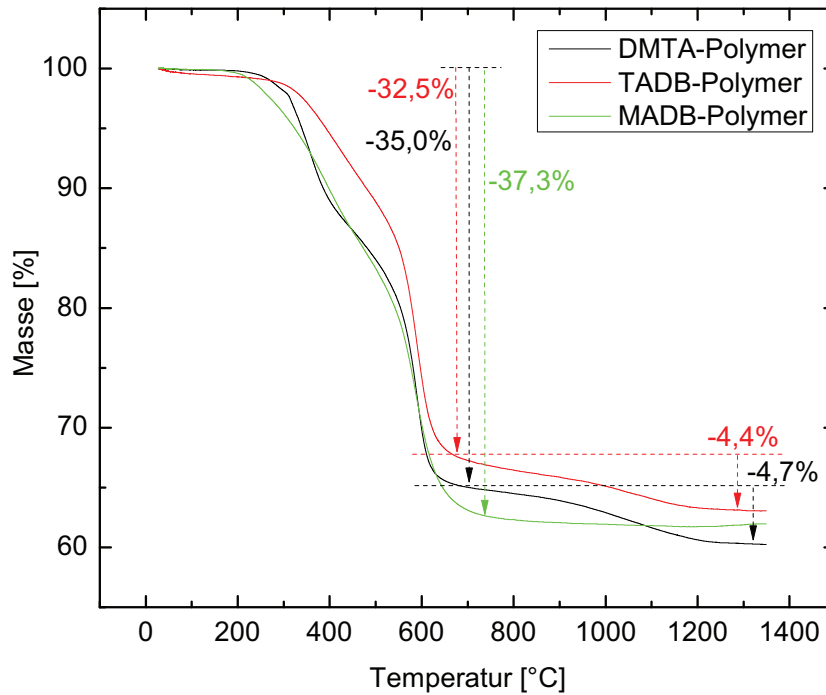


Abbildung 5.2: TGA der Polyborosilazane aus MADB, TADB und DMTA (10 °C/min, Argon).

Der Einfluß verschiedener Pyrolysetemperaturen auf das makroskopische Erscheinungsbild des TADB-Polymer ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Nach der Aminolyse liegt ein flüssiges, farbloses Polymer vor. Bei einer Behandlung mit einer Temperatur von 300 °C erstarrt das Polymer durch weitere Vernetzung durch Polykondensation von Methylamin zu einem unschmelzbaren Granulat. Durch die beginnende Zersetzung des polymeren Grundgerüsts färbt sich das Polymer bei 500 °C bernsteinfarben. Bei 900 °C ist der Masseverlust weitgehend abgeschlossen, das Material zeigt bereits die schwarze Farbe der Keramik.

Ausgehend von den verschiedenen Monomeren bilden die Polymere nach der Pyro-

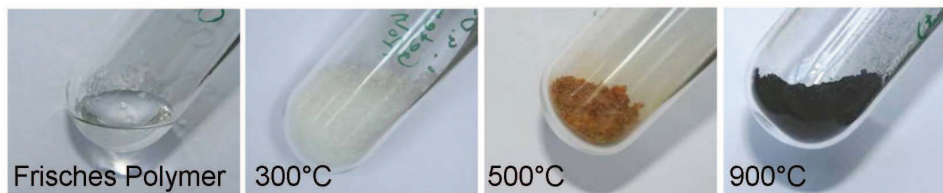


Abbildung 5.3: Erscheinungsbild des präkeramischen Polymers aus TADB nach verschiedenen Pyrolysetemperaturen.

lyse keramische Systeme mit den Zusammensetzungen, die in Tabelle 5.1 wiedergegeben sind. Bei allen drei Keramiken ist das Si/B-Verhältnis 1:1, wie es bereits in den monomeren Ausgangsverbindungen vorgegeben wird. Während der Pyrolyse wird also weder Silicium noch Bor ausgetragen. Abhängig von der eingesetzten Vorstufe variiert der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt des entstandenen Materials leicht. Die TADB-abgeleitete Keramik zeigt den geringsten Kohlenstoffgehalt, da dessen Polymer den geringsten Anteil an Methylgruppen aufweist. Die Substitution eines Halogens durch Methyl an der Silylgruppe in MADB erhöht den Kohlenstoffgehalt des Polymers und auch den der Keramik. Einen ebenso hohen Kohlenstoffgehalt weist die DMTA-abgeleitete Keramik auf, hier sind die zentralen Stickstoffatome der Silazanmonomere mit Methylgruppen funktionalisiert.

Die thermische Stabilität der Keramiken wird mit thermogravimetrischer Analyse bis 1900 °C untersucht (Abb. 5.4). Diese Temperatur reicht nicht aus, um eine vollständige Zersetzung zu erreichen. Die Grenze der Heizrampe ist durch den Messaufbau gegeben. Da die Messkurve keinen stabilen Wert erreicht und der Zersetzungsbeginn nicht zuverlässig ermittelt werden kann, wird eine Auswahl von Messpunkten in Tabelle 5.2 aufgelistet, um einen Vergleich der verschiedenen keramischen Systeme zu ermöglichen. Anstatt eines Wertes für den Beginn der Degradation wird zunächst die Temperatur angegeben, bei der ein Massenverlust von 2,5% eingetreten ist. Der folgende Temperaturwert, bei dem eine Zersetzung von 5% vorliegt, gibt einen Anhaltspunkt, wie schnell die Reaktion weiter fortschreitet. Schließlich wird der Massenverlust zum Ende der Messung angegeben.

Bis 1600 °C zeigt sich noch keine Massenabnahme. Zwischen 1700 °C und 1800 °C beginnt die Degradation der Materialien. Ein Verlust von 2,5% tritt bei der MADB- und TADB-Keramik zwischen 1778 °C und 1787 °C auf. Die 2,5%-Grenze ist für die DMTA-Keramik mit 1716 °C etwas geringer. Um 1780 °C verliert letztere Keramik bereits 5% an Masse. Die MADB-Keramik hat zum Ende der Messung eine Restmasse von 91,9%, die TADB-Keramik hat hier einen Wert von 88,5%. Die DMTA-Keramik hat

Tabelle 5.1: Anteil der Elemente in gew.%, Zusammensetzung und Dichte der Keramiken.

	Si	B	N	C	O	Zusammensetzung	Dichte
MADB	31,20	12,42	35,96	17,98	0,95	SiBN _{2,3} C _{1,4}	1,85 g/cm ³
TADB	32,17	12,80	38,51	15,09	0,03	SiBN _{2,5} C _{1,2}	1,87 g/cm ³
DMTA	30,74	11,93	36,64	18,89	0,81	SiBN _{2,4} C _{1,4}	1,82 g/cm ³

den größten Massenverlust, die Masse nimmt auf 87,9% ab. Einen wichtigen Einfluss auf die thermische Zersetzung hat die Korngröße des gemessenen Pulvers. Da die Kinetik des Gasaustrags durch die Teilchengröße limitiert ist, zersetzen sich größere Partikel langsamer als fein gemörserte. Eine langsamere Zersetzung führt wiederum zu einer scheinbar geringeren Massenabnahme, da das Signal zu etwas höheren Temperaturen und somit aus dem gemessenen Temperaturbereich verschoben wird. Das Rohmaterial wird daher vor der Messung gemörsert, die Korngröße variiert dementsprechend in engen Grenzen. Auf diesem Weg wird eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht.

Tabelle 5.2: Vergleich des Massenverlustes der Keramiken, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min, Helium).

Vorstufe	Massenverlust von 2,5% bei [°C]	Massenverlust von 5% bei [°C]	Massenverlust bei T_{max} [gew.%]
MADB	1786	1843	8,1
TADB	1778	1828	11,5
DMTA	1716	1784	12,1

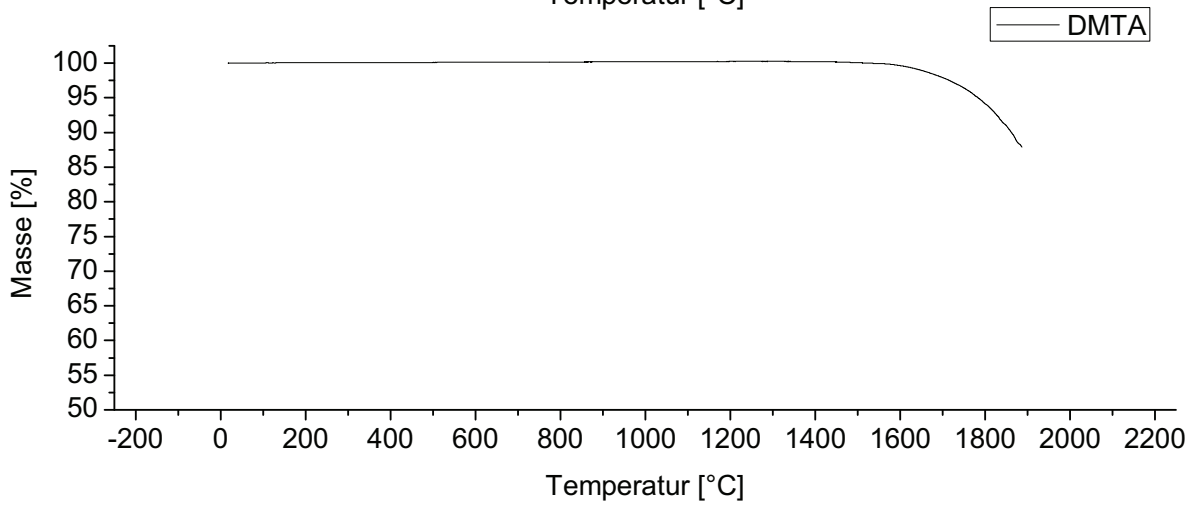
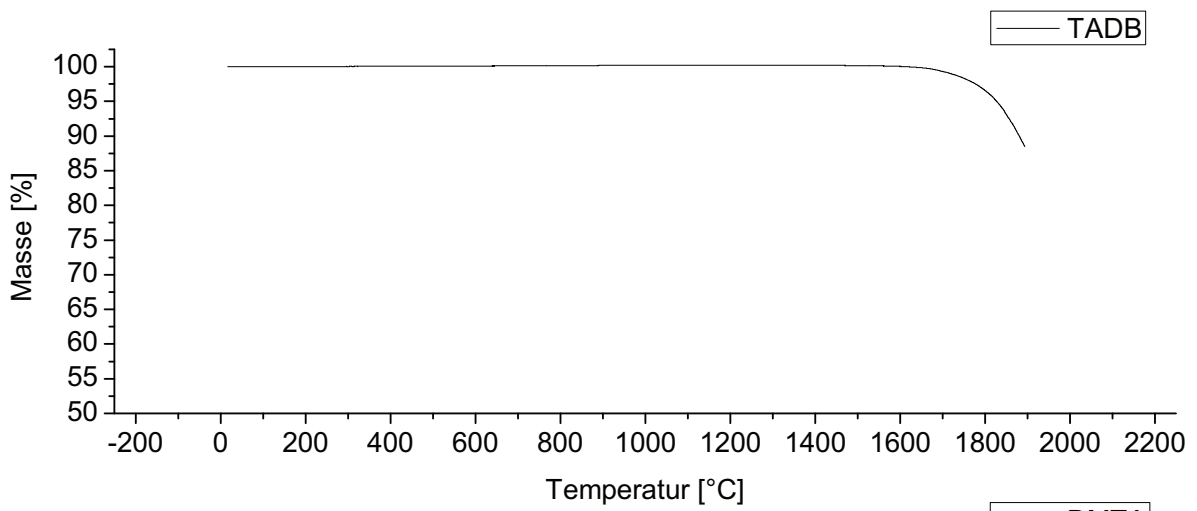
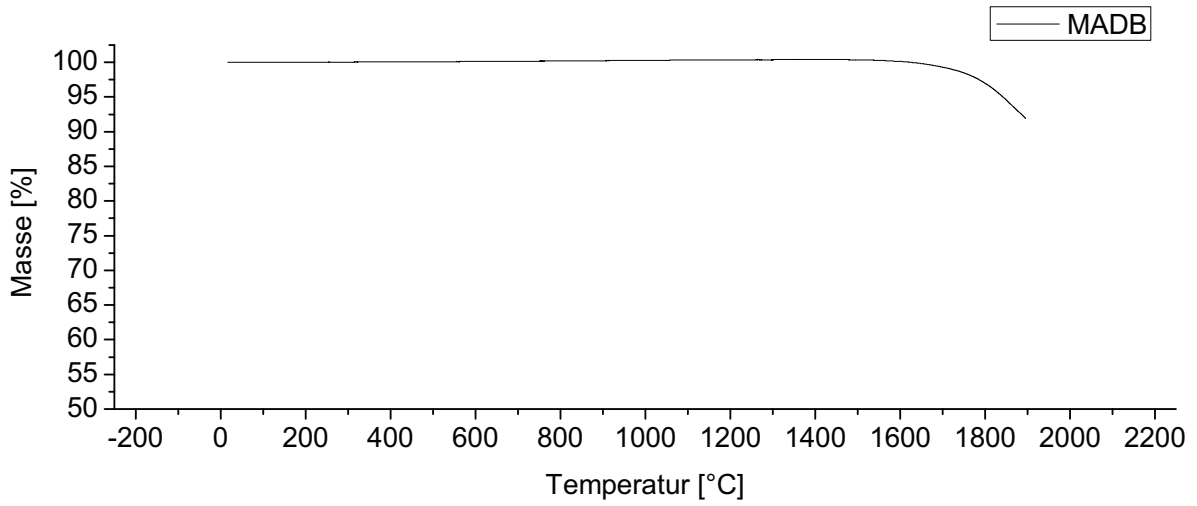


Abbildung 5.4: TGA der SiBNC-Keramiken aus MADB, TADB und DMTA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

Die Keramiken wurden in Röntgendiffraktometrie auf den Gehalt an kristallinen Phasen untersucht (Abb. 5.5-5.7). Nach der Keramisierung bis 1400 °C mit 180 min Haltezeit liegen auf dem amorphen Untergrund der Pulveraufnahmen keine Reflexe vor, es bestätigt sich die ungeordnete Struktur der Si-B-N-C-Netzwerke. Der Beginn der Kristallisation wird in der Hochtemperatur-TGA durch 180-minütige Auslagerungsversuche ermittelt. Im Vergleich zu den literaturbeschriebenen Auslagerungen in Rohröfen wird hier direkt an der Probe mit einem Thermoelement die einwirkende Temperatur bestimmt. Die Abweichung von der programmierten Temperatur ist in Abschnitt 2.5.2 beschrieben. Bei einer Temperaturbehandlung von 1565 °C ist an den Keramiken aus den Vorstufen MADB, TADB und DMTA noch keine Kristallisation zu erkennen. Wird die Temperatur auf 1660 °C erhöht, kristallisiert in allen drei Systemen kubisches SiC aus. Dies entsteht durch die Abspaltung von Stickstoff, der an Silicium gebunden war, analog der Zersetzung von Si_3N_4 . Silicium reagiert im Anschluss mit dem vorliegenden Kohlenstoff. Nach der TGA bis 1900 °C (ohne anschließende Haltezeit) kristallisiert fehlgeordnetes Siliciumcarbid in den drei keramischen Systemen aufgrund einer schnelleren Zersetzung. Bei DMTA wird auch ein Signal von turbostratischem Bornitrid beobachtet [111].

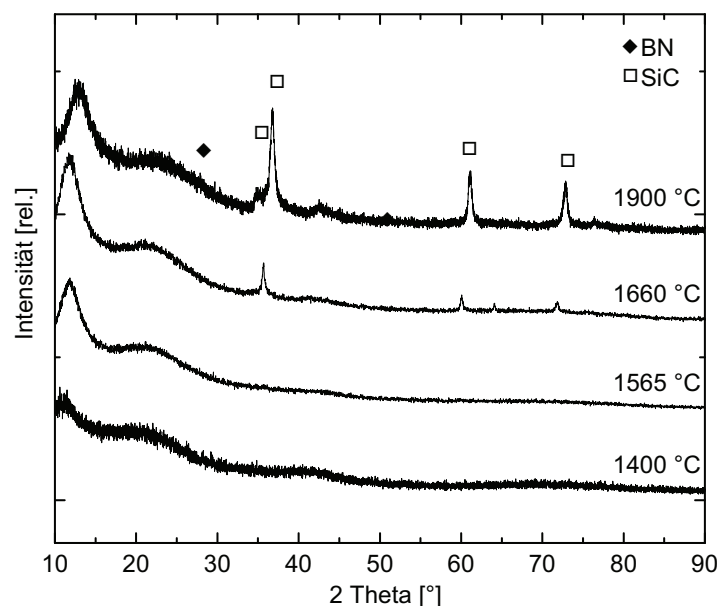


Abbildung 5.5: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus MADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

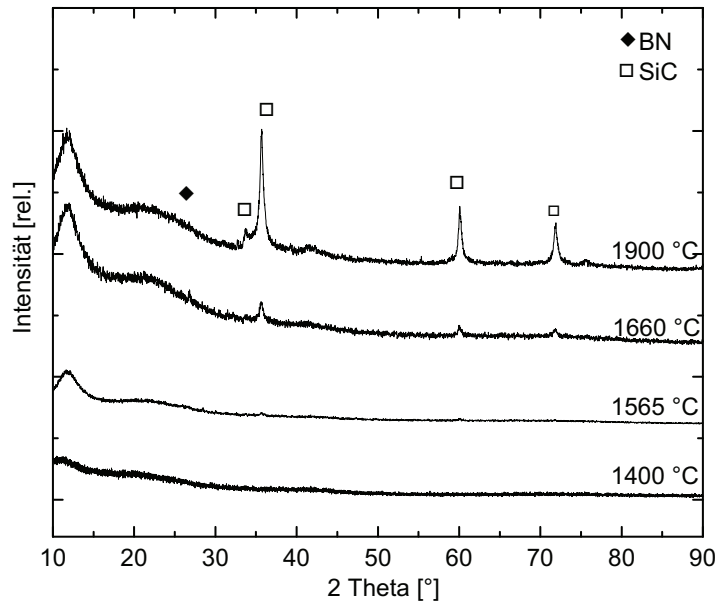


Abbildung 5.6: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus TADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

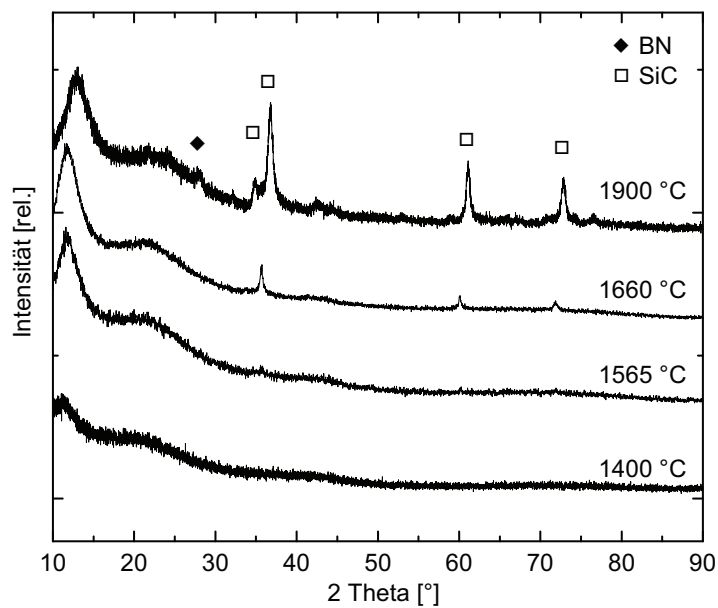


Abbildung 5.7: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus DMTA nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

Die Grenzen der Langzeitstabilität der amorphen Netzwerke wird durch zehnstündige Auslagerungsversuche bei 1560 °C in der Hochtemperatur-TGA unter Helium-Atmosphäre dargestellt¹ (Abb. 5.8-5.10). Während dieser Haltezeit wird bei den drei untersuchten Keramiken ein Masseverlust beobachtet, bei MADB 1,3 gew.%, bei TADB 4,6 gew.% und bei DMTA 3,5 gew.%. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind die Reflexe für β -SiC zu erkennen. Die Intensität der Reflexe korreliert mit dem Masseverlust. MADB-Keramik zeigt nur sehr geringe SiC-Intensitäten, bei der TADB- und der DMTA-Keramik sind diese Reflexe wesentlich deutlicher ausgeprägt. Das Verhalten während der Auslagerungsversuche stimmt mit den Beobachtungen in der TGA bis 1900 °C überein. Auch dort zeigt die MADB-Keramik den geringsten Verlust.

Die amorphen SiBNC-Fasern können mit einer hohen Oberflächenqualität und konstantem Durchmesser gefertigt werden. Die geringe Rauigkeit wird durch die Optimierung der Parameter des Faserziehens erreicht. In Abbildung 5.11 ist zur Verdeutlichung ein keramisches Faserbündel in rasterelektronenmikroskopischer Vergrößerung dargestellt.

¹Weitere Auslagerungsversuche unterhalb der Kristallisationstemperatur werden in Abschnitt 7.5 dargestellt.

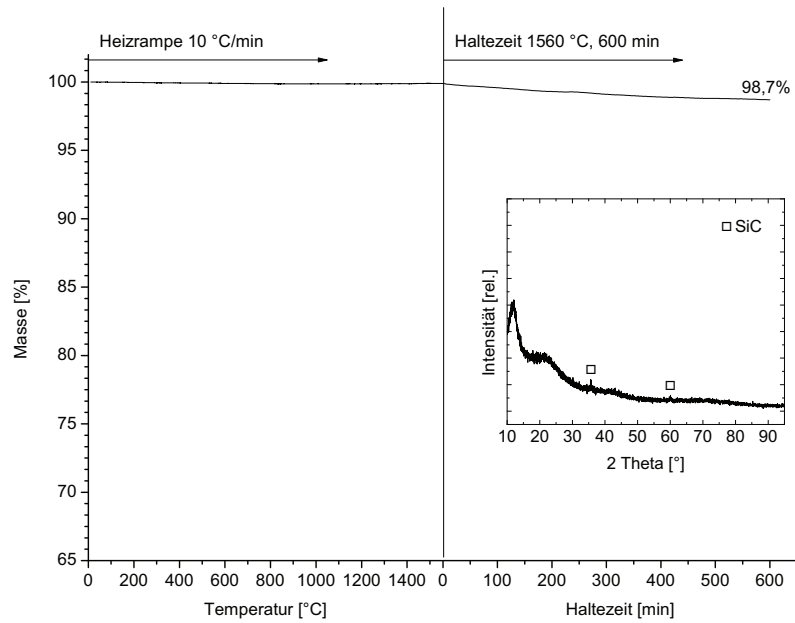


Abbildung 5.8: TGA der MADB-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.

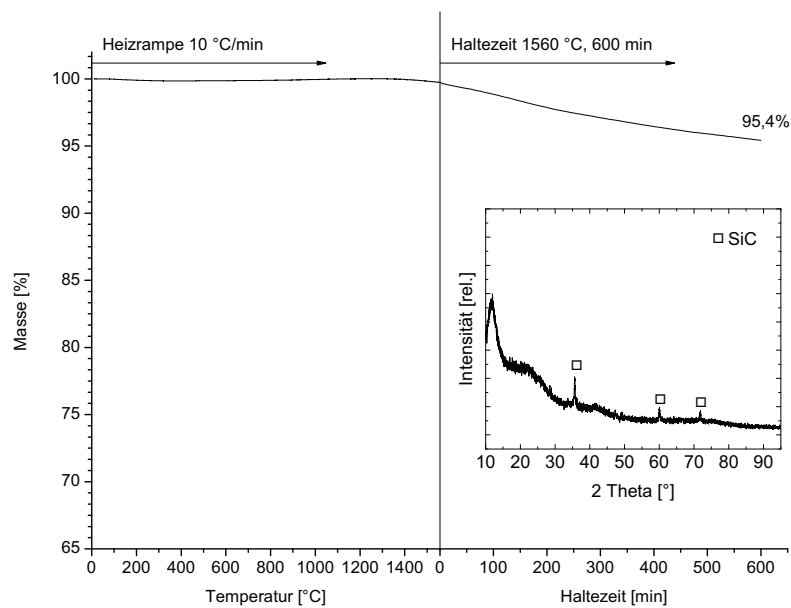


Abbildung 5.9: TGA der TADB-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.

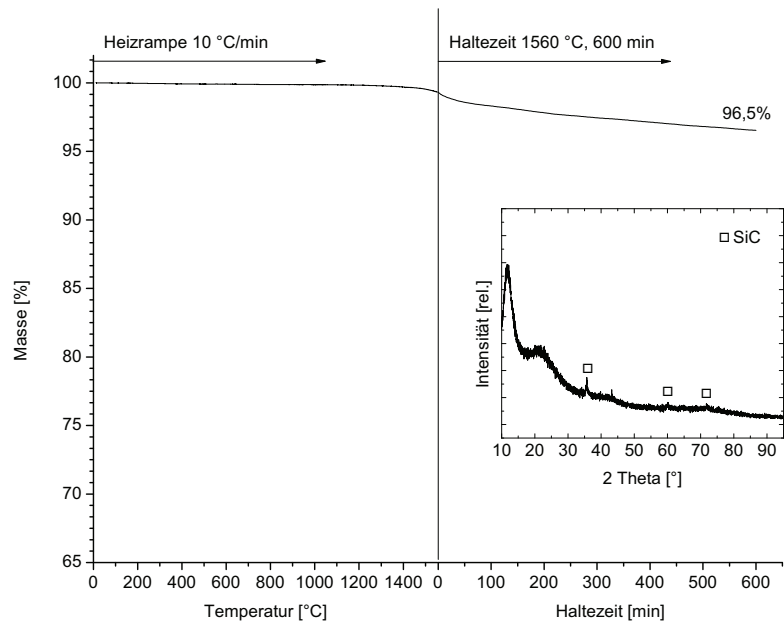


Abbildung 5.10: TGA der DMTA-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.

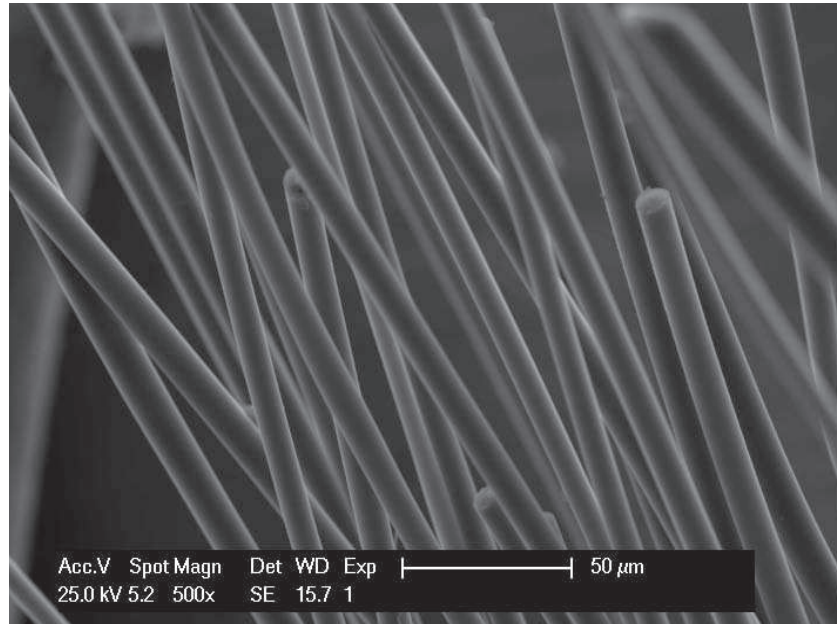


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme eines MADB-abgeleiteten Keramikfaserbündels.

5.3 Focused Ion Beam Präparation (FIB) der SiBNC-Fasern

Das Prinzip des FIB-Verfahrens ähnelt dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Statt des Elektronenstrahls wird ein Ionenstrahl über die Proben gerastert. Die Interaktion des Strahls mit der Oberfläche führt zur Entstehung von Sekundärelektronen, die analog zum REM zur Bildgebung mit hoher Ortsauflösung verwendet werden. Der Ionenstrahl löst aber auch Sputterprozesse aus, die zum Materialabtrag verwendet werden können. In Verbindung mit einem Gasinjektionssystem können Ionenstrahl-aktivierte Abscheidungen (C, W, Pt, SiO₂) aufgebracht werden. Meist beinhaltet der FIB-Aufbau auch eine Elektronenstrahlquelle als *Dual Beam*, so dass die Probe parallel mit REM untersucht werden kann [116].

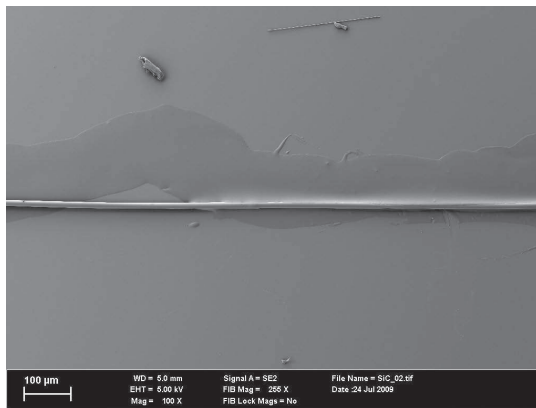
Als Ionenquelle wird in der Regel Gallium verwendet, da es sowohl einen niedrigen Schmelzpunkt (30°C) als auch einen niedrigen Dampfdruck besitzt. Es wird flüssig aus dem Reservoir in eine Wolfram-Kanüle mit etwa 10 µm Durchmesser geleitet. An der Spitze wird ein elektrisches Feld in der Größenordnung von 10¹⁰ V/m angelegt. In diesem Feld bildet sich aus dem Galliumtropfen ein Taylorkegel an dessen Spitze der Radius etwa 5 nm beträgt. Diese feine Spitze ermöglicht einen feinen Strahldurchmesser, der eine Voraussetzung für die hohe Ortsauflösung ist. Über elektrostatische Linsen wird der Strahl fokussiert. Die Auflösung liegt im Bereich von 10 nm [116].

Ein Teil der Galliumionen wird in die Probe implantiert. Das Gallium führt zu einer leitfähigen Schicht, wodurch auch elektrisch isolierende Proben ohne vorherige Beschichtung mit FIB untersucht werden können. Ein weiterer Vorteil von FIB-Mikroskopie ist der starke *Channeling contrast*. Die Ionen dringen in passend orientierte Kristallschichten weit ein, werden jedoch von anderen Kristallschichten früh rückgestreut. Daraus resultiert ein Orientierungskontrast der Kristallite, der sich insbesondere zur Untersuchung von Metallgefügen eignet. Soll die Galliumimplantation niedrig gehalten werden, kann die Probe im Glanzwinkel bestrahlt werden [116].

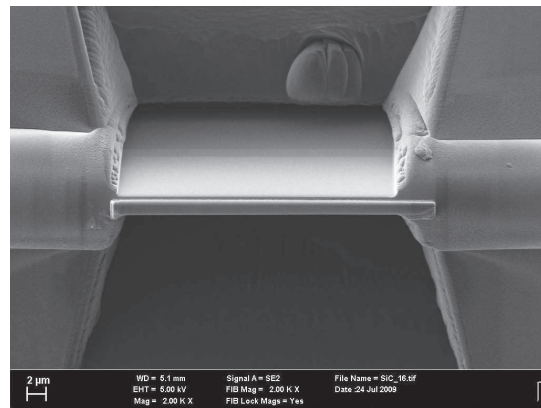
Die Möglichkeit des Abtrags und der Abscheidung von Material im Submikrometerbereich wird zur Mikrobearbeitung genutzt. Mit der hochaufgelösten Bildgebung während der Bearbeitung eignet sich FIB zur Präparation ausgewählter Bereiche von TEM-Proben [117]. Da die Sputterrate des Ionenstrahls gering ist, wurde eine Methode vorgestellt, in der das Material stufenweise abgetragen wird. So wird das abzutragende Volumen verringert, dennoch kann das gesputterte Material entfernt werden, ohne sich wieder abzuscheiden [118]. Mit diesem Verfahren wurden bereits

erfolgreich polykristalline SiC-Fasern für TEM-Messungen präpariert [119].

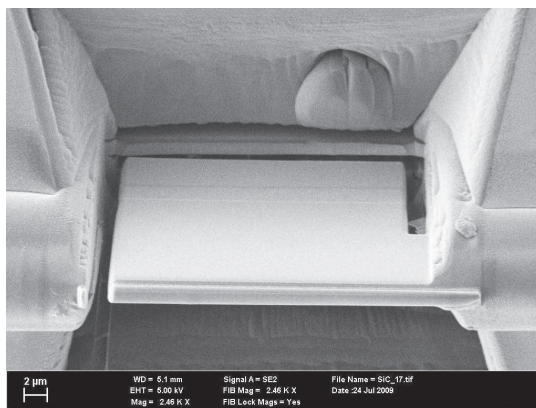
Die hier untersuchten Fasern werden mit dem Epoxidharz M-Bond 610 (Fa. Allied, Rancho Dominguez, USA) auf Siliciumwafer geklebt (Abb. 5.12(a)). Die Probe wird dann mit Gold bedampft, um eine elektrisch leitfähige Oberfläche zu schaffen. Im FIB wurde zunächst ein Platinriegel auf die Faser aufgetragen. Diese Schicht hat eine geringere Abtragsrate. Sie wirkt als Maske, durch die Abweichungen in der Dicke der herausgeschnittenen TEM-Probe verringert werden. Der Wafer wird in dem Bereich neben der Faser stufenweise abgetragen und aus der Faser ein Längsschnitt herausgearbeitet (Abb. 5.12(b)). Dieser Längsschnitt wird herausgeschnitten, wobei ein kurzer Steg die Probe noch fixiert (Abb. 5.12(c)). Eine Nadel wird an der Proben-seite mit Platin befestigt und nun der Steg ebenfalls entfernt (Abb. 5.12(d)). Mit der Nadel wird der Längsschnitt zu einem TEM-Probenträger aus Kupfer transferriert und dort mit Platin befestigt (Abb. 5.12(e)). Die Nadel wird nun wieder gelöst. Für die hochaufgelösten TEM-Untersuchungen sind elektronentransparente Bereiche mit einer Dicke unter 50 nm erforderlich. Der Längsschnitt hat noch eine Dicke von 2 μm und wird deswegen weiter gedünnt. In einem flachen Winkel wird Material abgetragen, bis die gewünschte Dicke erreicht ist. Durch den flachen Winkel wird außerdem die Schicht abgetragen, in die zu einem großen Anteil Gallium implantiert wurde. In Abbildung 5.12(f) ist an dem hellen Bereich die Elektronentransparenz über den Faserquerschnitt erkennbar.



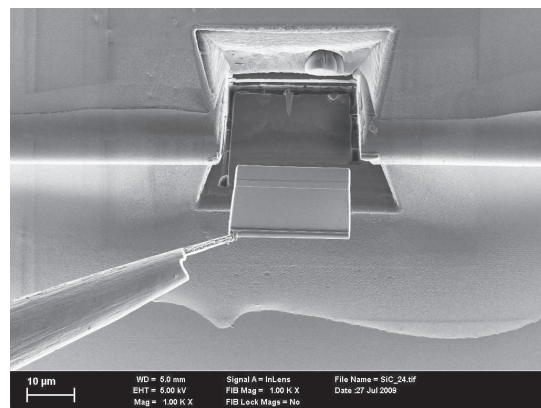
(a) Aufkleben der Faser auf Siliciumwafer.



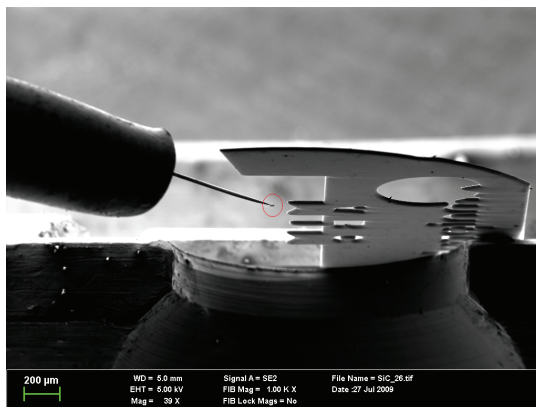
(b) Beidseitiger Materialabtrag an der Faser (Faser horizontal in Bildmitte).



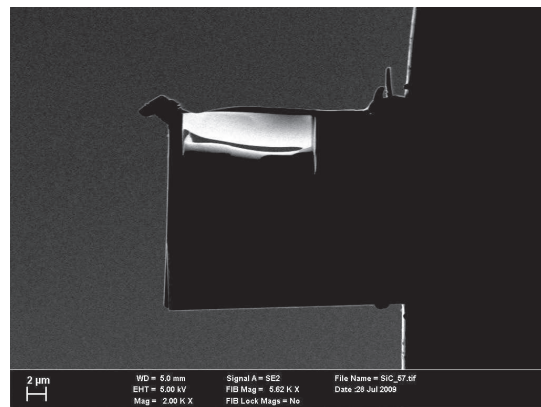
(c) Freischneiden des Längsschnitts.



(d) Befestigen an der Nadel und Entfernen des Stags.



(e) Befestigen des Längsschnitts (roter Kreis) auf dem TEM-Träger.



(f) Dünnen der Probe: Heller Bereich durchstrahlbar.

Abbildung 5.12: Vorbereitung der Faser im FIB für hochauflösende TEM-Untersuchungen.

5.4 Transmissionselektronenmikroskopie an den Faserlängsschnitten

Die zu untersuchenden Fasern wurden bei der Pyrolyse bis 1600 °C für 15 min auf der höchsten Temperatur ausgelagert. Anschließend wurden am Fraunhofer-ISC an diesen Proben BSR-Versuche durchgeführt und die Fasern im FIB-Verfahren für die TEM-Untersuchungen präpariert. In den Abbildungen 5.13 bis 5.15 ist die beobachtete Nanostruktur dargestellt. Die Fasern aus den drei verschiedenen Keramiken, die von MADB, TADB und DMTA abgeleitet wurden, führen zu einem ähnlichen Erscheinungsbild. Es wurden keine kristallinen Bereiche entdeckt, sondern amorphe relativ homogene Gefüge gefunden. Dabei sind die dargestellten Aufnahmen repräsentativ für den gesamten elektronentransparenten Bereich. Eine gewisse Variation in der Helligkeit der Darstellung könnte durch Inhomogenitäten in der Probendicke zustande kommen, oder erste Hinweise auf den Beginn der Entmischung und Clusterbildung unter Beibehaltung des amorphen Zustands geben. Zumindest zeigen die Fasern nach der beschriebenen thermischen Behandlung erhöhte Kriechbeständigkeiten, verglichen zu Fasern nach einer Pyrolyse bei 1400 °C [120]. Dies deutet auf eine Ausheilung und Verdichtung des amorphen Netzwerkes hin.

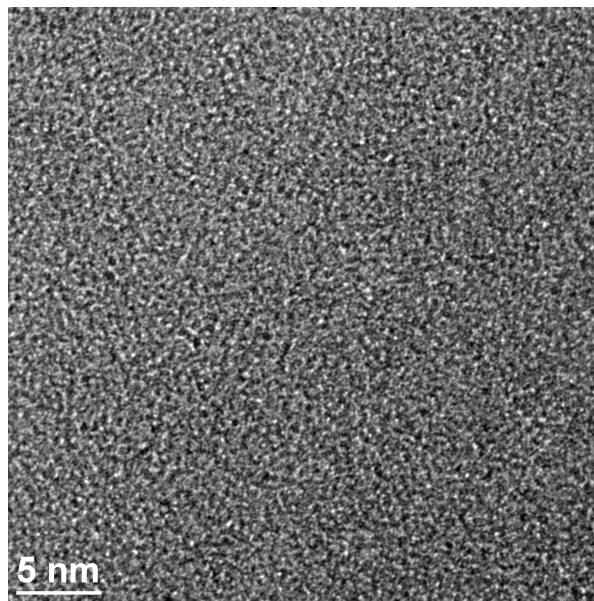


Abbildung 5.13: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus MADB-abgeleitetem Polymer.

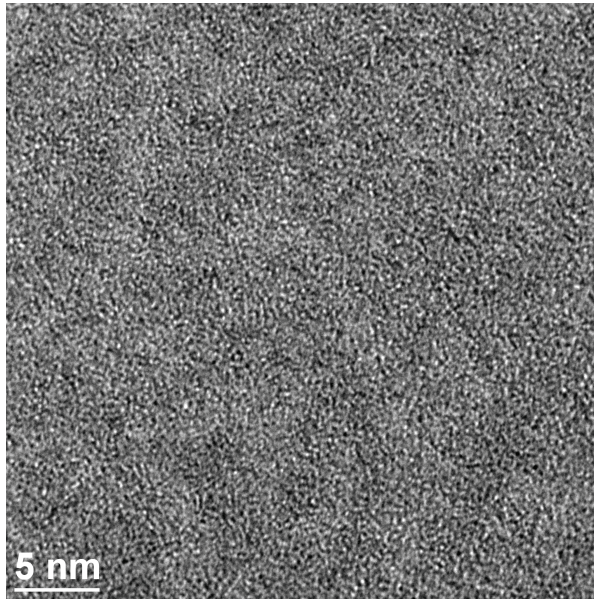


Abbildung 5.14: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus TADB-abgeleitetem Polymer.

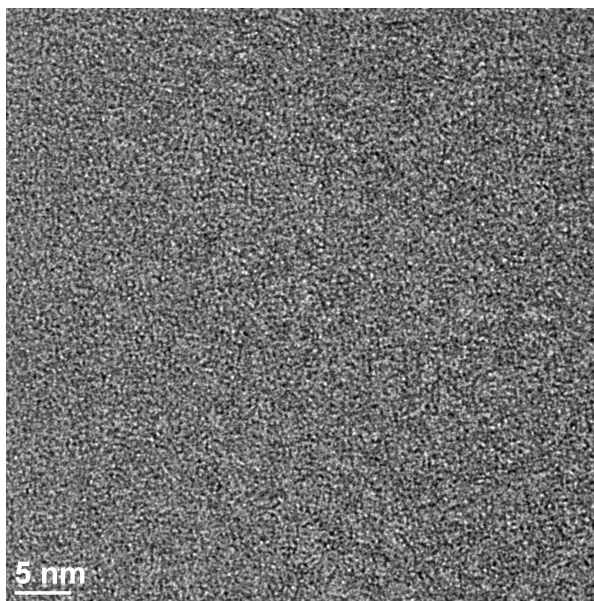


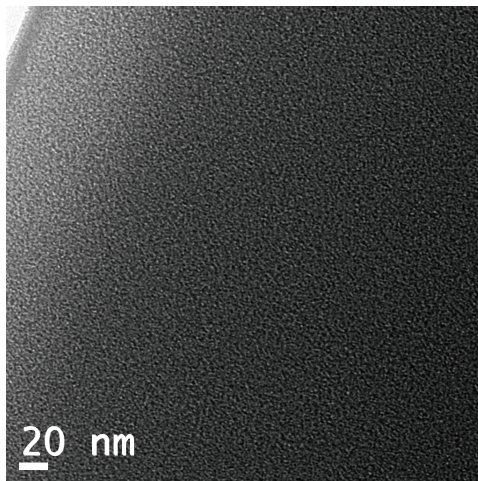
Abbildung 5.15: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus DMTA-abgeleitetem Polymer.

Die potentielle Clusterbildung in den Fasern der drei keramischen Systeme aus den Vorstufen MADB, TADB und DMTA wurde mit energiegefilterten TEM-Aufnahmen genauer untersucht, die Methode wurde bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben (Abb. 5.16-5.18). Die Parameter zur Auswahl der Energiefenster sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. In den Abbildungen 5.16(a), 5.17(a) und 5.18(a) sind die Hellfeldaufnahmen der ausgewählten Faserbereiche dargestellt. Die Aufnahmen wurden an der Kante, die durch die FIB-Präparation entstanden ist, durchgeführt. Der Probenrand ist in den Abbildungen 5.16(a) und 5.17(a) jeweils oben links, in Abbildung 5.18(a) unten rechts zu erkennen.

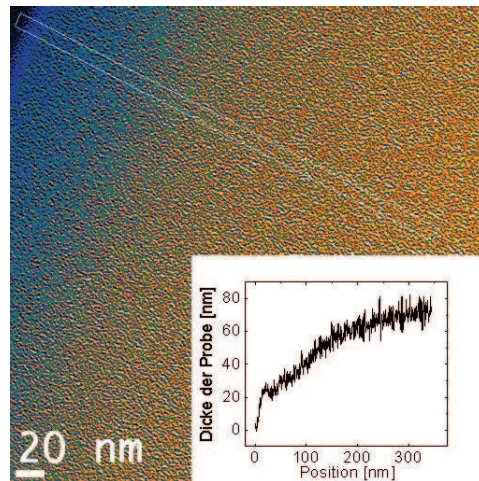
Die orts aufgelöste Probendicke wurde mit der Methode nach Malis et al. ermittelt [121]. Die Darstellungen 5.16(b), 5.17(b) und 5.18(b) enthalten Linescans, an denen der Verlauf der Probendicke vom Rand zum Probeninneren dargestellt ist. In der Nähe des Randes nimmt die Probendicke ab, was in den Abbildungen an den bläulichen Bereichen dargestellt ist. In Abbildung 5.17(b) wird im unmittelbaren Randbereich eine Zunahme der Probendicke beobachtet, was möglicherweise durch ein Aufwölben des Randbereiches verursacht wird. Die Darstellung der Elementverteilung kann am Probenrand aufgrund von Artefakten durch Dickeabweichungen nicht zuverlässig beurteilt werden. Im Probeninneren liegt die Dicke bei etwa 60 nm. In diesen Bereichen zeigt sich die homogene Verteilung der Elemente Bor, Stickstoff, Silicium und Kohlenstoff für alle drei Ausgangspolymere.

Tabelle 5.3: Parameter für die Auswahl der Energiefenster (Werte in eV).

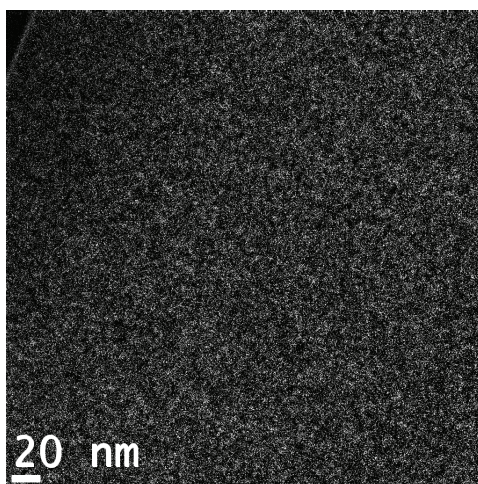
	Edge	Slit width	Pre-edge 1	Pre-edge 2	Post-edge
Si	99	20	88	78	120
B	188	20	156	173	203
N	401	40	341	381	421
C	284	40	224	264	304



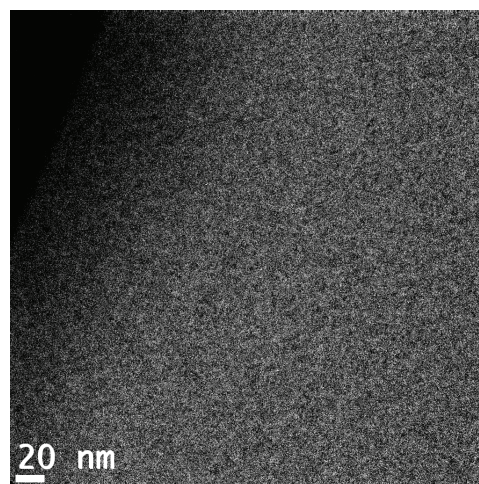
(a) Hellfeldaufnahme.



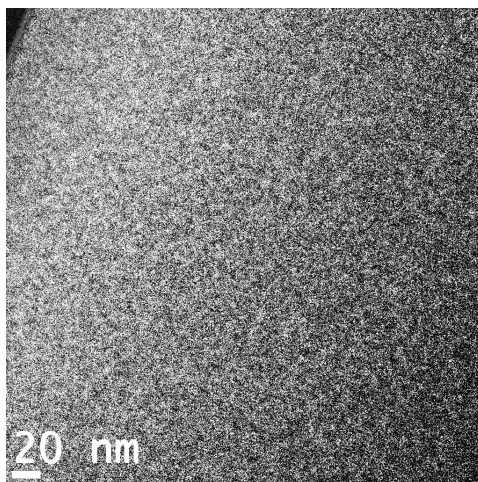
(b) Probendicke.



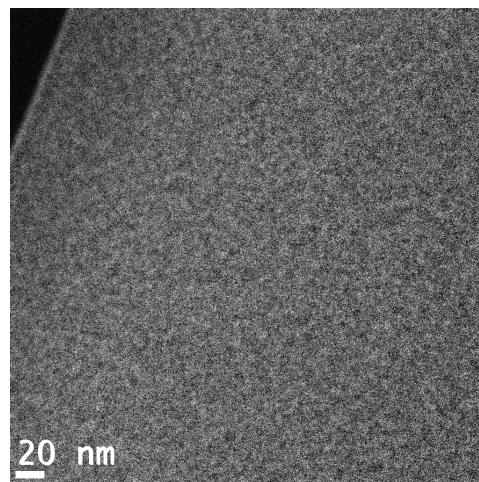
(c) Bor.



(d) Stickstoff.

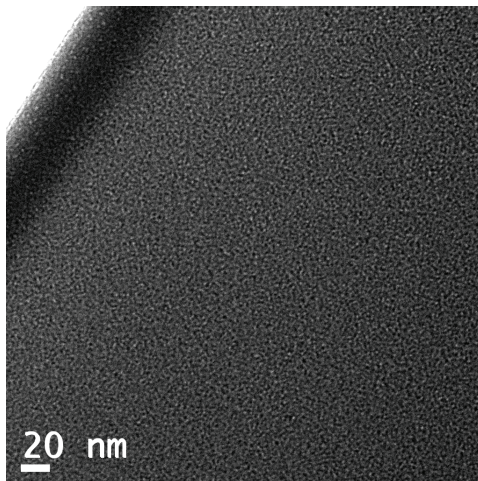


(e) Silicium.

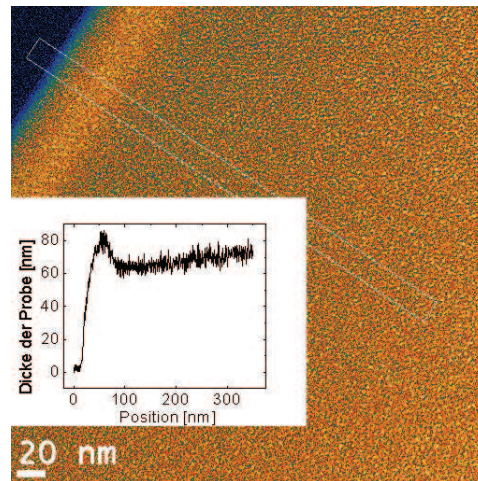


(f) Kohlenstoff.

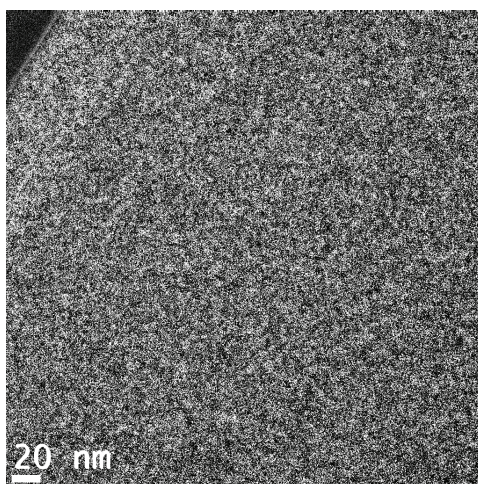
Abbildung 5.16: Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der MADB-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.



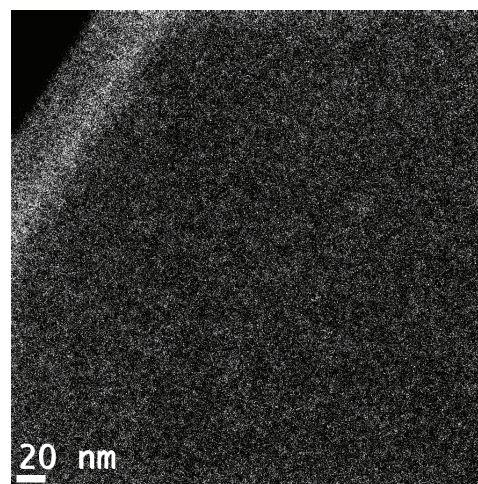
(a) Hellfeldaufnahme.



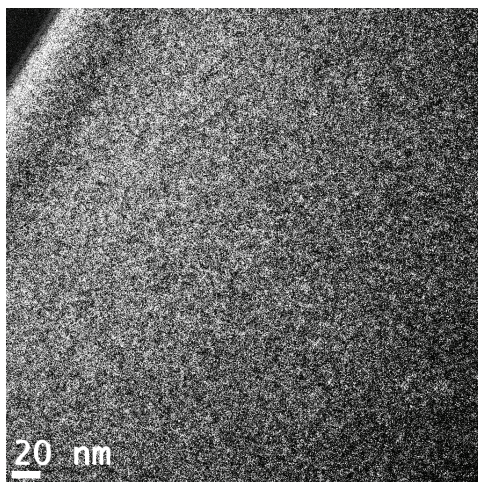
(b) Probendicke.



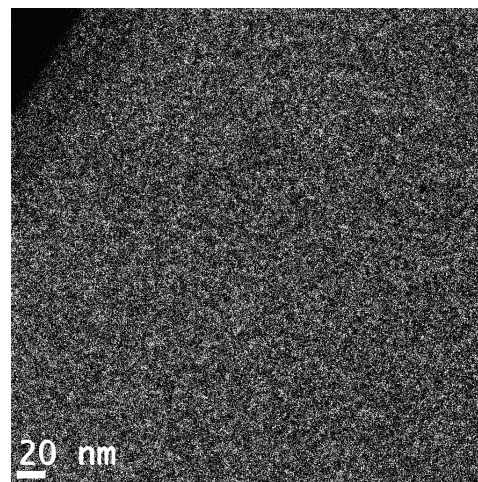
(c) Bor.



(d) Stickstoff.

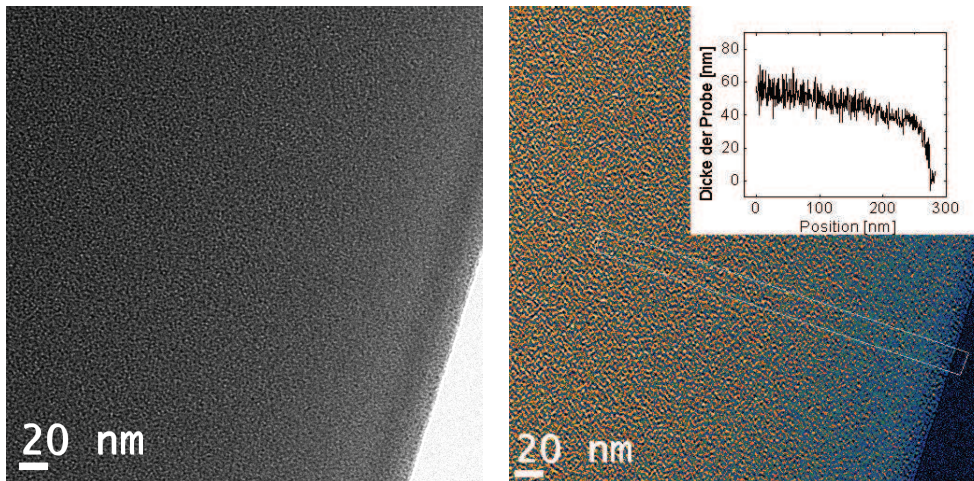


(e) Silicium.



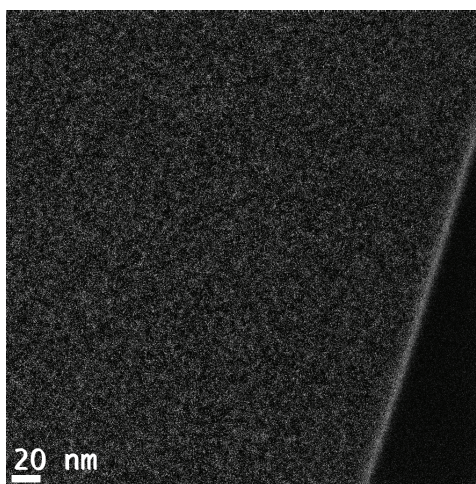
(f) Kohlenstoff.

Abbildung 5.17: Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der TADB-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.

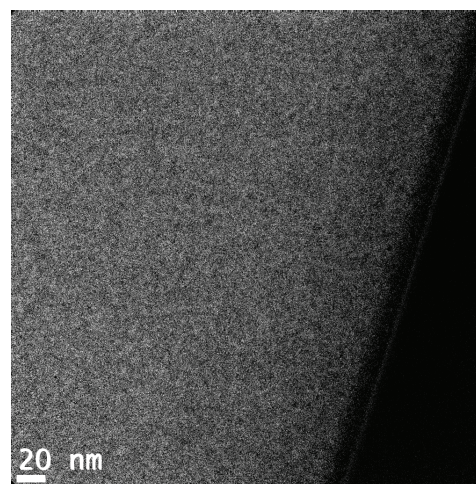


(a) Hellfeldaufnahme.

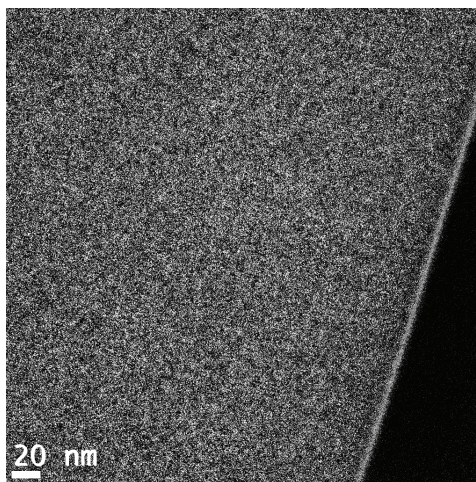
(b) Probendicke.



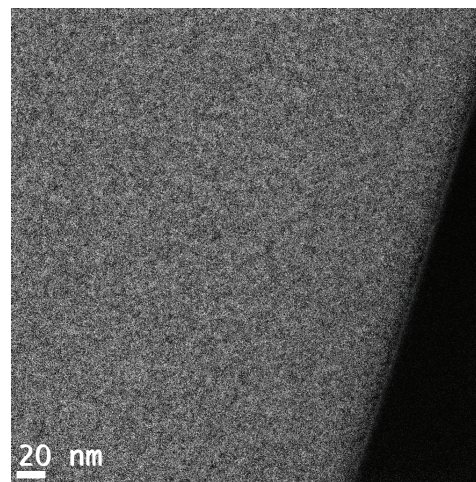
(c) Bor.



(d) Stickstoff.



(e) Silicium.



(f) Kohlenstoff.

Abbildung 5.18: Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der DMTA-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.

5.5 Schlussfolgerungen

Präkermische Polymere sowie keramische Pulver und Fasern aus den Einkomponentenvorstufen MADB, TADB und DMTA wurden unter vergleichbaren Bedingungen auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Zwischen den drei eingesetzten Systemen wurden keine signifikanten Unterschiede in Keramisierung oder im Kristallisationsverhalten gefunden. Die Langzeitauslagerungen zeigen, dass die bisher veröffentlichten Stabilitätsdaten dieser Materialklasse, die nur in kurzen Zeiträumen aufgenommen wurden, nicht für eine dauerhafte Zuverlässigkeit herangezogen werden können. Dreistündige Haltezeit suggeriert eine Stabilität bis 1660 °C, bei 10-stündiger Haltezeit wird jedoch eine vergleichbare Zersetzung bereits bei 1550 °C beobachtet. In Abschnitt 7.5 wird später die Temperaturgrenze der Zersetzung beschrieben, bei der das Material auch in längerer Haltezeit nicht kristallisiert.

Die Präparation von durchstrahlbaren Proben aus spröden Keramikfasern für TEM-Aufnahmen ist meist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Dünnschliffe können aufgrund der schlechten Handhabbarkeit der dünnen Fasern kaum hergestellt werden. Sollen Schnitte mit einem Ultramikrotom angefertigt werden, werden die harten Fasern in der weichen Polymermatrix von dem Diamantmesser zertrümmert. Die hier eingesetzte Methode mit fokussierter Ionenstrahlpräparation bietet daher eine hervorragende Alternative, um kontrollierte Quer- oder Längsschnitte aus diesen feinen Strukturen herauszuschneiden. Während der Bearbeitung ist die mechanische Belastung gering, so dass keine Risse in den Proben zu erkennen waren. Durch die Säuberung der Oberfläche werden letztendlich hochwertige Aufnahmen über einen repräsentativen Bereich erhalten.

Bei den TEM-Untersuchungen an den keramischen SiBNC-Fasern wurden keinerlei Inhomogenitäten gefunden. Die drei untersuchten Systeme zeigen dieselbe amorphe Struktur. Die Ausheilung bei erhöhter Temperatur von 1600 °C führt zu einer gesteigerten Kriechbeständigkeit, eine Clusterbildung wird aber nicht beobachtet. Diese Ergebnisse belegen den geeigneten Pyrolyseprozess der Fasern im Rahmen der beschriebenen sensiblen Zeit/Temperatur-Abhängigkeit der Kristallisationsresistenz.

6 Elektrospinnen präkeramischer Polymere

6.1 Einführung und Zielstellung

In Kapitel 5 wird der Prozess des mechanischen Faserspinnens dargestellt. Ein weiteres Verfahren, faserartige Strukturen aus Polymerlösungen zu erhalten, ist das Elektrospinnen. Die ersten Patente, die dieses Verfahren betreffen, entstanden bereits 1902 [122; 123]. Die zu verspinnende Lösung wird in einer metallischen Kanüle dosiert, an dessen Spitze sie durch die Oberflächenspannung in Form eines Tropfens gehalten wird. Zwischen der Kanüle und dem leitfähigen Substrat wird eine Spannung von 10-20 kV angelegt. Das elektrostatische Feld führt dazu, dass der Tropfen der Lösung einen Taylorkegel ausbildet [124]. Bei ausreichender Spannung wird ein dünner Faden der Lösung in Richtung des Substrats beschleunigt. Während das Lösungsmittel verdunstet, wird die Faser weiterhin gestreckt. Auf dem Substrat sammelt sich ein ungeordnetes Fasergewebe. Dieser Prozess eignet sich insbesondere zur Herstellung von Fasern mit Durchmessern im Bereich von $0,05 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ [125].

In der Medizintechnik werden so erhaltene Gewebe auf ihre Eignung als Wirkstoffspeicher mit kontrollierter Abgabe [126], als Wundauflage und als Gewebestützgerüst untersucht [127]. Elektrogespinnene Fasern, beispielsweise aus Metalloxidhalbleitern oder konjugierten Polymeren eignen sich auch als Sensoren. Sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche, durch die verbesserte Signalintensitäten erreicht werden, und eine poröse Struktur, die kurze Ansprechzeiten ermöglicht [128].

Neben den üblichen organischen Polymeren lassen sich auch präkeramische Polymere in diesem Verfahren verarbeiten. Um SiC-Fasern herzustellen, wurde eine Polycarbomethylsilan-Polystyrolmischung gesponnen. Anschließend wurde Polystyrol im UV-Licht ausgehärtet und das Gewebe unter Argon/5%Wasserstoff-Atmosphäre pyrolysiert. Es resultieren keramische Fasern mit durchschnittlichen Durchmessern zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ [129]. Statt Polystyrol kann auch Polyacrylnitril zugegeben

werden. Die Pyrolyse wird nun in inerter Atmosphäre wie Argon oder Stickstoff bis 850 °C durchgeführt [130]. SiCO-Fasern wurden durch die Beimengung von Polyacrylnitril zu präkeramischem Polyureasilazan erhalten. Sie wurden nach dem Verspinnen bei 250 °C an Luft ausgehärtet und bei 1000 °C unter Argon-Atmosphäre keramisiert [131].

Im Folgenden wird aus präkeramischem Polymer in dem nichtoxidischen System SiBNC durch Elektrosponnen und anschließender Pyrolyse ein keramisches Filz gewonnen. In dem vorgestellten Vorgehen werden keine organischen Polymere wie Polyacrylnitril oder Polystyrol zugegeben, da das verwendete Polysilazan chemisch aushärtbar ist.

6.2 Herstellung und Charakterisierung keramischer Fasergewebe

Die Konzentration von DMTA-Polymer in Dichlormethan hat einen großen Einfluss auf die Verspinnbarkeit der Lösung. Bei einem Polymeranteil von 10 gew.% bildet sich eine pulverförmige Schicht auf dem Substrat. Die geringe Viskosität durch den hohen Anteil an Lösungsmittel lässt die Fasern aufgrund der Oberflächenspannung noch während des Spinnens zu Tropfen kollabieren. Wird der Polymergehalt auf 40 % erhöht, können mit der zäheren Flüssigkeit filzartige Polymerfasergewebe erhalten werden (Abb. 6.1).

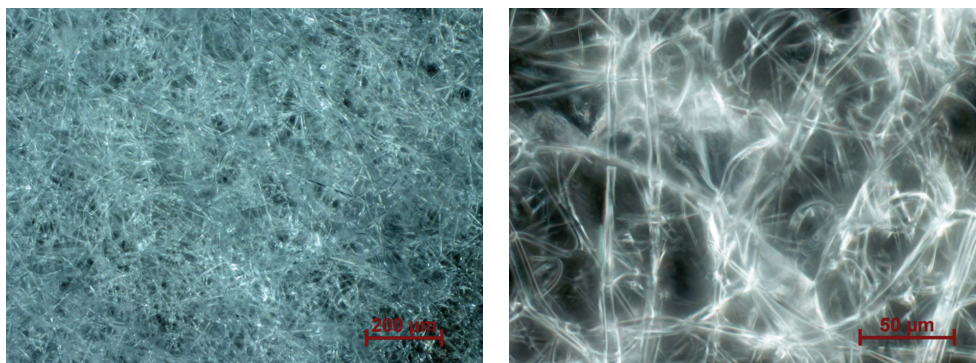


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern aus DMTA-abgeleitetem Polymer (40 gew.% in CH_2Cl_2).

Vor der Pyrolyse muss das Polymer unschmelzbar ausgehärtet werden. Wenn es thermisch erweicht, würde während der Keramisierung die feine Faserstruktur verloren gehen. Aus diesem Grund werden die Fasern nach dem Verspinnen für 90 min einer

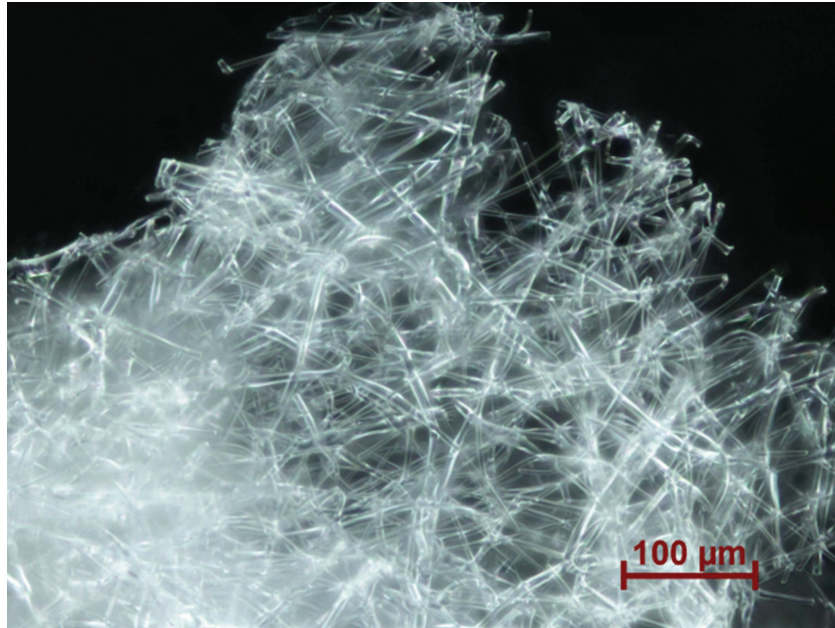


Abbildung 6.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Fasern nach dem Aushärten in NH_3 -Atmosphäre und anschließender Auslagerung bei 350 °C für 180 min .

NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt. Durch Transaminierung werden Methylamino-Gruppen an der Oberfläche durch Ammoniak ersetzt, was eine höhere Quervernetzung des Polymeren verursacht. Anschließend wird das Polymer für 180 min bei 350 °C ausgelagert, um ein erfolgreiches Aushärten zu bestätigen. Im Lichtmikroskop zeigt sich, dass die Struktur des Gewebes nach dieser Behandlung unverändert vorliegt, die Fasern also nicht mehr erweichen (Abb. 6.2).

Die Pyrolyse des Polymeren wurde bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben. Zwischen 300 °C und 500 °C wird das Polymer durch Methylamin-Kondensation weiter vernetzt, ab 500 °C bis 700 °C zersetzen sich die organischen Gruppen unter Abspaltung von Methan, Dimethylamin und anderen Verbindungen [76]. Bis zu dieser Temperatur beträgt der Massenverlust $35,0\%$ (Abb. 5.2). Bei weiterer thermischer Behandlung bis 1400 °C entweichen Wasserstoff und Stickstoff bei weiterer Masseabnahme um $4,7\%$, die keramische Ausbeute beträgt schließlich $60,3\%$. Für die Pyrolyse des polymeren Filzes unter Stickstoff-Atmosphäre wurde eine geringe Heizrate von $1,5\text{ °C/min}$ gewählt, um thermische Spannungen zu vermeiden. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt das erhaltene keramische Filz (Abb. 6.3). Der hohe Massenverlust und der Dichteanstieg von etwa 1 g/cm^3 auf $1,8\text{ g/cm}^3$ führen zu einer starken Schwindung. Trotzdem überstehen die Fasern die Temperaturbehandlung. Während des Spinnens

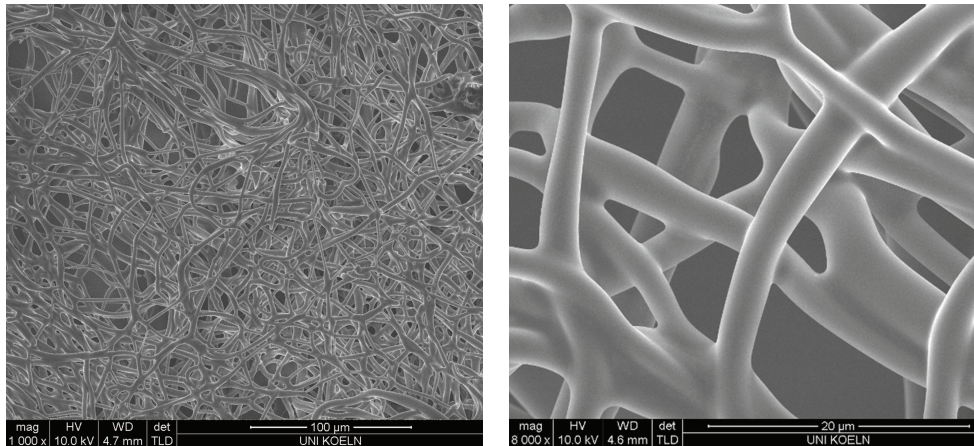


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen des keramischen Filzes, hergestellt durch Elektrospinnen von DMTA-abgeleitetem Polymer.

verkleben die Fasern, solange sie noch einen Rest Lösungsmittel enthalten. Sie bilden eine nahtlose Verbindung und dadurch ein chemisch verwobenes Netzwerk, das die dreidimensionale Struktur stabilisiert.

6.3 Schlussfolgerungen

Die dreidimensionale Faservernetzung unterscheidet diese Gewebe von mechanisch gesponnenen Fasern. Letztere werden abgewickelt und anschließend verwoben. Elektrogesponnene Fasern bilden bereits einen filzartigen Aufbau. Diese Struktur enthält einen großen Anteil an offener Porosität, möglicherweise können durch Verpressen während einer Infiltration mit Metallschmelze oder Precursoren aber auch höhere Dichten erreicht werden, um Verbundwerkstoffe herzustellen. Der Spinnprozess ist vergleichbar einfach und in kompakten Apparaturen zu erreichen. Da hier keine organischen Polymere als Hilfsstoffe zum Aushärten nötig sind, werden Kontaminationen vermieden und bei entsprechend inerter Prozessführung reine SiBNC-Keramiken erhalten. Diese Gewebe eignen sich also als Hochtemperaturfilter, Faserverstärkung durch Infiltration oder als Trägerstruktur für Katalysatoren.

7 Kompakte SiBNC-Proben durch Polymerguss mit Porositätsvorlage

7.1 Einführung und Zielstellung

Refraktärkeramiken wie Siliciumcarbid und Siliciumnitrid müssen bei extrem hohen Temperaturen unter dem Einsatz von Sinterhilfsmitteln bei hohem Druck gesintert werden. In Kapitel 4 wurde bereits dargestellt, welche Bedingungen notwendig sind, um SiBN₃C-Pulver zu sintern. Die Verarbeitung präkeramischer Polymere bietet einen alternativen Zugang zu diesen Stoffsystemen (siehe Abschnitt 3.1). Abhängig von dem vorliegenden Zustand können sie als Flüssigkeiten gegossen werden oder als Pulver kalt- und warmgepresst werden. Auf Sinterhilfsmittel kann in diesem Prozess verzichtet werden und es entstehen hochreine Keramiken. Die Pyrolysetemperaturen liegen weit unterhalb von typischen Sintertemperaturen bei typischerweise 900 °C bis 1600 °C. Zusätzlich werden über die polymeren Vorstufen die amorphen SiCN- und SiBNC-Verbindungen zugänglich, die sich im Sinterprozess in die binären Phasen zersetzen.

Es ist jedoch immer noch eine große Herausforderung, aus präkeramischen Polymeren kompakte keramischer Proben herzustellen. Zwei Effekte erschweren die Pyrolyse gegossener oder gepresster polymerer Grünkörper. Zum einen verdichtet das Material deutlich, die Dichte nimmt im Laufe der Temperaturbehandlung von etwa 1 g/cm³ (Polymer) auf 2-3 g/cm³ (Keramik) zu. Die damit verbundene Schwindung führt zum Aufbau von inneren Spannungen, die letztendlich Risse verursachen, und die Probe zerspringt. Zum anderen tritt während der Keramisierung ein Massenverlust in Form gasförmiger Zersetzungsprodukte auf. Solange das Polymer viskos ist, entstehen hierdurch Blasen. Nach dem Aushärten des Polymers baut sich ein innerer Gasdruck auf, der ebenfalls zum Zerspringen der Proben führt. Der Massenverlust erhöht außerdem die Schwindung und somit die inneren Spannungen.

Um den Effekt der Schwindung zu minimieren, können inerte Füllstoffe zu dem

Polymer gemischt werden. Sie verringern den Anteil an Polymer, bei hohen Füllstoffgehalten wirken die Polymere lediglich als Sinterhilfsmittel. Durch die Zugabe von aktiven Füllstoffen kann die Schwindung nahezu vollständig verhindert werden. Als aktive Füllstoffe können Elemente (B, Si, Al, Ti, etc.), intermetallische Verbindungen (MoSi_2 , CrSi_2 , etc.) oder Metalloxide (NiO , Mn_2O_3 , etc.) eingesetzt werden. Die Füllstoffe reagieren während der Pyrolyse mit den gasförmigen und festen Zersetzungsprodukten unter Zunahme im Volumen. Im richtigen Mischungsverhältnis kompensiert diese Volumenzunahme gerade die Schwindung des Polymers. Der aktive Füller kann auch mit einer reaktiven Atmosphäre, beispielsweise Ammoniak oder Methan, umgesetzt werden [132; 133].

Bei der Verwendung von Füllstoffen entstehen Verbundwerkstoffe aus Füllstoff und Matrix, beispielsweise SiC/SiBNC [134]. Um jedoch die Eigenschaften der amorphen SiCN- und SiBNC-Keramiken zu untersuchen oder zu nutzen, sollten sie ohne Fremdphasen vorliegen.

Wenn die Polymere ungeschmelzbar getempert vorliegen, können sie als Pulver verpresst werden. Polysilazan für SiCN-Keramik wurde bei 350 °C für drei Stunden getempert, gemahlen und anschließend uniaxial und isostatisch gepresst. Nach der Pyrolyse werden rissfreie Proben mit 93% Dichte erhalten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen jedoch makroskopische Poren, die während der Formgebung entstanden. Das Bruchbild zeigt, dass die kornartige Struktur des Ausgangspulvers erhalten bleibt [135; 136].

Im flüssigen Zustand kann Polysilazan (Ceraset, Fa. Kion, Columbus, USA) in Teflonformen gegossen werden, anschließend wird es thermisch bei 260 °C bis 300 °C vernetzt. Die Blasenbildung wird durch äußeren Druck verhindert, entweder hydraulisch, oder durch Verschrauben einer Stahlform. Der Grünkörper ist transparent und ungeschmelzbar. Er wird unter Schutzgas zur nahezu blasenfreien Keramik pyrolysiert. Da die Pyrolysegase nicht über Porosität entweichen können, ist die Dicke der Proben auf weniger als 1 mm limitiert. Größere Proben zerspringen und enthalten große Blasen [137; 138].

Kompakte Proben aus SiBNC wurden bisher nur über uniaxiales Pressen von präkeramischen Pulvern hergestellt. Die eingesetzten Polymere waren Polysilylcarbodiimid [74], bor-modifiziertes Polyvinylsilazan [110] und TADB-abgeleitetes Methyl-Polyborosilazan [16; 139]. Wie schon bei den SiCN-Proben zeigt sich auch in diesen keramischen Proben an Bruchflächen die Kornstruktur der Polymere. Dies weist darauf hin, dass die Korngrenzen nicht zusammenschmelzen, sondern als Schwachstellen

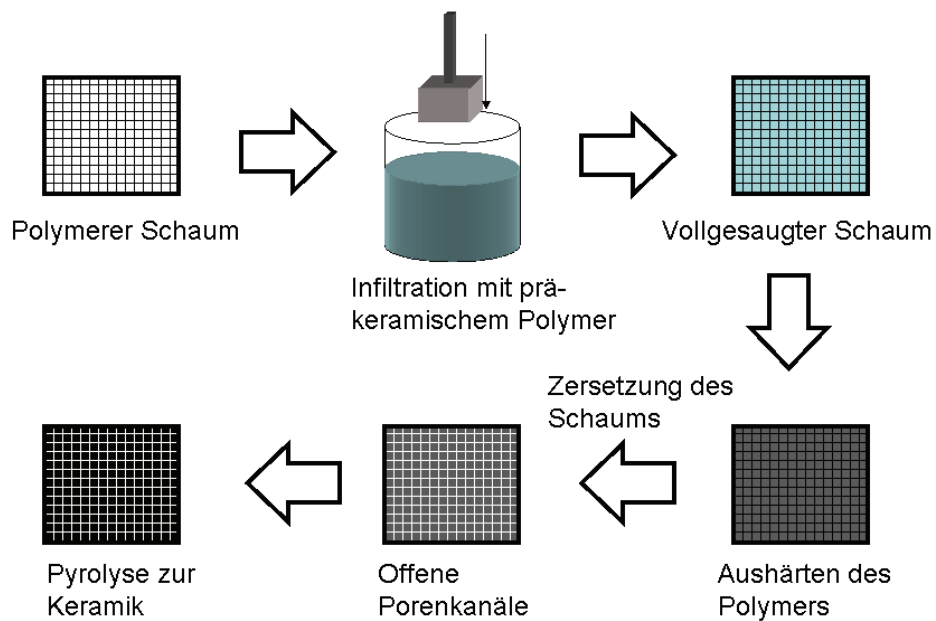


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Infiltration mit Schaum als Porositätsvorlage.

bestehen bleiben. Die enthaltene Porosität ermöglicht die rissfreie Pyrolyse. Werden die Pulver beim Pressen zu stark verdichtet, zerplatzen die Proben [110].

Die Kornstruktur lässt sich vermeiden, wenn flüssige Polymere gegossen werden. Nach der Pyrolyse entsteht ein durchgängig homogenes Netzwerk, das keine Korngrenzen aufweist. Die Gase, die während der Pyrolyse entstehen, müssen jedoch aus dem Probeninneren abtransportiert werden können. Hierzu eignet sich ein Anteil an offener Porosität. Diese muss gezielt in den Grünkörper eingebracht werden. Im Folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem ein polymerer Schaum als Porositätsvorlage eingesetzt wird.

7.2 Konzept der Porositätsvorlage

Der Ansatz ist schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt. Es wird ein polymerer Schaum mit dem präkeramischem Polymer getränkt. Das Polymer wird unschmelz-

bar gehärtet und pyrolysiert. Idealerweise degradiert der Schaum mit großem Massenverlust, bevor das Polymer sich zersetzt. Dabei hinterlässt er in der gehärteten Polymermatrix feine Kanäle. Über diese Kanäle werden im weiteren Verlauf der Temperaturbehandlung die Pyrolysegase aus der Probe geleitet.

Der verwendete Schaum sollte in der chemischen Zusammensetzung dem präkeramischen Polymer ähnlich sein, um keine Kontaminationen, beispielsweise Sauerstoff, in die Keramik einzubringen. Er muss sich im richtigen Temperaturfenster mit großem Massenverlust zersetzen und darf sich weder im Polymer lösen noch mit ihm reagieren. Um die Infiltration möglichst blasenfrei zu gewährleisten, können gelöste Gase im Vakuum entfernt werden. Der anschließende Schutzgasdruck presst das Polymer in den Schaum. Die Pyrolyse wird mit sehr niedrigen Heizraten durchgeführt, damit der Gastransport aus dem Material ermöglicht wird, und sich in den Proben kein Druck oder thermische Spannungen aufbauen.

7.3 Optimierung der Infiltration

7.3.1 Basotect-Schaum

Als geeignete Porositätsvorlage stellte sich Basotect (Fa. BASF, Ludwigshafen) heraus, ein offenporiger Schaum aus Melaminharz. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieses Materials ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Stege haben einen Durchmesser von etwa $5\ \mu\text{m}$ und sind nahezu zylindrisch rund. Die Porengröße des Schaums liegt im Bereich von $100\ \mu\text{m}$.

Die thermogravimetrische Analyse von Basotect-Schaum zeigt die größte Massenabnahme von 27% bei $361\ ^\circ\text{C}$ (Abb. 7.3). Bis zu dieser Temperatur können präkeramische Polymere ausgehärtet werden, ohne den Schaum zu zersetzen. Die Keramisierung der Polymere setzt jedoch erst über dieser Temperatur ($500\ ^\circ\text{C}$ bis $600\ ^\circ\text{C}$, siehe Abschnitt 3.2) ein, wenn die Porenkanäle bereits entstanden sind. So können die Pyrolysegase entweichen.

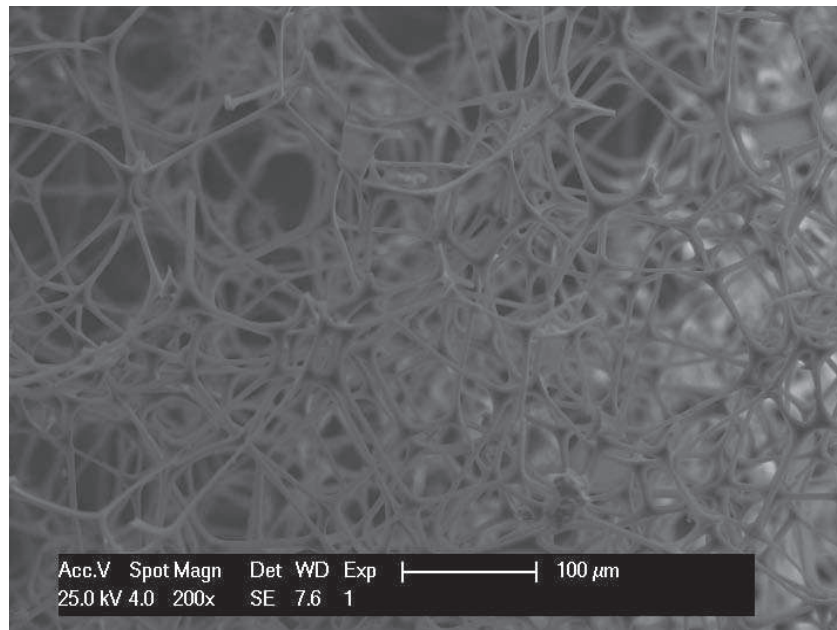


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme von Basotect-Schaum.

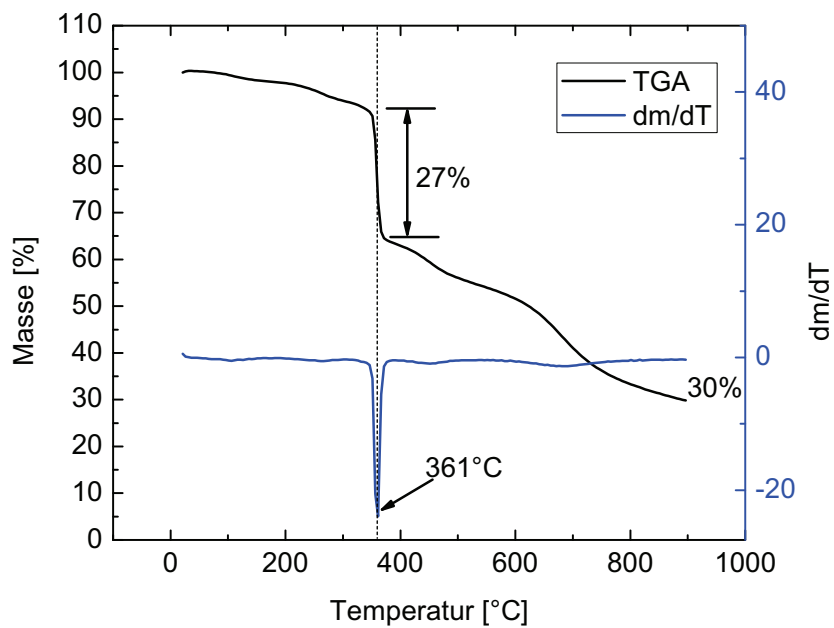


Abbildung 7.3: TGA von Basotect-Schaum (Argon, 10 °C/min).

7.3.2 Infiltration mit präkeramischem Polymer

Dieser Basotect-Schaum wurde mit flüssigem TADB-abgeleitetem Polymer, das nach dem Programm in Tabelle 7.1 getempert wurde, bei 140 °C infiltriert. Der infiltrierte Schaum wurde auf einem BN-Schiffchen für 3 h bei 300 °C getempert, um das Polymer auszuhärten. Anschließend wurde die Probe bei 500 °C (2 h) und 900 °C (3 h) pyrolysiert. Die Aufheizraten lagen bei 100 °C/h die Abkühlrate bei 200 °C/h. Um die Keramisierung abzuschließen, wurde die Probe bis 1400 °C (Haltezeit 3 h, Raten 300 °C/h) ausgelagert. Mit diesen Versuchsparametern war die Keramik aufgeschäumt, und keine kompakten Bereiche vorhanden.

Die Ursache des Aufschäumens ist eine plötzliche Gasentwicklung vor dem Aushärten. Um diesen Effekt zu vermeiden, werden Haltezeiten bei niedrigeren Temperaturen eingeführt, bei denen das Aushärten und die Gasentwicklung langsamer ablaufen. Unbehandeltes Polymer wird bei 130 °C für 7 h getempert, daraufhin Basotect-Schaum bei 120 °C infiltriert, indem abwechselnd Argon und Vakuum angelegt wurden. Auf dem BN-Schiffchen wird die Probe bei 205 °C für 10 h ausgehärtet und anschließend bei 300 °C, 900 °C und 1400 °C für je 3 h pyrolysiert (Heizraten bis 900 °C: 100 °C/h; bis 1400 °C: 300 °C/h). Die erhaltene Keramik wurde als kompaktes Stück entnommen. Der Anschliff zeigt eine durchgängige Oberfläche (Abb. 7.4). Die erkennbare Porosität wird durch den Basotect-Schaum verursacht und ermöglicht die rissfreie Pyrolyse durch Abtransport der entstehenden Gase.

Die erhaltenen Proben enthalten jedoch auch einen Anteil größerer Blasen, wie in Abbildung 7.5 dargestellt ist. Auf deren Innenseite zeigt sich deutlich die zusammenhängende netzartige Struktur der Porosität, die von dem Schaum als Porositätstemplat verursacht wird. Die Blasen selbst entstehen im Polymer zu einem Zeitpunkt, wo es noch zähflüssig und noch nicht vollständig ausgehärtet ist. Sie werden durch das Kondensationsprodukt Methylamin und gelöste Gase verursacht oder befinden sich schon durch die Probenhandhabung nach der Infiltration im Schaum. Im Verlauf des Härtens kann auch Polymer aus dem Schaum herauslaufen. Während die Porosität für den Gastransport bei der Pyrolyse notwendig ist, sind die Blasen bei kompakten Proben unerwünscht und sollten vermieden werden.

Tabelle 7.1: Temperprogramm für TADB-abgeleitetes Polyborosilazan.

Temperatur [°C]:	155	155	155	168	173	190
Haltezeit [min]:	900	60	30	210	660	60
Atmosphäre:	Argon	Vakuum	Argon	Argon	Argon	Vakuum

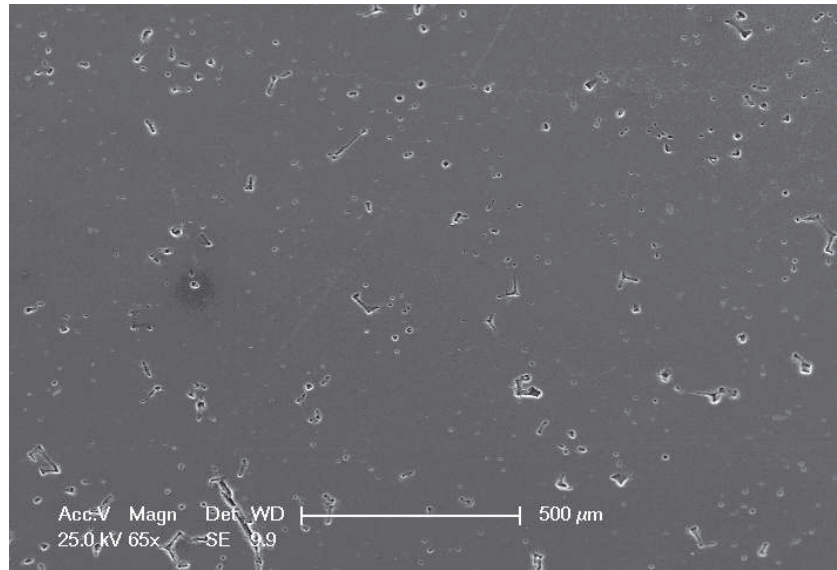


Abbildung 7.4: REM-Aufnahme des Anschliffs der pyrolysierten Basotect-Infiltration.

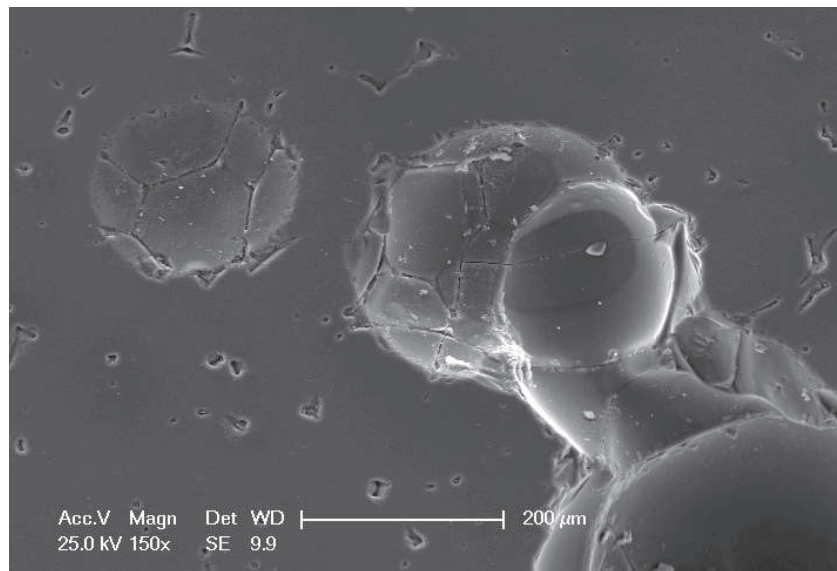


Abbildung 7.5: REM-Aufnahme der gebildeten Blasen.

7.3.3 Reduktion der Blasenbildung

Es wurden verschiedene Ansätze untersucht, die Blasenbildung zu minimieren. Zunächst muss das Polymer so weit wie möglich temperaturbehandelt werden, um die Polykondensationsprodukte auszutragen, aber dennoch den flüssigen Zustand bewahren. Während des Temperns findet bereits ein Teil der Kondensationsreaktionen statt, das entstandene Methylamin wird ausgetragen, und kann nicht mehr zur Blasenbildung beitragen. Abhängig vom verwendeten Prozess muss der flüssige Zustand bei Raumtemperatur oder erst bei Temperaturen zwischen 100-200 °C vorliegen.

Es wurde berichtet, dass Ceraset-Polymere in stahlummantelten Teflongefäßen in kleinen Dimensionen ohne Blasenbildung ausgehärtet werden konnten [137; 138]. Deshalb wurde Basotectschaum in Teflonformen mit einem Innendurchmesser von 33 mm und einer Höhe von 43 mm eingepasst. Bis 190 °C vorgetempertes TADB-abgeleitetes Polymer mit honigartiger Konsistenz wurde in diese Formen gefüllt, und die Tiegel mit Stahlformen geschlossen. Die Form wurde bei 230 °C für 48 h getempert. Beim Öffnen der Form in der Glovebox schäumte das Polymer auf. Durch die verschlossene Form und den dadurch aufgebauten Gasdruck wird die Polykondensation unterdrückt. Im Gegensatz zu dem TADB-abgeleiteten Polymer besitzt das literaturbeschriebene Ceraset (Fa. Clariant, Sulzbach) ungesättigte C-C-Bindungen, die das Polymer durch Hydrosilylierung oder Kettenbildung aushärten können. Mit dem hier beschriebenen Verfahren konnte Ceraset ausgehärtet werden, auch wenn die SiCN-Keramik nach der Pyrolyse eine zerklüftete Struktur aufweist. Diese Methode ist also zur Herstellung kompakter keramischer Proben ungeeignet.

Deshalb wurde versucht, die Blasenbildung drucklos zu verringern. Dazu wurde das Polymer bei 120 °C für zwei Stunden vorgetempert, ein Würfel aus Basotect-Schaum mit einer Kantenlänge von 20 mm zugegeben, und dieser im mehrfachen Wechsel von 1 bar Argon-Druck und einem Unterdruck von 10^{-2} mbar infiltriert. Anschließend wurde das Polymer bei 205 °C unter Argon-Strom im Rohrofen ausgehärtet. Diese Probe wurde daraufhin mit Polymer nachinfiltriert und mit dem Temperaturprogramm in Tabelle 7.2 pyrolysiert.

Tabelle 7.2: Pyrolyseprogramm nach Mehrfachinfiltration mit TADB-abgeleitetem Polymer (Heizrate 1 °C/min).

Temperatur [°C]:	160	180	205	300	900	1400
Haltezeit [h]:	10	10	10	3	3	3

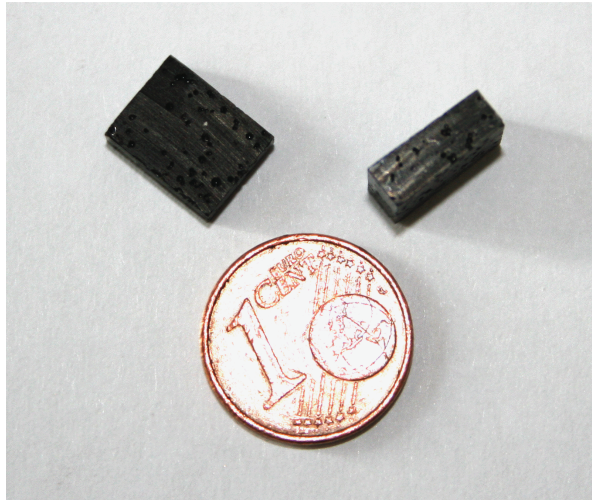


Abbildung 7.6: Fotografie der Probe, in zwei Teile gesägt (Eurocent-Münze zum Größenvergleich).

In Abbildung 7.6 wird eine Fotografie der erhaltenen Probe gezeigt. Um das Innere der Probe zu beurteilen, wurde sie über den Querschnitt aufgesägt. Die Dichte wird geometrisch zu $1,67 \text{ g/cm}^3$ bestimmt, keramisches Pulver weist im Helium-Pyknometer $1,87 \text{ g/cm}^3$ auf. Die relative Dichte dieser Probe liegt demnach bei 89,4%, wovon der größte Anteil an Porosität immer noch auf die im flüssigen Polymer entstandenen Blasen zurückzuführen ist. Die Qualität dieser Proben lässt dennoch Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

7.4 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an SiBNC-Scheiben

Aus einer keramischen Probe, die über die mehrfache Polymerinfiltration von Basotect-Schaum erhalten wurde (siehe Abschnitt 7.3.3), wurde eine Scheibe mit 9,6 mm Durchmesser und einer Dicke von 0,83 mm hergestellt. Das Gewicht der Probe beträgt 93,8 mg, woraus sich eine Dichte von $1,56 \text{ g/cm}^3$ ergibt. Verglichen mit der Pulverdichte von $1,87 \text{ g/cm}^3$ der TADB-abgeleiteten SiBNC-Keramik resultiert eine relative Dichte von 83,4%. Auch in dieser Probe wird der Hauptanteil der Porosität von den Blasen verursacht, die sich vor dem Aushärten des Polymers durch die Polykondensationsreaktion unter Methylaminabspaltung bilden. Eine gewisse Restporosität wird durch die Kanalstruktur des degradierten Schaumes hervorgerufen. Die

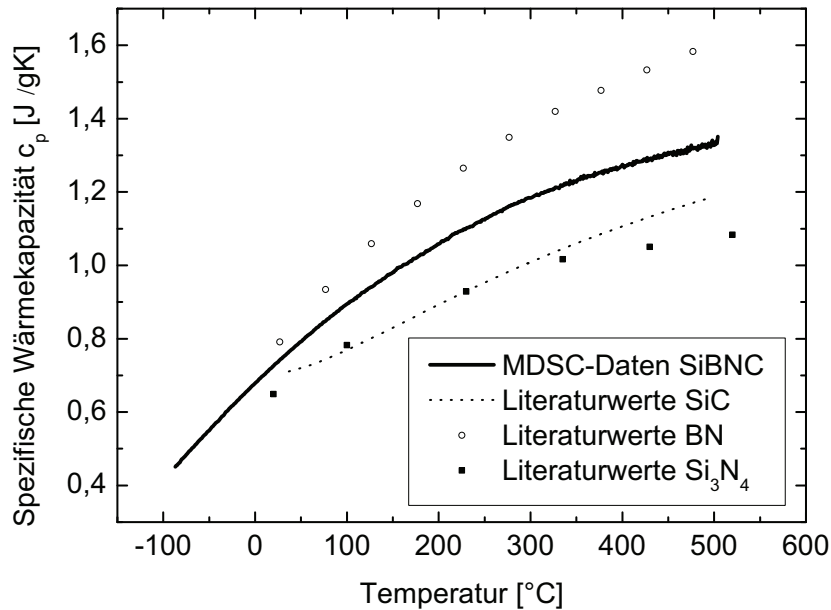


Abbildung 7.7: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der SiBNC-Probe aus der Basotect-Infiltration mit modulierter DSC und Vergleich mit den Literaturwerten für pulverförmiges 6H-SiC [140], heißgepresstem $\text{Si}_3\text{N}_4/15,4\%$ MgO [141] und hexagonalem BN [142].

temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit wird anhand von Gleichung 7.1 berechnet.

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho \cdot c_p(T) \quad (7.1)$$

$\lambda(T)$	[W/m·K]	Wärmeleitfähigkeit
$a(T)$	[mm ² /s]	Temperaturleitfähigkeit
ρ	[g/cm ³]	Dichte
$c_p(T)$	[J/g·K]	spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p dieser Probe ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Bei -83 °C liegt deren Wert bei $0,46$ J/gK und steigt bis $1,33$ J/gK für 500 °C an. Somit zeigt das Material eine höhere spezifische Wärmekapazität als vergleichsweise 6H-SiC oder Si_3N_4 mit $15,4\%$ MgO als Sinterzusatz [140; 141]. Hexagonales Bornitrid liegt mit seiner Wärmekapazität dagegen über den gemessenen Werten für SiBNC [142]. Der atomare Aufbau aus SiN_4 - und BN_3 -Einheiten im Verhältnis 1:1 führt zu einer Wärmekapazität, die dem Durchschnitt der c_p -Werte der binären kristallinen Phasen entspricht.

Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit der Laserflashmethode bestimmt. Diese Ma-

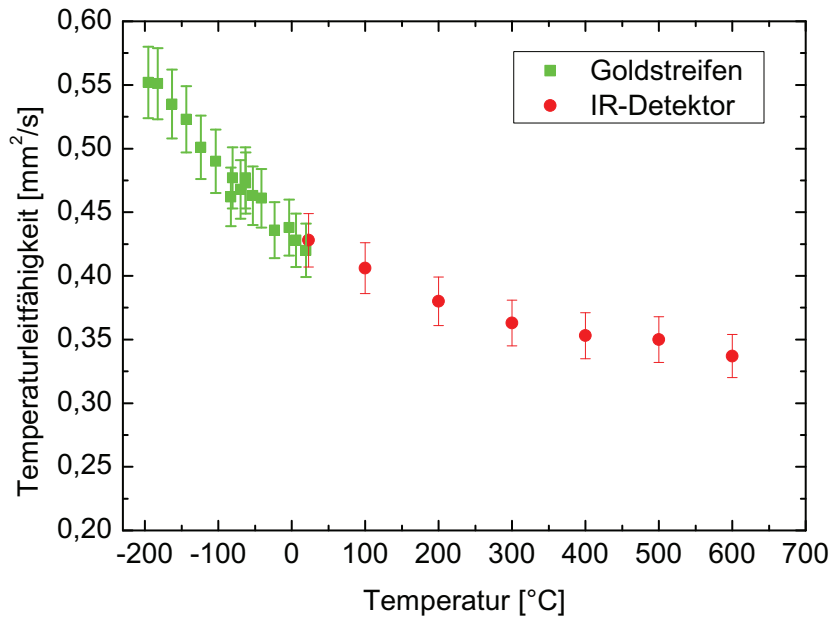


Abbildung 7.8: Temperaturleitfähigkeit der SiBNC-Probe aus der Basotect-Infiltration, gemessen in der Laserflashmethode mit aufgesputtertem Goldstreifen und mittels IR-Detektor.

terialeigenschaft beschreibt die zeitliche Veränderung der räumlichen Temperaturverteilung unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten. Der Temperaturgradient wird durch den Laserpuls hervorgerufen, wodurch sich die bestrahlte Seite schnell erwärmt. Die Temperaturmessung auf der Probenrückseite gibt Aufschluss über die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur in der Probe ausbreitet. Bei -195 °C wird eine Temperaturleitfähigkeit von $0,55\text{ mm}^2/\text{s}$ aufgenommen, die bei steigender Umgebungstemperatur bis 600 °C stetig auf $0,34\text{ mm}^2/\text{s}$ abnimmt (Abb. 7.8).

Die aus den Messwerten der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit über Gleichung 7.1 berechnete Wärmeleitfähigkeit wird in Abbildung 7.9 dargestellt. Im Tieftemperaturbereich bei -80 °C beträgt die Wärmeleitfähigkeit $0,33\text{ W/mK}$ und steigt mit zunehmender Temperatur auf $0,73\text{ W/mK}$ bei 500 °C an. Mit dem Polynom aus Gleichung 7.2 können die Messdaten angenähert beschrieben werden.

$$y = 0,45983 + 0,0012 \cdot x - 2,06227 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + 1,46482 \cdot 10^{-9} \cdot x^3 \quad (7.2)$$

Diese Werte liegen etwa zwei Größenordnungen unter typischen Wärmeleitfähigkeiten von SiC oder Si_3N_4 . Für polymerabgeleitete SiC/Si₃N₄-Verbundkeramiken wurden hier 20 W/mK angegeben [143], für heißgepresste keramische Pulvermischungen

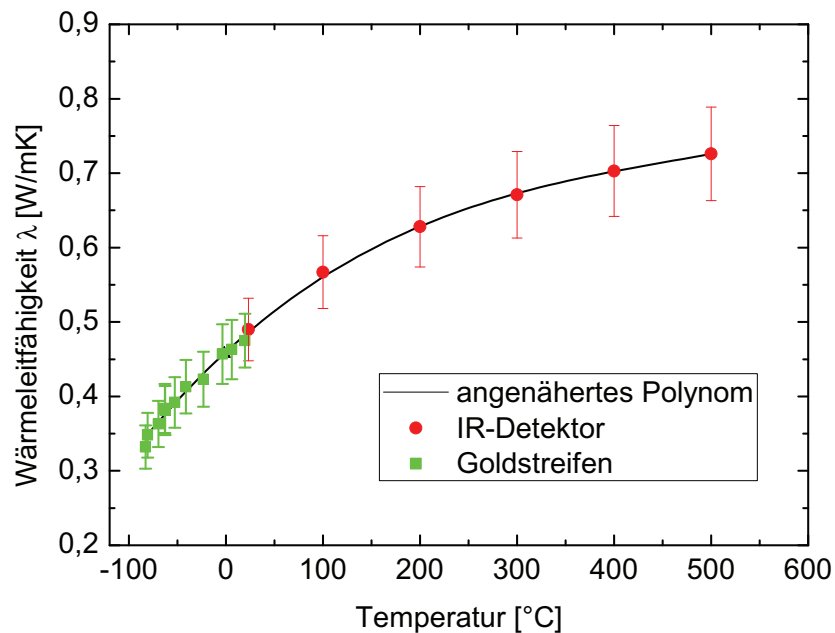


Abbildung 7.9: Aus der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität berechnete Wärmeleitfähigkeit der SiBNC-Probe.

in diesem System wurden 40-60 W/mK gemessen [144]. Auch BN zeigt in dem untersuchten Temperaturbereich eine Wärmeleitfähigkeit von etwa 40 W/mK [145]. Durch die ungeordnete amorphe Struktur und die geringe Dichte wird der Wärmetransport stark behindert, einen weiteren Beitrag zur Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit leistet die Restporosität der Probe. Daher würde sich SiBNC insbesondere für die thermische Isolation eignen. Die Formgebung aus polymeren Vorstufen könnte dabei genutzt werden, um beispielsweise Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Wärmedämmschichten zu nutzen.

7.5 Langzeitauslagerung von SiBNC-Proben

In Abschnitt 5.2 wurden keramische SiBNC-Materialien aus verschiedenen Vorstufen bei erhöhten Temperaturen (1565 °C und 1660 °C jeweils 3 h, bei 1560 °C für 10 h) ausgelagert. Im Folgenden wird eine Versuchsreihe vorgestellt, in der TADB-abgeleitete Keramikproben bei einer Temperatur von 1450 °C bis zu 45 h im Rohofen behandelt wurden. Nach dieser Temperaturbehandlung liegt das Material immer noch amorph vor (Abb. 7.10). Über die Polymerinfiltration von Basotect-Schaum wurde eine Probe erhalten, deren Härte in Abhängigkeit von der Haltezeit mit der Methode

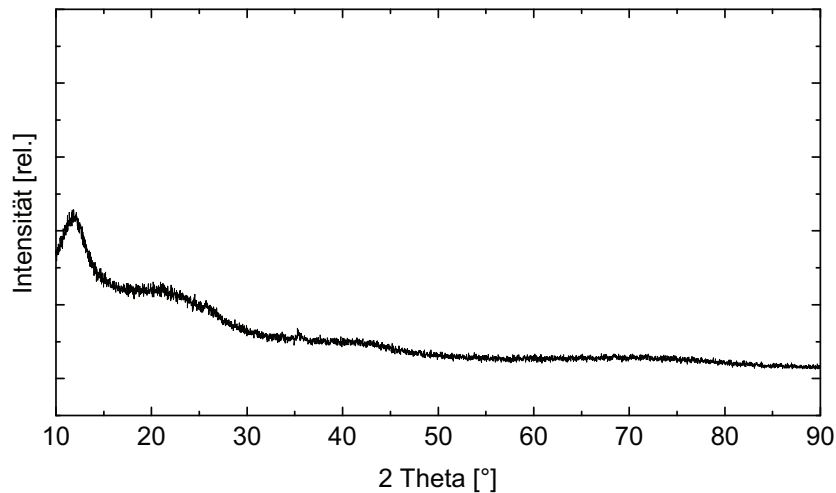


Abbildung 7.10: Röntgenpulverdiffraktogramm von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver nach 45 h bei 1450 °C.

nach Vickers bestimmt wurde. Die übrigen Untersuchungen wurden an keramischen Pulvern durchgeführt, die parallel zu der kompakten Probe thermisch behandelt wurden.

Da nur eine geringe Variation in der Dichte zu erwarten ist, wurden für jede Probe sechs unabhängige Dichtebestimmungen mit dem Helium-Pyknometer vorgenommen. In Abbildung 7.11 sind die Mittelwerte und die Standardabweichung der Messungen dargestellt. Die Dichte des Ausgangspulvers wurde zu $1,836 \text{ g/cm}^3 \pm 0,013 \text{ g/cm}^3$ ermittelt. Schon nach dreistündiger Wärmebehandlung bei 1450 °C erhöht sie sich auf $1,845 \text{ g/cm}^3 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3$. Die 45-stündige Auslagerung führt schließlich zu einer Dichte von $1,875 \text{ g/cm}^3 \pm 0,014 \text{ g/cm}^3$. Bei dieser Temperatur findet demnach eine gewisse Umordnung statt, die zu einem Abbau von freiem Volumen führt. Ab einer Haltezeit von 10 h schreitet die Verdichtung nur noch langsam fort, beziehungsweise bleibt annähernd konstant. Es bildet sich durch die Umlagerung ein stabiles Netzwerk, dessen weitere Verdichtung stärker gehemmt wird.

Die Härte der kompakten Probe wurde als Mittelwert von 10 Indentereindrücken pro Last und Zeitschritt ermittelt (Abb. 7.12). Bei einer Indenterkraft von 0,5 N liegen die ermittelten Werte in einem breiten Fenster von 4,0 GPa bis 6,7 GPa vor. Die Standardabweichung der Messwerte liegt in der Größenordnung dieses Fensters. Eine Tendenz in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung ist nicht erkennbar. Den niedrigsten Wert zeigt die unbehandelte Probe, der höchste Härtewert wird von der 3-stündig ausgelagerten Probe erreicht. Bei einer Last von 10 N liegen die

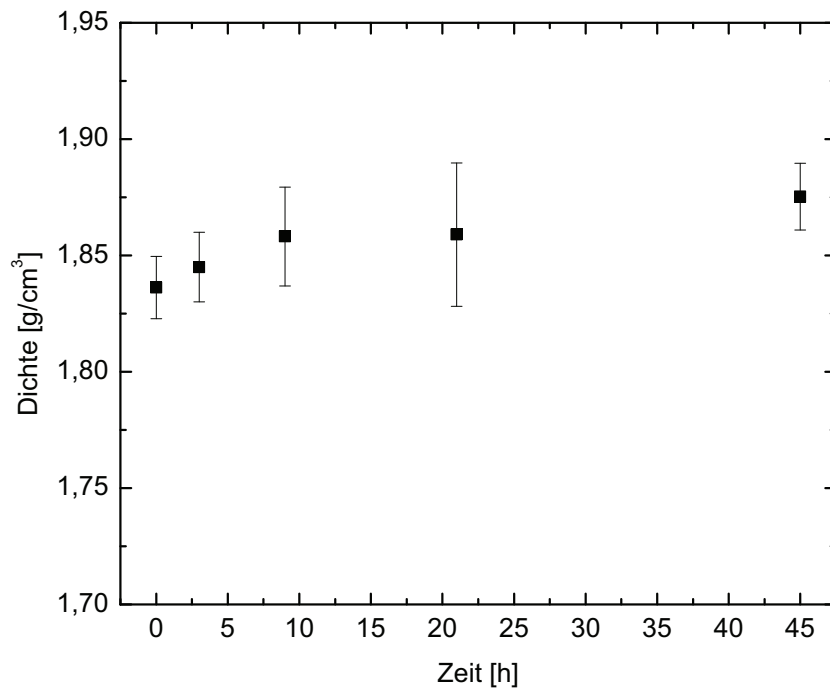


Abbildung 7.11: Dichte mit Standardabweichung von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei 1450 °C.

gemessenen Härtewerte in einem engen Bereich um 6,5 GPa bis 6,8 GPa. Auch hier liegt die Variation der Messwerte wieder innerhalb der Standardabweichung. Die große Streuung bei der niedrigen Last wird durch die Mikroporosität der Probe verursacht. Erst bei größeren Lasten wirkt sich diese Porosität gleichmäßig auf die Eindrücke aus, und es wird ein gemittelttes Werkstoffverhalten beobachtet.

Die Auswirkung der 45-stündigen Temperaturbehandlung bei 1450 °C auf die Zersetzung der amorphen Netzwerke wurde in der TGA bis 1900 °C untersucht (Abb. 7.13). Der Masseverlust dieser Probe ähnelt der Kurve von unbehandeltem SiBNC-Pulver (vgl. Abb. 5.4). Bei einer Temperatur von 1720 °C tritt eine Massenabnahme von 2,5 gew.% auf, bei T_{max} hat die ausgelagerte Probe eine Restmasse von 87,2%. Der geringfügig höheren Masseverlust der ausgelagerten Keramikpulver resultiert hier aus Messabweichungen. Das Zersetzungsverhalten wird durch die thermische Behandlung bei 1450 °C und der damit verbundenen Dichtezunahme nicht verbessert.

Die thermische Behandlung ändert zwar den strukturellen Aufbau der Keramik, was durch eine leichte Dichtezunahme bestätigt wird. Auf die mechanischen Eigenschaften, also die Härte und die Hochtemperaturstabilität hat das jedoch keinen

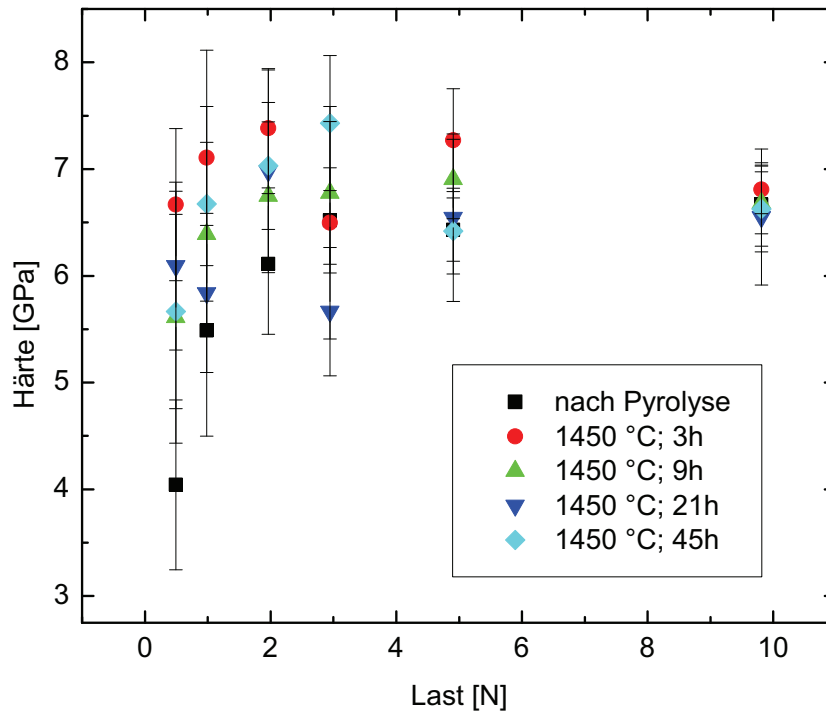


Abbildung 7.12: Lastabhängige Vickershärte (mit Standardabweichung) der SiBNC-Probe nach der Pyrolyse und den Auslagerungen bei 1450 °C für die angegebenen Zeiten.

Einfluss. Diese Untersuchungen belegen andererseits, dass das Material bei einer Temperatur von 1450 °C eingesetzt werden kann, ohne Kristallisation und Zersetzung auszulösen.

7.6 Schlussfolgerungen

Der Abtransport von Pyrolysegasen aus kompakten Strukturen wird grundsätzlich durch geringe Diffusionsgeschwindigkeiten gehemmt. Gepresste oder gegossene Proben zeigen ab einer gewissen Verdichtung oder Probengröße Risse oder zerplatzen aufgrund des aufgestauten inneren Gasdrucks sogar. Es wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass Rissbildung und Sprünge in der Probe durch ein feines offenes Porositätsnetzwerk vermieden werden können. Diese Strukturen wurden durch eine Porositätsvorlage erhalten. Ein polymerer Schaum, der sich bei niedriger Temperatur in dem ausgehärteten Grünkörper zersetzt, hinterlässt feine Kanäle, mit denen die entstehenden Gase aus der Probe abgeleitet werden. Eine Mehrfachinfiltration dieses Schaumes mit dem präkeramischen Polymer verringert den Anteil der Porosität und es

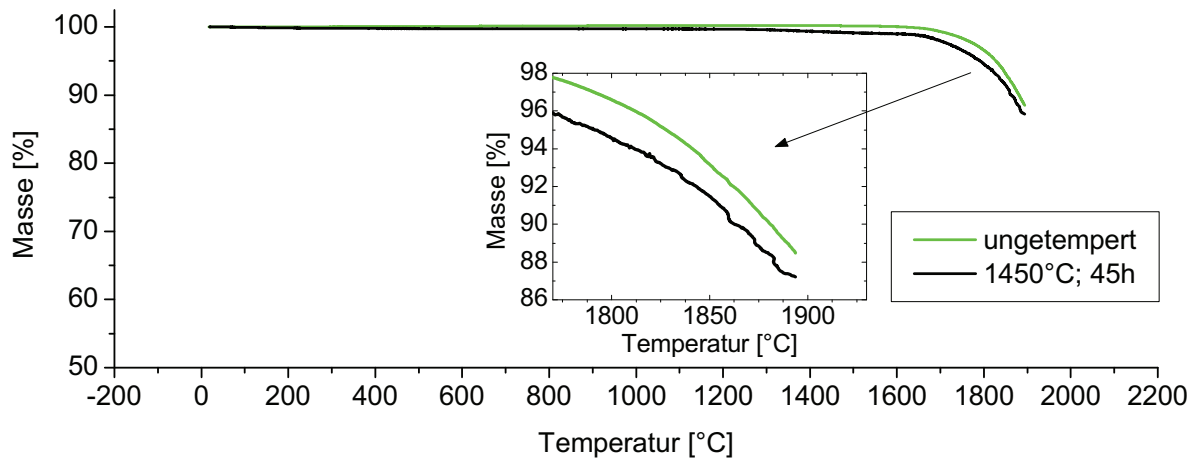


Abbildung 7.13: Thermogravimetrische Analyse bis 1900 °C von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver nach 45 h bei 1450 °C, zum Vergleich wurde die Kurve von SiBNC-Keramik aus TADB direkt nach der Pyrolyse (3 h bei 1400 °C) eingefügt (10 °C/min, Helium).

werden letztendlich nach der Pyrolyse keramische Proben mit beinahe 90% relativer Dichte erhalten. Diese Proben wurden im weiteren Verlauf für Auslagerungsversuche, Härtemessungen und die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendet.

Die Wärmeleitfähigkeit ist um zwei Größenordnungen geringer als bei kristallinem Material in diesem Stoffsystem. Aufgrund des amorphen Zustandes und der Restporosität ist der Wärmetransport stark gehemmt. In Verbindung mit der Hochtemperaturbeständigkeit ist SiBNC hervorragend zur thermischen Isolation geeignet.

Die Auslagerungsversuche zeigen die Langzeitbeständigkeit der amorphen Netzwerke gegen Kristallisation bei einer Temperatur von 1450 °C. In Kapitel 5 wurde die Zeitabhängigkeit der Zersetzung bei hohen Temperaturen bereits dargestellt. Bei 1450 °C findet dagegen keine Kristallisation statt. Diese Temperatur scheint demnach für einen Dauereinsatz geeignet. Die Dichte nimmt geringfügig zu, was auf einen Ausheilungsprozess innerhalb der amorphen Struktur hinweist. Dieser Effekt wurde bereits bei der erhöhten Kriechbeständigkeit ausgelagerter Fasern postuliert. Ein Einfluss auf die Härte ist jedoch nicht zu erkennen.

8 Radikalisches Aushärten vinylfunktionalisierter Polymere

8.1 Einführung und Zielstellung

Die üblicherweise verwendeten präkeramischen Polymere zur Synthese von SiBNC härten über Polykondensationsreaktionen aus. Je nach Vernetzungsreagenz der Monomere werden Methylamin, Ammoniak oder andere Abgangsgruppen abgespalten und vom Gasstrom ausgetragen. Dieser Mechanismus kann in den Grünkörpern, die mit flüssigem bzw. viskosem Polymer hergestellt werden, zu Defekten führen, insbesondere zur Blasenbildung. Prozesse, in denen flüssige Polymere eingesetzt werden, umfassen unter anderem das Ziehen von Fasern [5], die Infiltration von Geweben zur Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen (CMC: ceramic matrix composites) [78; 146], oder die in Kapitel 7 vorgestellte Infiltration polymerer Schäume.

Für diese Verfahren ist es von Vorteil, alternative Härtungsmechanismen ohne Gasentwicklung zu nutzen. Hierzu werden die Ausgangspolymere mit reaktiven Gruppen funktionalisiert, oder aushärtende Zweikomponentensysteme verwendet. Die Vernetzung über Hydrosilylierung ist ein Ansatz, das Polymer über Polyaddition auszuhärten [147]. Dabei wird Tris(hydridosilylethyl)boran als Härter mit einem flüssigen vinylfunktionalisierten Silazan umgesetzt. Der am Silicium gebundene Wasserstoff addiert in die Doppelbindung der Vinylgruppe unter dreifacher Verbrückung der Moleküle durch Bildung von Si-C-Bindungen. Während der thermischen Behandlung kann es bei diesem System jedoch parallel zur Gasentwicklung führen, da die Polykondensation parallel zur Hydrosilylierung stattfindet. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Reaktivität der Ausgangsstoffe, die an Luft selbstentzündlich sind. Somit ist auch die Synthese aufwendig, da ebenso entzündliche Nebenprodukte entstehen, die aufwendig vernichtet werden müssen. Während des Aushärtens verdampft ein Teil des monomeren Borans, wodurch das Aushärteverhalten beeinflusst wird. Für die Silazane, die als keramische Vorläufer eingesetzt werden, eignet sich neben der Hydrosilylierung auch

die Polymerisation ungesättigter Kohlenstofffunktionalitäten. Das im Folgenden vorgestellte Verfahren nutzt radikalische Polymerisation als Vernetzungsreaktion. Es werden Radikalstarter untersucht, die sich ohne Gasentwicklung zersetzen sowie präkeramische Polymere mit ungesättigten Bindungen, die auf diese Weise ausgehärtet werden können.

8.2 Ungesättigte präkeramische Polymere

8.2.1 Homopolymer

Ungesättigte C-C-Bindungen wurden in die Polymere über vinylfunktionalisierte Silane eingeführt. Dazu wird aus Vinyltrichlorsilan und Hexamethyldisilazan (HMDS) Vinyldichlortrimethyldisilazan dargestellt, das mit Bortrichlorid zum Einkomponentenvorläufer Vinyldichlorsilylamino-dichlorboran (VADB) reagiert (Abschnitt 2.1.3). Dieses Monomer wird analog zu TADB mit Methylamin zu dem flüssigen Polymer vernetzt, wobei die Vinylgruppen am Silicium bestehen bleiben.

Die Struktur dieses Polymers wird mit NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 8.1). Dazu wird der Ansatz zunächst bei 90 °C für 3 h im leichten Argon-Strom getempert, um eine Vorvernetzung zu gewährleisten. Methylamin und gegebenenfalls flüchtige Nebenprodukte werden auf diese Weise ausgetragen.

Das Protonensignal bei 7,16 ppm wird dem Lösungsmittel C_6D_6 zugeordnet. Die Verschiebungen um 5,9 ppm werden von der Vinylgruppe am Silicium verursacht. Diese funktionelle Gruppe besitzt drei Protonen, von denen zwei am äußeren Kohlenstoffatom und das Dritte am siliciumgebundenen Kohlenstoffatom liegen. Die beiden Protonen am äußeren Kohlenstoffatom unterscheiden sich weiterhin durch cis- und trans-Stellung zum Silicium. Außerdem spalten sich die einzelnen Protonensignale in Multipletts auf, wodurch keine genaue Zuordnung mehr getroffen werden kann. Die Integration erfolgt dementsprechend über alle Protonen der Vinylgruppe und wird nachträglich durch die Anzahl der beitragenden Protonen (3) geteilt.

Tabelle 8.1: Chemische Verschiebungen des Polymers aus VADB (300.14 MHz; C₆D₆; Me₄Si).

Kernsorte	δ [ppm]	Zuordnung	Integral	Anzahl der Protonen
¹ H	6,10-5,77	-CH=CH ₂	3	3
¹ H	2,70-2,20	N-CH ₃	9,9	3
¹ H	2,0-1,4	NH-(Si/B) ₂	0,84	1
¹ H	0,7-0,4	-NH-CH ₃	2,16	1

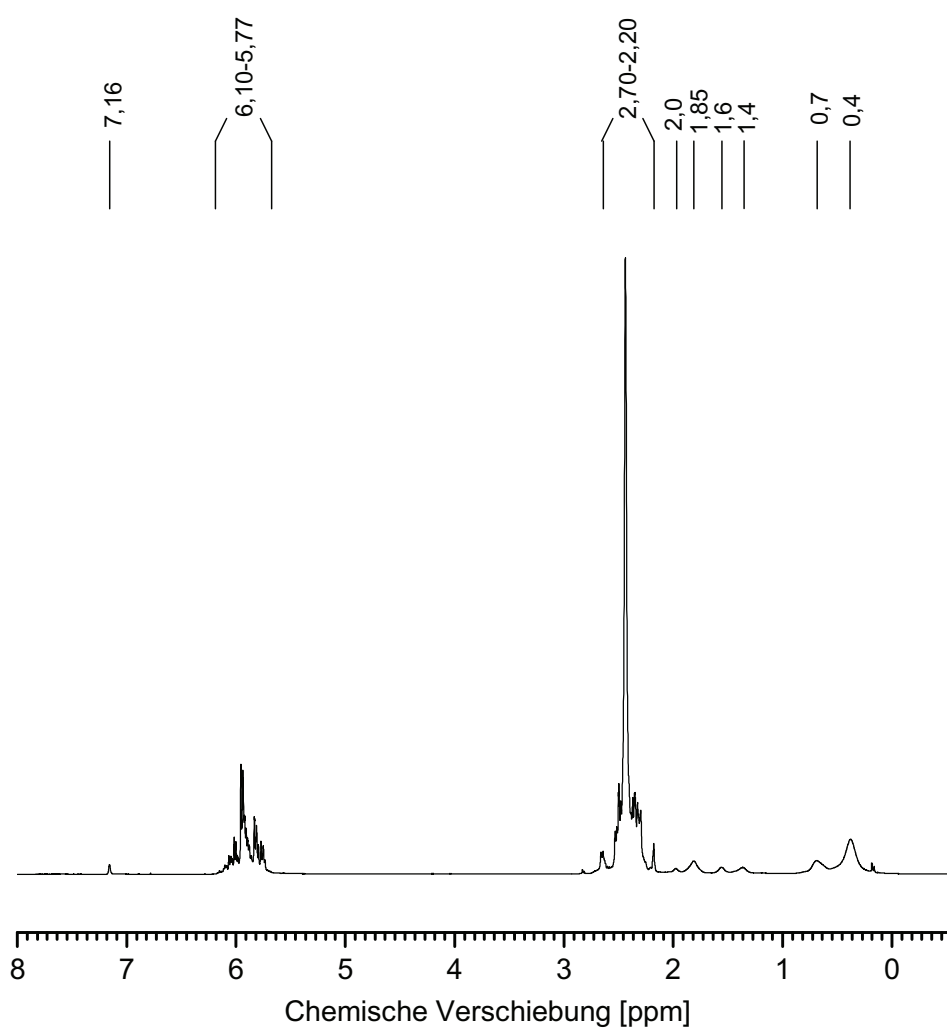


Abbildung 8.1: ¹H NMR-Spektrum des VADB-Polymers in C₆D₆.

Die Protonen der Methylgruppe des Methylamins zeigen Signale um 2,44 ppm. Auch hier ist eine genaue Zuordnung nicht möglich, da sich die Linien der Methylamingruppen mit verschiedenen chemischen Umgebungen überlagern. Methylamin kann endständig an Silicium oder Bor gebunden sein sowie entweder zwei Silicium, zwei Bor oder jeweils ein Silicium und ein Bor verbrücken. Diese Variationen führen zu leicht abweichenden Verschiebungen. Das Integral wird deshalb für diese Protonen gemeinsam bestimmt und durch die Anzahl der Protonen (3) geteilt, um die Menge an Methylamingruppen zu bestimmen.

An Stickstoff gebundene Protonen weisen stark verbreiterte Signale zwischen einer chemischen Verschiebung von 0,4 ppm und 2,0 ppm auf. Die Linien bei 0,4 ppm und 0,7 ppm resultieren aus den Protonen der endständigen Methylamingruppen¹.

Die restlichen verbreiterten N-H-Signale bei 1,4, 1,6, 1,85 und 2,0 repräsentieren das zentrale Silazanstrukturmotiv des Monomers VADB, das durch doppelte Silanzerspaltung mit der Vinyl dichlorsilan- und der BCl₂-Gruppe funktionalisiert wurde.

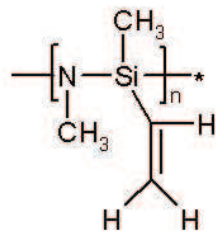
8.2.2 Blockcopolymere

Für eine technische Umsetzung ist VADB nur bedingt geeignet, da die Vinylgruppen im Monomer während der Synthese spontan polymerisieren können und die molekulare Vorstufe mit der Zeit zu einer unschmelzbaren Masse reagiert [46]. Wesentlich einfacher ist die Darstellung von Copolymeren aus den gängigen Vorstufen, wie beispielsweise TADB oder MADB, mit vinylsubstituierten Silazanen. Eine mögliche Beeinträchtigung der Homogenität des Polymers und somit der Keramik muss bei dieser Methode berücksichtigt werden. Deswegen werden die Eigenschaften der copolymeren Vorstufe und der erhaltenen Keramik mit dem Polymer aus VADB als Referenz verglichen.

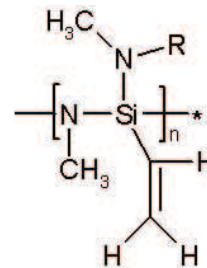
Die eingesetzten Silazane werden aus den kommerziell erhältlichen Vorstufen Vinyltrichlorsilan (VTS) und Vinylmethyldichlorsilan (VMS) mit Methylamin synthetisiert (siehe Abschnitt 2.1.4). Im VTS-Polymer werden die monomeren Einheiten über drei Methylaminbrücken am Silicium vernetzt (Abb. 8.2). VMS-Polymer besitzt nur zwei Vernetzungsstellen am Silicium, da eine Chlorfunktionalität durch eine Methylgruppe substituiert ist. In beiden Verbindungen liegt am Silicium eine Vinylgruppe vor, über

¹Diese Zuordnung wird getroffen, da die gleichen Verschiebungen auch in Abb. 8.3 beobachtet werden. Dort wird Vinyltrichlorsilan mit Methylamin vernetzt, und die einzigen N-H-Bindungen liegen in den endständigen Methylamin-Gruppen vor. Die verbrückenden Stickstoffatome sind alle mit Methylgruppen funktionalisiert.

die später eine Quervernetzung zum Aushärten des Polymers vorgenommen werden kann. Diese Oligomere werden im Verhältnis 1:1 mit den Polyborosilazanen gemischt und durch thermische Polykondensation unter Austrag von Methylamin mit diesen co- vernetzt. Es entstehen vinylfunktionalisierte Blockpolymere, die sich gasfrei aushärten und zu SiBNC-Keramik pyrolysieren lassen.



(a) VMS mit Methylamin.



(b) VTS mit Methylamin (R= Polymer).

Abbildung 8.2: Vinylfunktionalisierte Oligomere für die Covernetzung mit SiBNC-Vorstufen.

Die ^1H NMR-Spektren der Polysilazane aus Vinyltrichlorsilan (VTS) und Vinylmethyldichlorsilan (VMS) sind in Abbildung 8.3, beziehungsweise in Abbildung 8.4 dargestellt. Die Auflistung der chemischen Verschiebungen befindet sich in Tabelle 8.2 und 8.3. Das ^1H NMR-Spektrum des VTS-Polymers zeigt, analog zu dem VADB-Polymer, die Vinylgruppe bei 6,10-5,76 ppm. Diese Gruppe ist entscheidend für die spätere gasfreie Polymerisation. Bei 2,7-2,2 ppm liegt das Signal der Methylgruppen, die zu den verbrückenden und endständigen Methylamineinheiten gehören. Die breiten Signale bei 0,7 ppm und 0,4 ppm werden durch stickstoffgebundenen Wasserstoff verursacht. Die terminalen Methylamingruppen weisen neben der Methylgruppe diesen Wasserstoff auf. Er führt bei Temperaturerhöhung zur Vernetzung durch Polykondensation unter Abspaltung von Methylamin, dem Vernetzungsprozess, über den üblicherweise die Polymere ausgehärtet werden.

Auch im ^1H NMR-Spektrum des VMS-Polymers sind die chemischen Verschiebungen der Vinylgruppe zwischen 6,22 und 5,72 ppm zu erkennen. Die Signale der Methylprotonen in der Methylamingruppe liegen zwischen 2,68 und 2,34 ppm, ähnlich wie bei dem VTS-Polymer. Das stark verbreiterte Signal der am Stickstoff gebundenen Protonen, die in den terminalen Methylamineinheiten vorliegen, tritt hier bei 0,3 ppm auf. Es wird überlagert von dem Signal der siliciumgebundenen Methylgruppen, das bei 0,20 ppm auftritt. Aufgrund der Variation in der chemischen Umgebung entsteht ein weiteres schwaches Signal dieser Gruppen bei 0,04 ppm.

Tabelle 8.2: Chemische Verschiebungen des Polymers aus Vinyltrichlorsilan (300.14 MHz; C₆D₆; Me₄Si).

Polymer	Kernsorte	δ [ppm]	Zuordnung
Vinyltrichlorsilan	¹ H	6,17-5,76	-CH=CH ₂
mit Methylamin	¹ H	2,53-2,36	N-CH ₃
	¹ H	0,6; 0,4	-NH-CH ₃

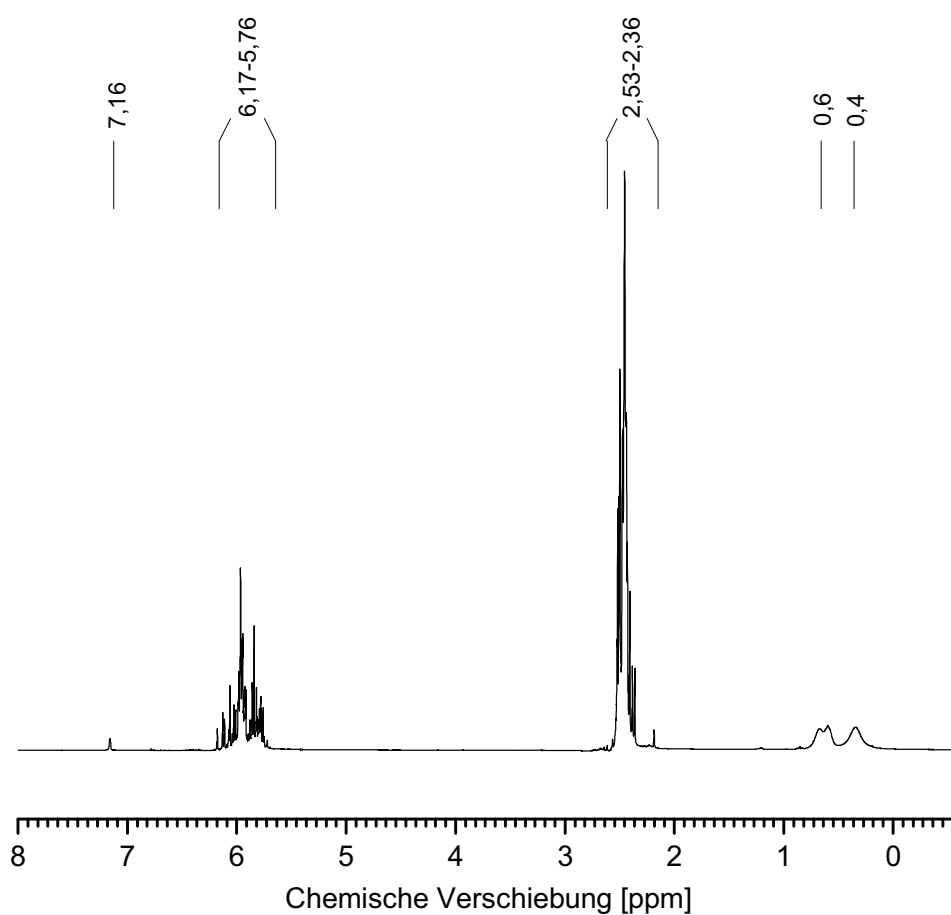


Abbildung 8.3: ¹H NMR-Spektrum des VTS-Polymers in C₆D₆.

Tabelle 8.3: Chemische Verschiebungen des Polymers aus Vinylmethyldichlorsilan (300.14 MHz; C₆D₆; Me₄Si).

Polymer	Kernsorte	δ [ppm]	Zuordnung
Vinylmethyldichlorsilan mit Methylamin	¹ H	6,22-5,72	-CH=CH ₂
	¹ H	2,68-2,34	N-CH ₃
	¹ H	0,3	-NH-CH ₃
	¹ H	0,20; 0,04	Si-CH ₃

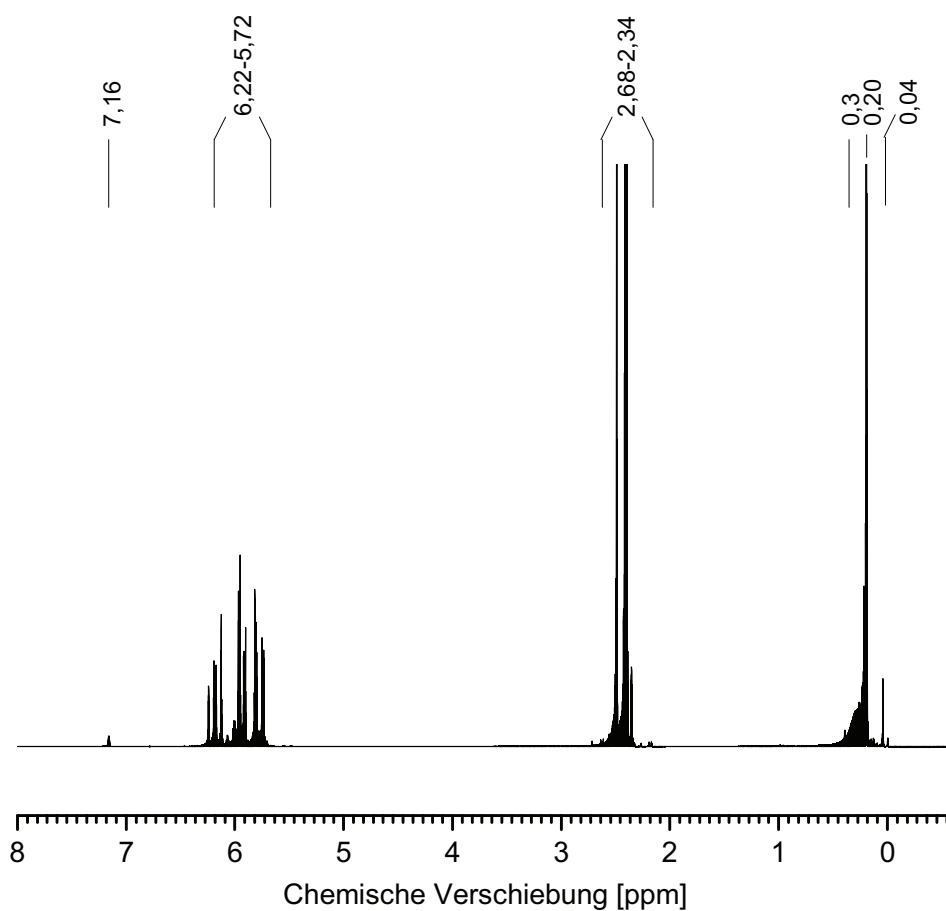


Abbildung 8.4: ¹H NMR-Spektrum des VMS-Polymers in C₆D₆.

8.3 Radikalische Polymerisationsstarter

Die Verwendung instabiler Verbindungen, die bei der Zersetzung radikalische Spezies bilden, ist ein übliches Verfahren zur Polymerisation ungesättigter C-C-Bindungen. Meistens entstehen diese Radikale durch Abspaltung stabiler gasförmiger Moleküle, wie CO_2 aus Dibenzoylperoxid (Abb. 8.5) und Di-tert-butylperoxyoxalat [148] oder N_2 aus Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) (Abb. 8.6). Radikalstarter werden in kleinen Mengen (0,5-2 gew.%) zu den flüssigen Ausgangsverbindungen gegeben und anschließend durch thermische Behandlung oder Bestrahlung zersetzt.

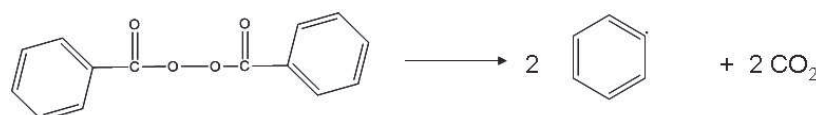


Abbildung 8.5: Zersetzung von Dibenzoylperoxid in Radikale und CO_2 .

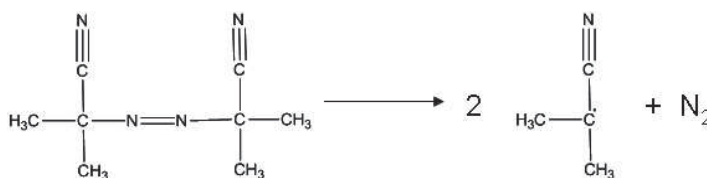


Abbildung 8.6: Thermisch induzierte Radikalbildung von Azo-bis(isobutyronitril).

Die Vernetzung durch radikalische Polymerisation soll hier jedoch gerade die Entstehung von Gasen während des Aushärtens verhindern, deshalb müssen Radikalstarter eingesetzt werden, die sich ohne Gasentwicklung zersetzen. Die untersuchten Verbindungen müssen drei Anforderungen erfüllen. Erstens dürfen sie nicht mit anderen funktionellen Gruppen der Polysilazane reagieren. Zweitens sollte die Zersetzungstemperatur in einem Bereich liegen, wo das Aushärten nicht durch Polykondensation stattfindet, also möglichst unter $200\text{ }^\circ\text{C}$. Drittens muss die Polymerisation bis zum Aushärten des Polymers fortschreiten.

Als möglicher Radikalstarter wurde Benzopinacol getestet (Abb. 8.7). Bei erhöhter Temperatur ($60\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$) bilden sich die Radikale. Diese übertragen Wasserstoff auf Vinylgruppen und lösen so die Kettenreaktion aus [149]. Dieser Mechanismus unterscheidet sich von dem Additionsmechanismus, mit dem beispielsweise AIBN-Radikale die Polymerisation auslösen. Wird Polyvinylmethylborosilazan mit Benzopinacol auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wird jedoch eine Gasentwicklung beobachtet. Sie ist auf die Ent-

stehung von Methylamin und Ammoniak durch Reaktion der OH-Gruppen mit dem Silazan zurückzuführen. Es kann keine gasfreie Polymerisation durchgeführt werden.

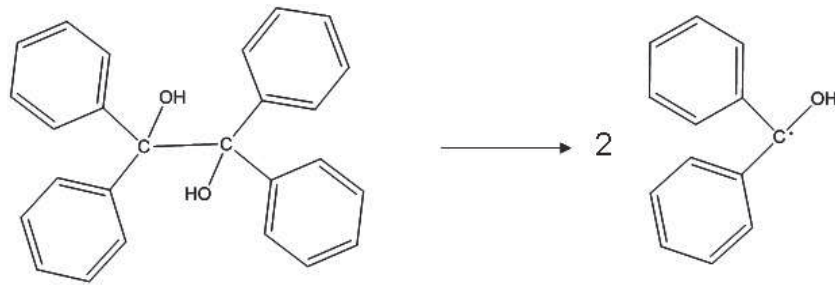


Abbildung 8.7: Entstehung von Radikalen bei Benzopinacol.

Eine weitere Verbindung, die durch homolytische C-C-Bindungsspaltung Radikale bildet, ist Dimethyldiphenylbutan, das unter dem Markennamen Perkadox 30 (Fa. AkzoNobel, Amsterdam, Holland) erhältlich ist (Abb. 8.8). Laut Herstellerdatenblatt beträgt die Halbwertszeit der Zersetzung 10 h bei einer Temperatur von 237 °C. Es wurden bei 180 °C Aushärteversuche durchgeführt. Die Polymermischung konnte innerhalb von 15 h ausgehärtet werden. Es ist bei dieser Temperatur und so großer Haltezeit jedoch nicht festzustellen, zu welchem Anteil das Polymer aufgrund der Radikale aushärtet und wie viel Methylamin kondensiert. Günstiger sind Radikalstarter mit geringerer Zersetzungstemperatur.

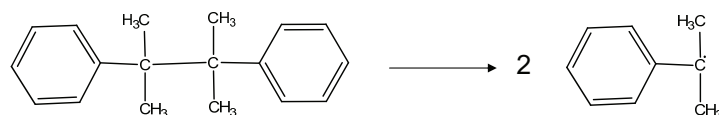


Abbildung 8.8: Homolytische Spaltung der C-C-Bindung von Dimethyldiphenylbutan (Perkadox 30).

Die Zersetzung des in Abbildung 8.9 dargestellten Alkoxyamins führt in Anwesenheit von Vinylgruppen zu einer *Living free radical polymerization* [150; 151; 152]. Mit diesem Ausdruck wird eine Reaktion bezeichnet, in der das radikalische Molekül eine ungesättigte Bindung angreift. Das daraus entstehende neue Radikal wird mit Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) abgesättigt. Da TEMPO als stabiles Radikal wieder abgespalten werden kann, findet ein kontrolliertes schrittweises Kettenwachstum statt. Es wurde berichtet, dass auf diese Weise die Polydispersität der Makromoleküle gut kontrolliert werden kann [150; 153]. Dieser Reaktionsmechanismus ermöglicht

eine gasfreie Polymerisation und wird aus diesem Grund für das Aushärten präkeramischer Polymere getestet. Die in Abbildung 8.9 dargestellte Verbindung Phenyltetramethylpiperidinyloxy-ethan wurde nach der Vorschrift in [152] synthetisiert. Bei den Versuchen mit Polyvinylmethylborosilazan konnte jedoch kein Aushärten erzielt werden, möglicherweise aufgrund von Nebenreaktionen, die den Mechanismus abbrechen.

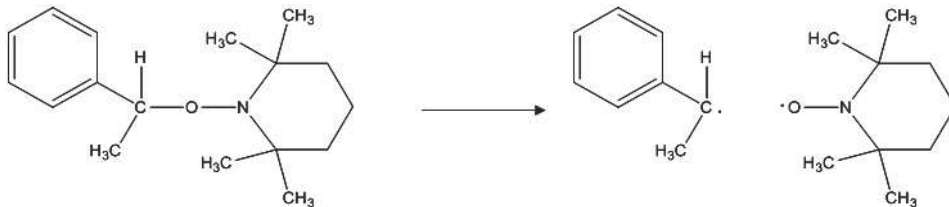


Abbildung 8.9: Zersetzung von Alkoxyamin-Radikalstarter in den Radikalstarter und TEMPO.

Der Radikalstarter Bis(1-methyl-1-phenylethyl)peroxid, üblicherweise als Dicumylperoxid bezeichnet, zersetzt sich nicht unter der Abspaltung von Sauerstoff, wie man zunächst vermuten könnte, sondern unter homolytischer Spaltung der Peroxidgruppe (Abb. 8.10) [154]. Diese Radikale lösen eine Polymerisation aus und werden deswegen auch kommerziell zum Nachvernetzen, beispielsweise von Polyethylen, eingesetzt. Mit dieser Verbindung konnten die vinylfunktionalisierten Polymere bei 160 °C innerhalb von 5-15 min gasfrei ausgehärtet werden. Sie wird daher im folgenden Abschnitt als Vernetzungsmittel eingesetzt.

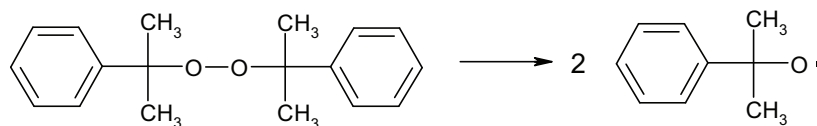


Abbildung 8.10: Radikalbildung von Dicumylperoxid.

8.4 Aushärten und Keramisierung

Die Covernetzung der Vinylsilazane aus VTS und VMS mit Borosilazanen aus TADB und MADB wird durch thermische Polykondensation unter Methylaminabspaltung aus Mischungen der beteiligten Polymere erreicht. Es ergeben sich die Kombinationen aus TADB-VTS, TADB-VMS, MADB-VTS und MADB-VMS. Diese Bezeichnungen beziehen sich im Folgenden auf die Polymermischungen, also auf die Verbindungen nach der Umsetzung der Monomere mit Methylamin und nach der Covernetzung.

Ein weiteres untersuchtes Stoffsystem ist das Copolymer aus den Aminolyseprodukten von VADB und Hydridomethyldichlorsilan (HMS), um den Einfluß einer Si-H-Bindung im Polymer auf das Aushärteverhalten und die keramische Ausbeute zu bestimmen. Es soll getestet werden, ob diese Funktion möglicherweise durch Hydrosilylierung der Vinylgruppe zum Aushärten beitragen könnte und so zu einer höheren Vernetzung führt.

Bei dem verwendeten Temperaturprogramm der Copolymerisation muss einerseits eine ausreichende Vorvernetzung erreicht werden, da die Mischung ansonsten später nicht durch Vinylpolymerisation ausgehärtet werden kann. Andererseits muss die Viskosität unter einer für die Verarbeitung geeigneten Grenze bleiben. In einer Destillationsapparatur wird daher unter leichtem Argon-Strom folgendes Temperaturprogramm verwendet:

- 70°C: 3 h
- 100°C: 3 h
- 160°C: 3 h
- 200°C: 1 h

Die resultierenden Polymere sind bei Raumtemperatur flüssig und zeigen ölartige Viskosität. Wird das dargestellte Temperprogramm nach dem Schritt bei 160 °C abgebrochen, kann die Flüssigkeit nicht durch die Zugabe des Radikalstarters ausgehärtet werden. Nach der vollständigen Temperbehandlung hingegen erstarrt das Polymer durch die Zugabe von 2 gew.% Dicumylperoxid bei Raumtemperatur und anschließendem Erwärmen bei 130 °C nach 75 min und bei 160 °C innerhalb von 5-15 min (Abb. 8.11).

Der Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation zur Vernetzung der Silazane ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Zunächst liegen flüssige Oligomere vor.

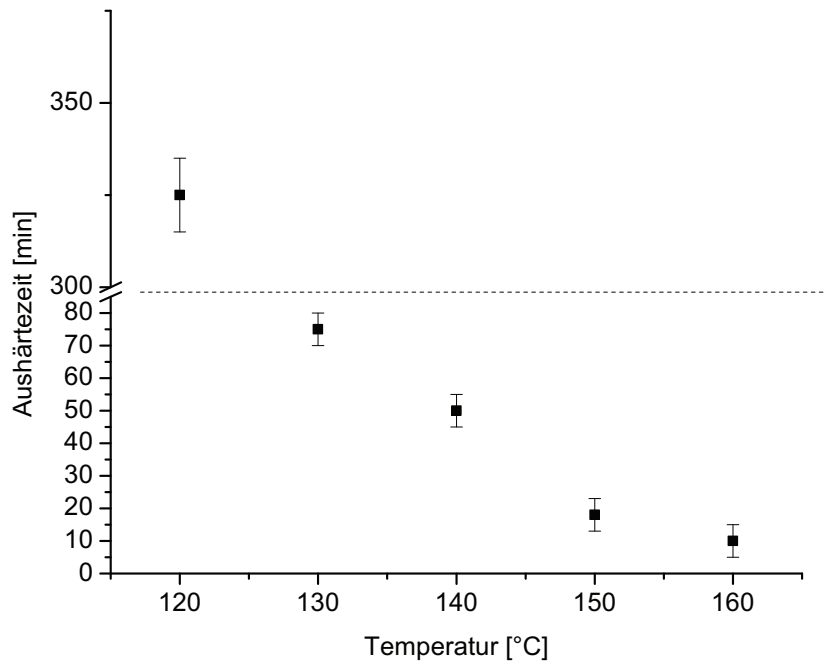


Abbildung 8.11: Temperaturabhängigkeit der Aushärtezeit, bestimmt an TADB-VTS-Copolymer mit 2 gew.% Dicumylperoxid.

Zugegebenes Dicumylperoxid zersetzt sich beim Erwärmen und bildet Radikale, die an die Vinylgruppen der Oligomere addiert werden. Anschließend vernetzen weitere Vinylgruppen der benachbarten Makromoleküle durch Kettenwachstum mit diesen Oligomeren. Auf diese Weise erhöht sich der Vernetzungsgrad, bis die Polymere ausgehärtet sind. In diesen Systemen ist der Polymerisationsmechanismus sterisch behindert und es entstehen nur kurze Kohlenstoffketten. Deshalb müssen die Oligomere vor dem Einsatz des Radikalstarters durch thermische Polykondensation unter Abspaltung von Methylamin vorvernetzt werden, um unschmelzbar auszuhärten.

Die ausgehärteten Polymere werden mit Infrarot-Schwingungsspektroskopie untersucht (Abb. 8.13). Aufgrund der vergleichbaren Struktur ähneln sich die Spektren des ausgehärteten VADB-Polymers und der Copolymere. Die Signalintensitäten der Vinylgruppen bei 3053 cm^{-1} (ν Vinyl-CH) und 1592 cm^{-1} (ν C=C) sind im Vergleich zum ungehärteten VADB-Polymer bei allen Systemen nach dem Aushärten herabgesetzt (Banden zugeordnet nach [155]). Ein Großteil der Vinylgruppen wurde durch die Zersetzung des Radikalstarters bereits polymerisiert, und liegt nun als abgesättigte Kohlenstoffkette in dem Polymer vor. Deren Signal bei 2900 cm^{-1} [156] wird durch die ν -CH-Schwingungen der Methylamin-Gruppen von 2950 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} überlagert und kann daher nicht getrennt beobachtet werden.

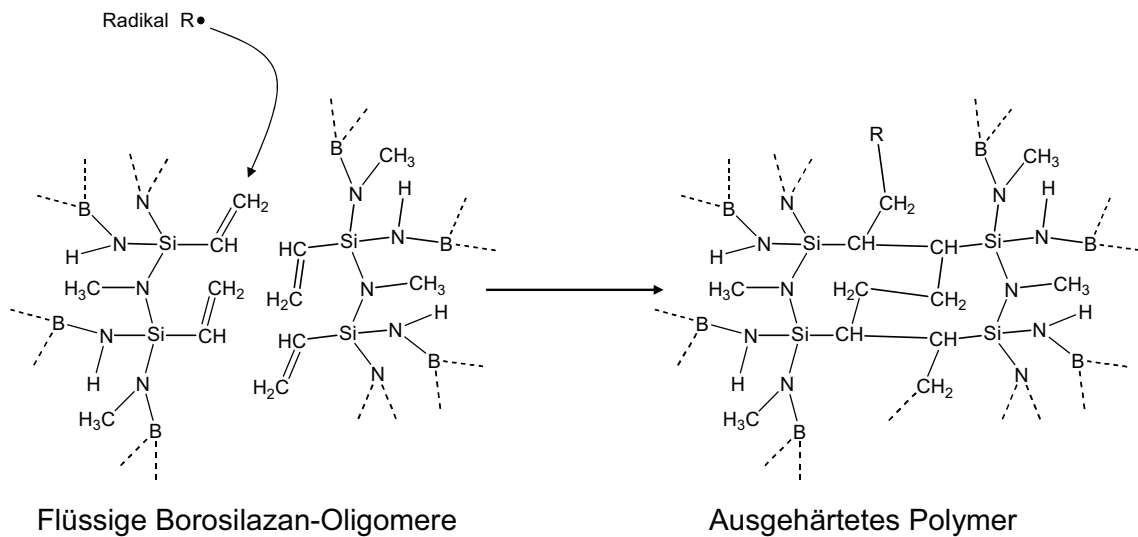


Abbildung 8.12: Schematische Darstellung des Aushärtemechanismus über radikalische Polymerisation.

Die MADB-haltigen Copolymere zeigen ein zusätzliches Signal bei 1252 cm^{-1} . Auch im TADB-VMS-Polymer ist es zu erkennen, jedoch mit sehr geringer Intensität. Diese Bande wird Methylgruppen zugeordnet, die an Silicium gebunden sind. Deren Konzentration ist in MADB-VMS am höchsten, da beide Baugruppen des Copolymers diese Funktion tragen. Im System TADB-VMS verursachen nur die VMS-Oligomere diese Schwingung. Daher resultiert das schwache Signal.

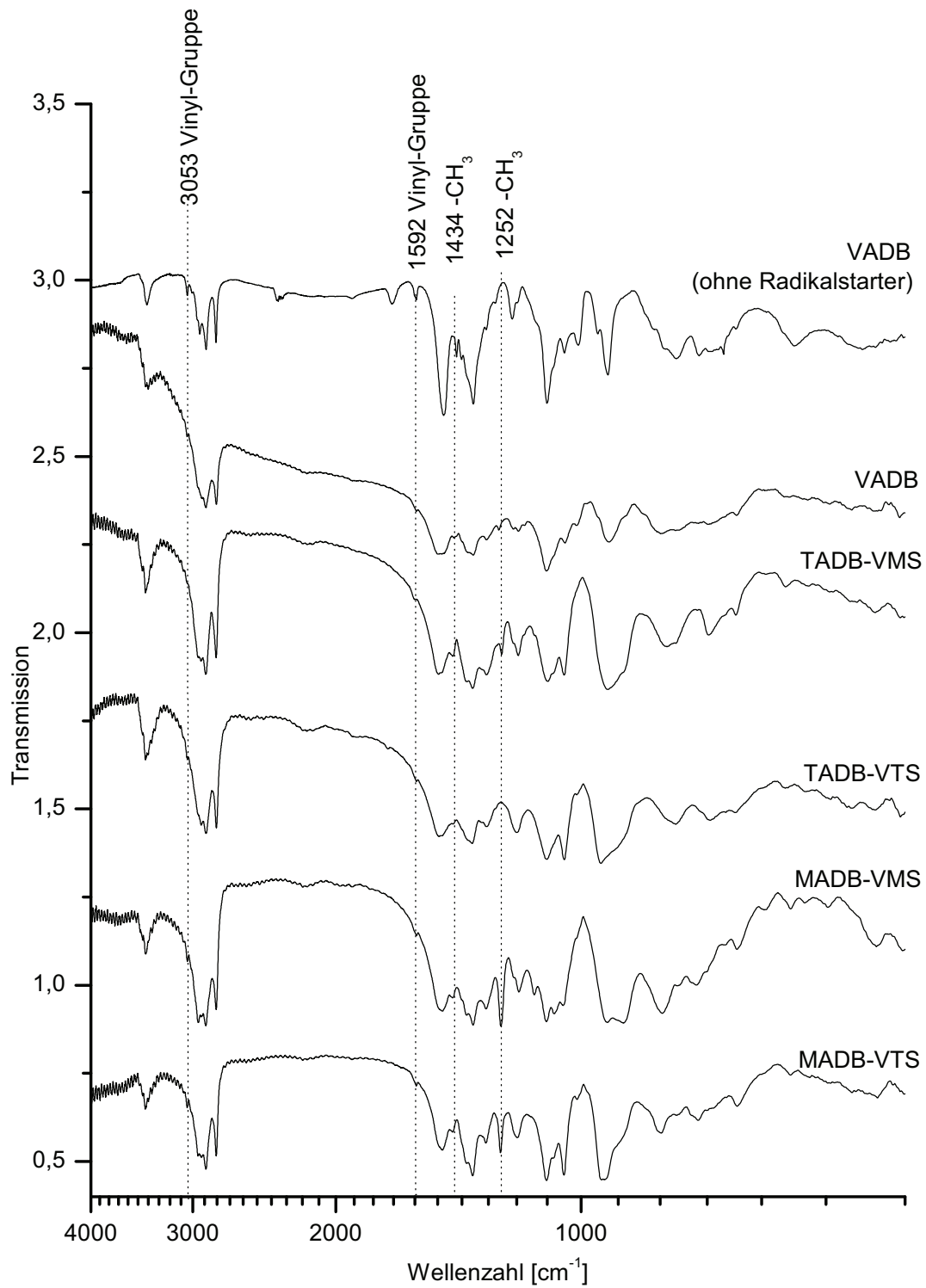


Abbildung 8.13: Infrarotspektren der vinylhaltigen Polymermischungen nach dem Aushärten (flüssiges VADB-Polymer vor dem Aushärten zum Vergleich).

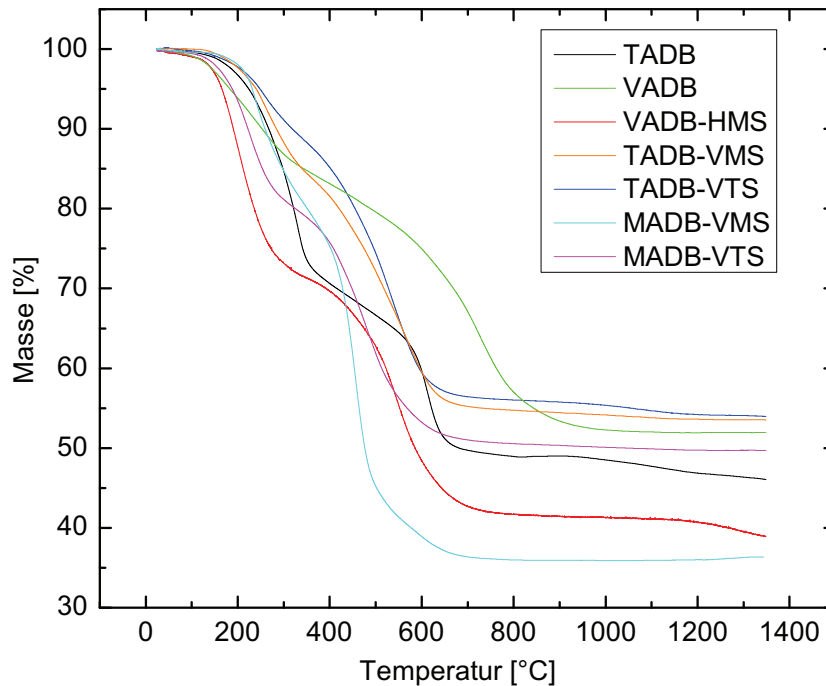


Abbildung 8.14: Thermogravimetrische Analyse der Polymere aus den angegebenen Monomeren, ausgehärtet mit Dicumylperoxid (10 °C/min, Argon).

In der TGA wird die Keramisierung der erhaltenen Feststoffe untersucht (Abb. 8.14). Zum Vergleich ist die Zersetzung von TADB-Polymer dargestellt. Diese Kurve unterscheidet sich von Abbildung 5.2, da unterschiedliche Vernetzungsgrade aufgrund der thermischen Vorbehandlung vorliegen.

Die Polymermischung aus VADB-HMS zeigt einen vergleichsweise hohen Massenverlust. HMS bildet mit Methylamin kettenförmige Oligomere ohne Quervernetzung. Auch nach der thermischen Vorvernetzung durch Polykondensation sind diese Anteile nur schwach in das Netzwerk eingebunden und somit flüchtiger als dreidimensional hochvernetzte Polysilazane. Kettenförmige Silazane zeigen bereits bei 300 °C einen Massenverlust von über 80% [157]. Eine mögliche Vernetzung über Hydrosilylierung der Vinylgruppen oder Dehydrokopplung zwischen N-H- und Si-H-Funktionen verbessert demnach nicht die keramische Ausbeute, der Verlust flüchtiger Komponenten überwiegt. Die VMS-Oligomere sind ebenso kettenförmig, zeigen in Kombination mit dem TADB-Silazan nach der Vernetzung jedoch ein anderes Degradationsverhalten. Da an diesen Molekülen die Vinylgruppen sitzen, werden sie durch Dicumylperoxid quervernetzt und führen somit gerade zur gasfreien Aushärtung der Mischung. So werden die vormals flüchtigen Komponenten im Polymer gebunden und nicht mehr

Tabelle 8.4: Anteil der Elemente in den Keramiken [gew.%] und die berechnete Zusammensetzung.

	Si	B	N	C	O	Zusammensetzung
VADB	27,69	10,68	35,97	24,64	0,81	SiBN _{2,6} C ₂
VADB-HMS	41,57	7,93	28,34	22,36	0,48	Si ₂ BN _{2,8} C _{1,9}
TADB-VTS	36,73	7,28	37,52	18,42	0,77	Si ₂ BN ₄ C _{2,3}
TADB-VMS	33,27	6,42	35,63	23,70	0,85	Si ₂ BN _{4,3} C _{3,3}
MADB-VTS	34,18	6,49	34,48	23,81	0,86	Si ₂ BN _{4,1} C _{3,3}
MADB-VMS	39,72	7,78	27,10	24,61	0,71	Si ₂ BN _{2,7} C _{2,9}

ausgetragen. Das TADB-VMS-Polymer zeigt deswegen ein vergleichbares Zersetzungsverhalten wie die TADB-VTS-Mischung. VTS ist schon vor der Dicumylperoxid-Aushärtung dreidimensional vernetzt, die Reaktion der Vinylgruppen erhöht jedoch noch den Polymerisationsgrad. Eine etwas geringere keramische Ausbeute weist MADB-VTS-Polymer mit 50% auf. Die geringere Quervernetzung an dem methyloxyfunktionalisierten Silicium führt möglicherweise zum leichteren Austrag niedermolekularer Fragmente. Die ungünstigste Kombination zeigt MADB in Verbindung mit dem linearen VMS. Hier scheint die Quervernetzung der Vinylgruppen nicht mehr auszureichen, um die Abspaltung flüchtiger Spezies zu verhindern. Der Massenverlust dieser Mischung während der Pyrolyse ist am deutlichsten ausgeprägt, dabei beträgt die Ausbeute nur 36%.

Beide TADB-Mischungen (mit VMS und VTS) sowie MADB-VTS ähneln in der Degradation dem Einkomponentenvorläufer VADB. Die keramische Ausbeute beträgt zwischen 50% und 55%, damit übertreffen diese Verbindungen die Ausbeute von TADB-abgeleitetem Polymer (46%). Aufgrund der geringen Vorvernetzung, die nötig ist, damit die Polymermischung flüssig vorliegt, ist die Ausbeute generell relativ gering. Die höheren Ausbeuten, die in der Literatur berichtet werden, beziehen sich auf Polymere, die bei Raumtemperatur bereits fest sind, beziehungsweise ungeschmolzen getempert wurden² [4; 14]. Die TADB-Ausbeute wird übertroffen, weil ein höherer Vernetzungsgrad aufgrund der radikalischen Polymerisation vorliegt.

Die hier vorgestellten Polymersysteme wurden nach dem üblichen Programm bis 1400 °C mit anschließender Haltezeit von 3 h bei dieser Temperatur pyrolysiert. Durch die unterschiedliche Zusammenstellung der Mischungen variiert die Zusammensetzung der Keramiken (Tabelle 8.4). Trotz des Einsatzes eines sauerstoffhaltigen

²Vergleiche auch mit Abbildung 5.2, den Polymeren für den Faserspinnprozess, die ebenfalls eine höhere Ausbeute zeigen.

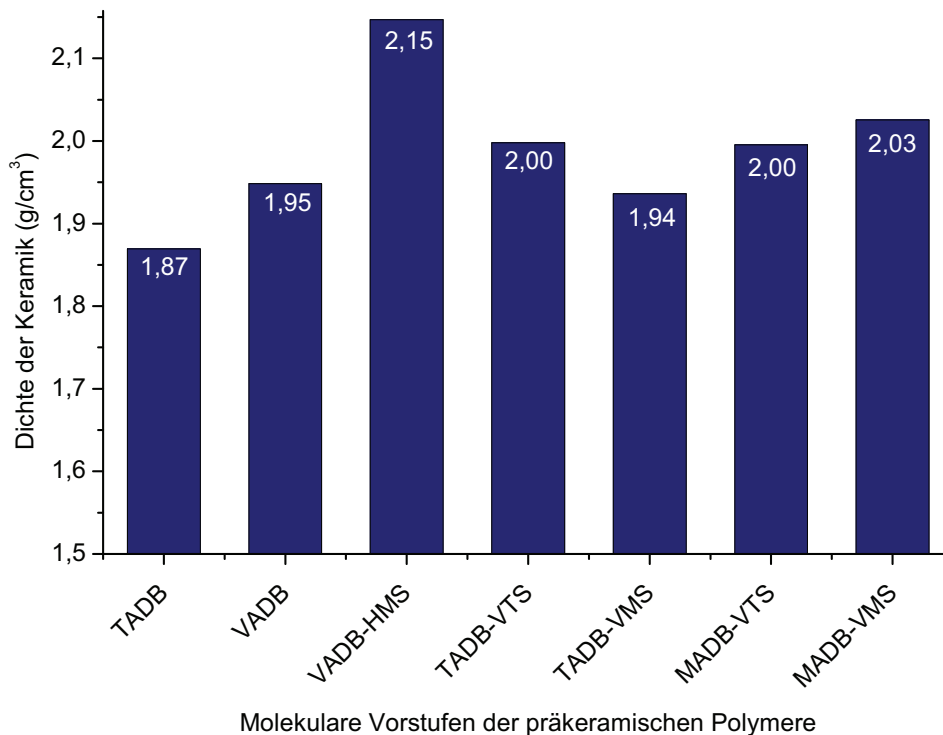


Abbildung 8.15: Dichte der Keramiken nach der Pyrolyse bei 1400°C.

Radikalstarters kann der Sauerstoffgehalt immer unter 1 gew.% gehalten werden. Er kann damit als Verunreinigung vernachlässigt werden. Die Einführung einer Vinylgruppe in die molekulare Vorstufe führt zu einer deutlichen Zunahme des Kohlenstoffgehalts. Die TADB-abgeleitete Keramik hat eine Zusammensetzung von $\text{SiBN}_{2,5}\text{C}_{1,2}$ (Tabelle 5.1 auf Seite 57), die Keramik aus VADB eine Zusammensetzung von $\text{SiBN}_{2,6}\text{C}_2$. Kohlenstoff wird bereits im Polymer fester in das Netzwerk eingebaut, da er bei der radikalischen Quervernetzung die Brücken zwischen Silicium bildet. Einen erhöhten Kohlenstoffgehalt weisen alle radikalisch ausgehärteten Mischungen auf. Das Silicium-Bor-Verhältnis beträgt für alle Keramiken aus Co-Polymeren 2:1 und spiegelt damit das Verhältnis des eingesetzten borfreien Vinylsilazans und des Borosilazans wider. In der Keramik aus VADB entspricht das Silicium-Bor-Verhältnis dagegen wie in MADB, TADB oder DMTA 1:1, dieses Verhältnis wird schon durch die molekulare Vorstufe bestimmt.

Die Dichte der Keramiken aus vinylhaltigen Polymeren ist in Abb. 8.15 dargestellt. Sie liegt für alle Keramiken über der Referenz der TADB-Keramik. Möglicherweise führt schon die radikalische Polymerisation zu einem Abbau von freiem Volumen.

Die chemische Umgebung von Silicium in den entstandenen keramischen Netz-

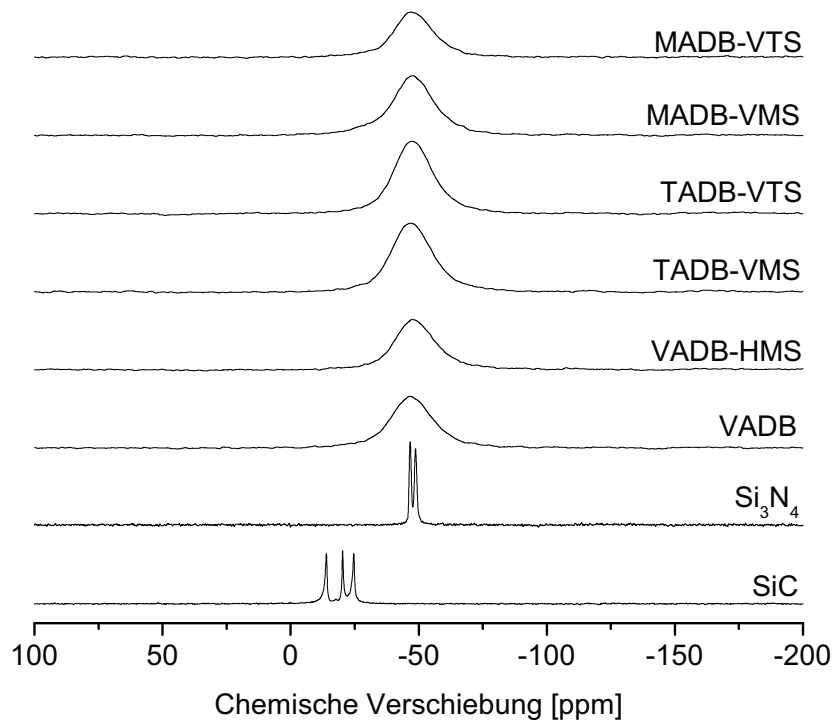


Abbildung 8.16: ^{29}Si MAS-NMR Spektren der Keramiken aus vinylhaltigen Polymermischungen; kristallines SiC und Si_3N_4 werden als Referenz angegeben.

werken wurde mit ^{29}Si MAS-NMR untersucht (Abb. 8.16). In den polymeren Vorstufen liegen am Silicium unterschiedliche funktionelle Gruppen vor. TADB-abgeleitetes Polymer enthält SiN_4 -Einheiten, dagegen enthalten MADB-, VADB- und VTS-Vorstufen SiN_3C -Einheiten. Lineares VMS-Polymer ist nur über zwei Stickstoffbrücken vernetzt und enthält somit SiN_2C_2 -Einheiten, HMS-Polymer enthält SiHCN_2 -Einheiten. Die ^{29}Si MAS-NMR-Signale der pyrolysierten Materialien bei etwa -47 ppm sind durch die amorphe Verzerrung stark verbreitert. Der Vergleich zu den binären kristallinen Phasen SiC und Si_3N_4 zeigt die Übereinstimmung der Signalpositionen mit SiN_4 -Tetraedern, unabhängig von dem verwendeten Polymer. Während der Pyrolyse findet demnach eine starke strukturelle Umordnung statt, in der die Si-C-Bindungen der Vorstufen in Si-N-Bindungen umgewandelt werden.

8.5 Thermische Stabilität der Keramik

Mit TGA und Röntgenpulveraufnahmen wird die Zersetzung und das Kristallisationsverhalten der Keramiken bei erhöhter Temperatur untersucht. Wie schon bei den Untersuchungen in Abschnitt 5.2 findet in der TGA keine vollständige Zersetzung der keramischen Systeme statt und es wird kein stabiler Endwert erreicht (Abb. 8.17 und Abb. 8.18). In Tabelle 8.5 ist daher wieder die Auswahl von Messpunkten zur systematischen Kurvenbeschreibung aufgelistet. Das Material aus der Einkomponentenvorstufe VADB zeigt zum Ende der Messung einen Masseverlust von 12,5 gew.%. Die Zersetzung bis 2,5 gew.% findet bei einer Temperatur von 1750 °C statt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Copolymere mit den linearen Silazanbeimischungen aus HMS und VMS. 2,5 gew.% Massenabnahme treten bei Temperaturen zwischen 1774 °C bis 1800 °C auf. Etwas früher, bei 1718 °C für MADB-VTS, beziehungsweise 1733 °C für TADB-VTS, zersetzen sich die Keramiken aus VTS-haltigen Copolymeren. Auch der Endwert der Messkurven liegt bei den VTS-abgeleiteten Materialien mit 20 gew.% bis 30 gew.% Verlust unter den Werten für VADB und den Copolymeren mit linearen Silazanen HMS und VMS. Deren Massenabnahme beträgt etwa 10 gew.%. Letztere ähneln somit in ihrem Zersetzungsverhalten den Keramiken der Einkomponentenvorstufen MADB und TADB (vgl. Tabelle 5.2).

Tabelle 8.5: Vergleich des Masseverlustes der Keramiken aus vinylhaltigen Vorstufen, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min, Helium).

Vorstufe	Masseverlust von 2,5% bei [°C]	Masseverlust von 5% bei [°C]	Masseverlust bei T_{max} [gew.%]
VADB	1750	1817	12,5
VADB-HMS	1774	1820	11,3
MADB-VTS	1718	1777	23,1
MADB-VMS	1779	1830	9,4
TADB-VTS	1733	1778	29,3
TADB-VMS	1801	1843	11,5

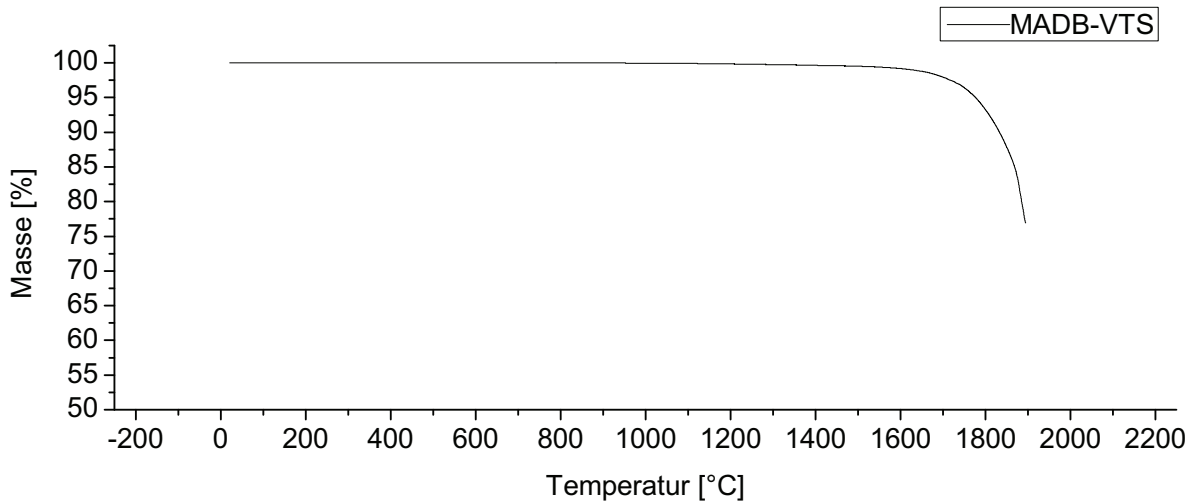
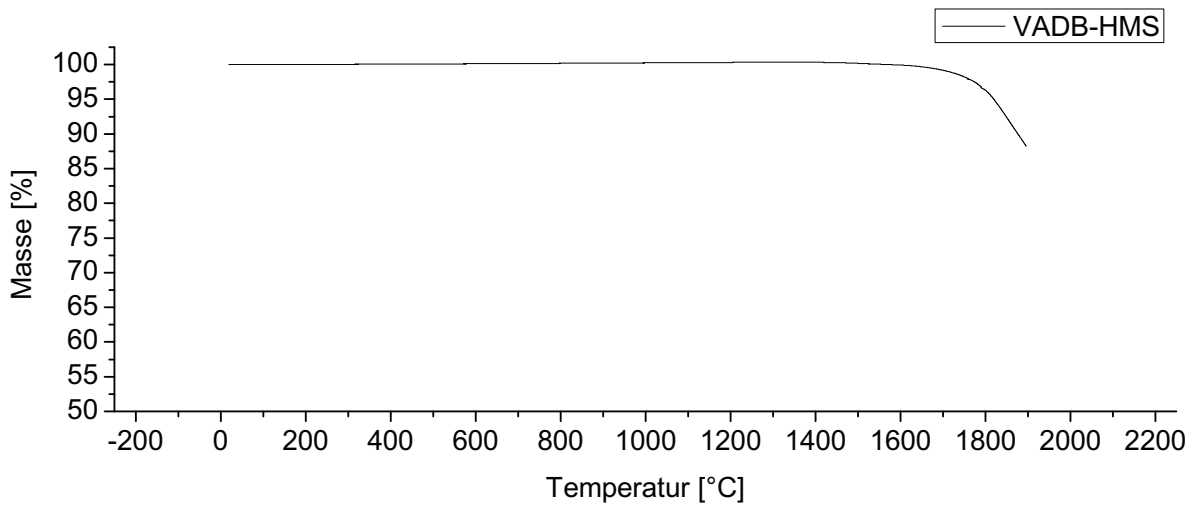
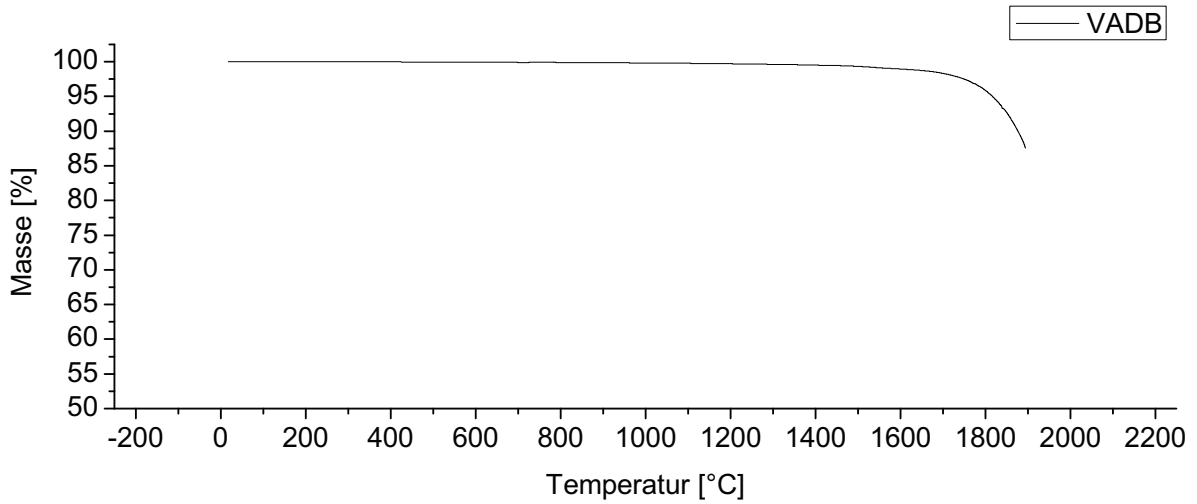


Abbildung 8.17: Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus VADB, VADB-HMS und MADB-VTS bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

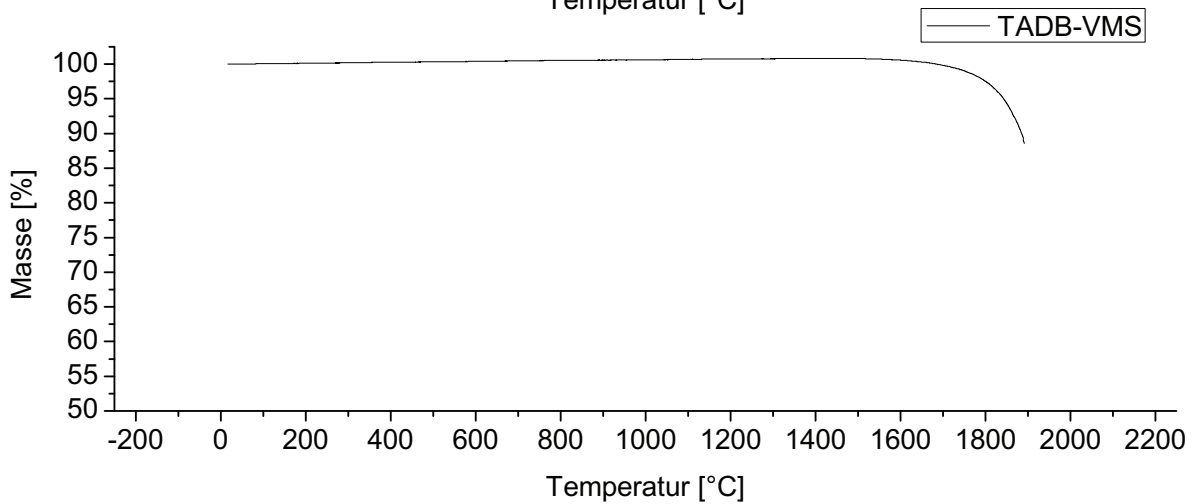
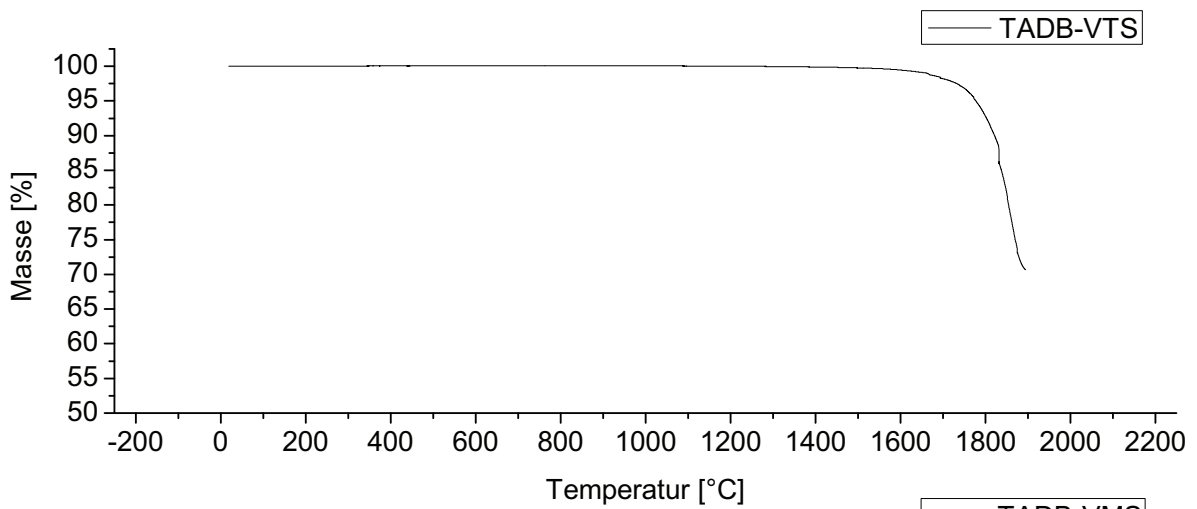
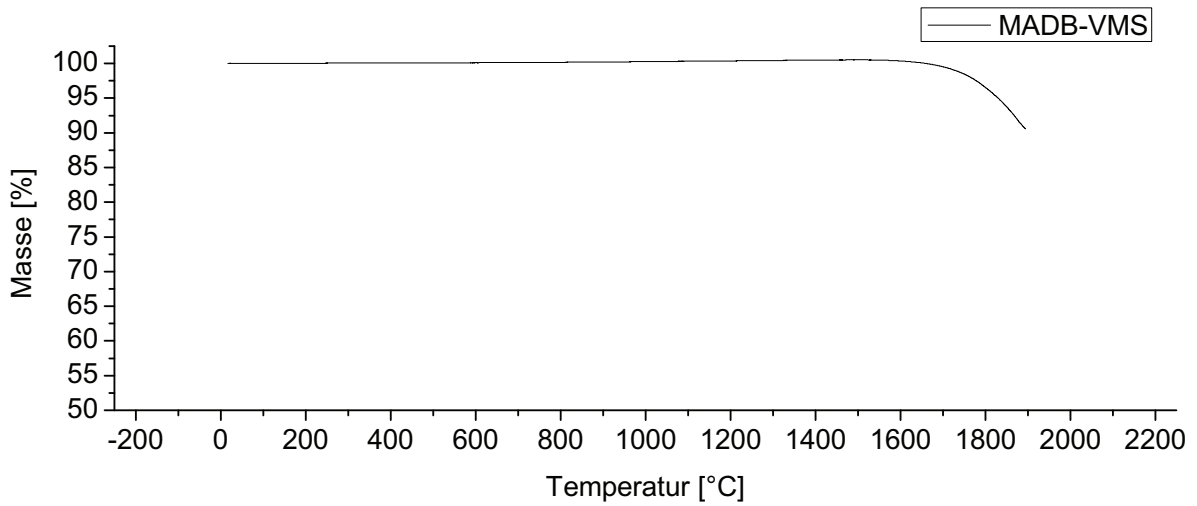


Abbildung 8.18: Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus MADB-VMS, TADB-VTS und TADB-VMS bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

Nach der TGA bis 1900 °C liegt in allen untersuchten Keramiken fehlgeordnet kristallisiertes SiC vor (Abb. 8.19-8.24), in den Röntgenaufnahmen von Keramiken aus VADB-HMS und MADB-VMS ist Intensität von turbostratischem BN erkennbar³. Die dreistündigen Auslagerungsversuche bei 1660 °C führen ebenso wie bei den Einkomponentenvorstufen MADB (Abb. 5.5), TADB (Abb. 5.6) und DMTA (Abb. 5.7) zur Bildung von kristallinen Anteilen aus SiC. Einige der Keramiken aus vinylhaltigen Vorstufen neigen jedoch bereits bei einer Temperatur von 1556 °C zur Kristallisation, die in den Vorstufen MADB, TADB und DMTA nicht zu beobachten ist. Das Material aus der vinylhaltigen Vorstufe VADB bildet bei diesen Auslagerungsversuchen bereits leichte Reflexe aus ebenso wie die Verbindung aus VADB-HMS und TADB-VTS. Deutlicher sind die Intensitäten bei MADB-VMS. Die Keramiken aus TADB-VMS und MADB-VTS behalten nach dieser Temperaturbehandlung den amorphen Zustand bei. Die Beeinträchtigung der Kristallisationsresistenz ist demnach nicht auf eine inhomogene Elementverteilung aufgrund der Copolymerisation zurückzuführen, da auch der Einkomponentenvorläufer VADB eine erhöhte Tendenz zur SiC-Bildung zeigt. Im Gegensatz dazu weisen gerade bestimmte Mischungen eine vergleichbare Stabilität wie MADB oder TADB auf. Unter Berücksichtigung der TGA bis 1900 °C zeichnet sich insbesondere TADB-VMS durch eine hohe keramische Ausbeute, geringen Massenverlust der Keramik und gute Kristallisationsstabilität aus.

³Die Zuordnung der Reflexe erfolgt wie in den Abschnitten 4 und 5.2.

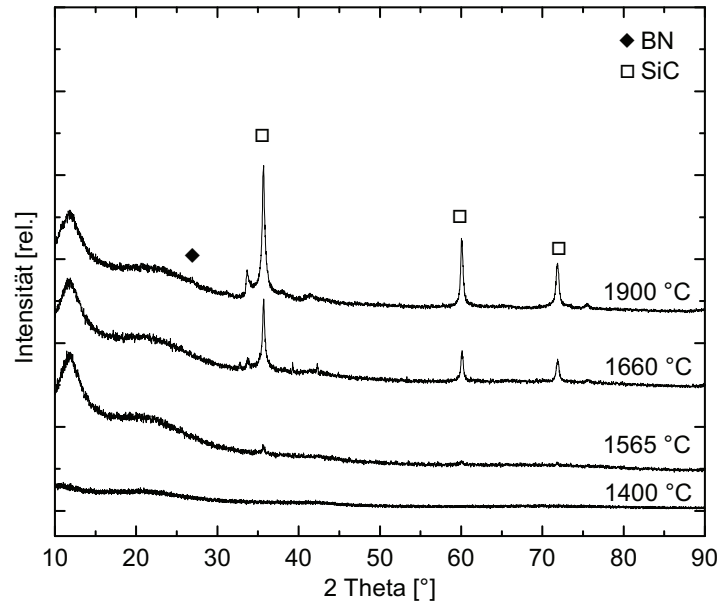


Abbildung 8.19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus VADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

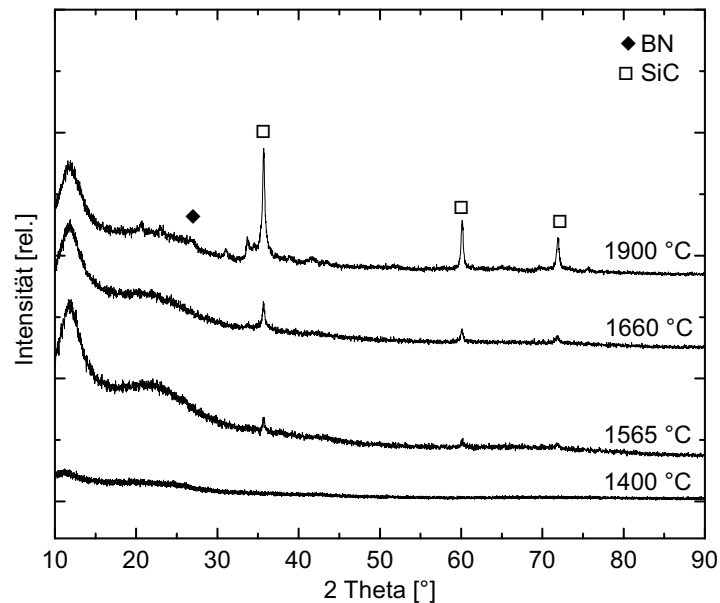


Abbildung 8.20: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus VADB-HMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

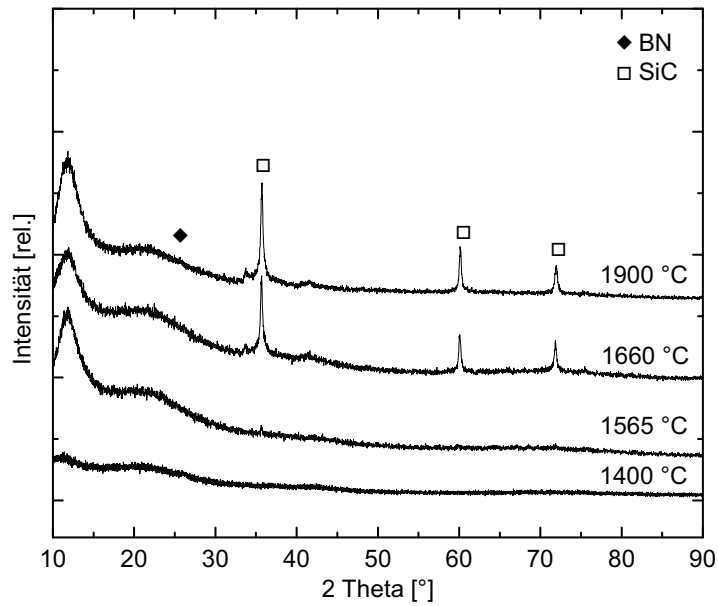


Abbildung 8.21: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus TADB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

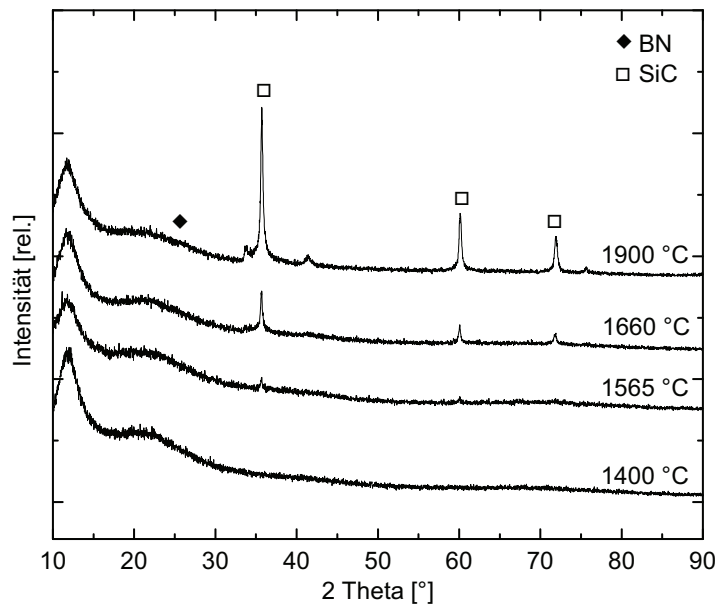


Abbildung 8.22: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus TADB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

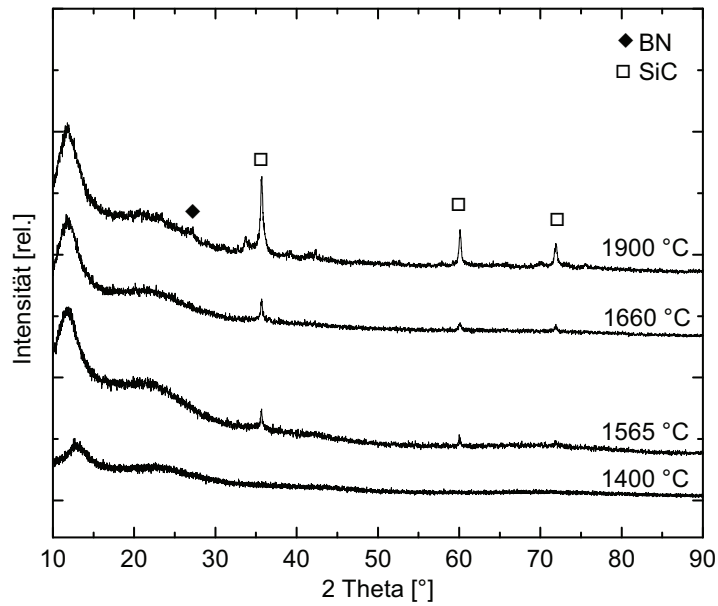


Abbildung 8.23: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus MADB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

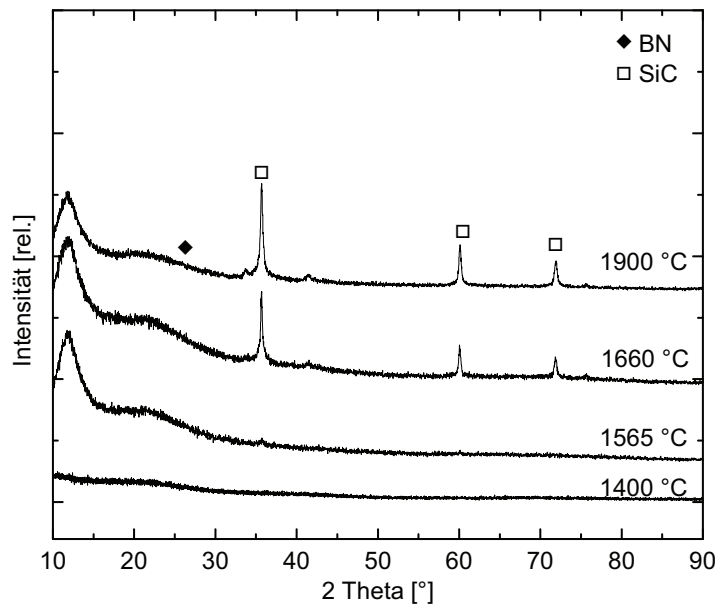


Abbildung 8.24: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus MADB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

8.6 Poly(methylamino)boran-Vinylsilazan-Copolymere

Im vorherigen Abschnitt wurden radikalisch aushärtbare Blockcopolymeren aus Boro-silazanen mit Vinylsilazanen beschrieben. Durch die Beimischung der borfreien Vinylkomponente wird das Silicium/Bor-Verhältnis zugunsten von Silicium verschoben. Um einen höheren Borgehalt einstellen zu können, werden hier Copolymeren vorgestellt, die aus methylaminvernetztem oligomeren Boran mit den Vinylsilazanen VTS und VMS durch thermische Polykondensation synthetisiert werden.

Poly(methylamino)boran (PMAB) wird durch die Aminolyse von BCl_3 mit Methylamin dargestellt. Hierzu werden 0,23 mol BCl_3 (26,52 g; 20 ml) in einen Tropftrichter einkondensiert (Trockeneis/Isopropanol), und langsam zu 1,35 mol Monomethylamin (41,9 g; 60 ml) in 500 ml Hexan (Trockeneis/Isopropanol) zugegeben. Das entstehende Nebenprodukt Methylammoniumchlorid wird abfiltriert. Anschließend wird Hexan bei 10^{-2} mbar abgezogen und erneut ausfallendes Salz vom Polymer abfiltriert.

PMAB wird im Volumenverhältnis 1:1 mit VTS, beziehungsweise VMS vermischt, und mit der Temperaturbehandlung aus Abschnitt 8.4 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ covernetzt. PMAB-VTS konnte durch Zugabe von 2 gew.% Dicumylperoxid bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 min ausgehärtet werden. Aufgrund des geringen Vorvernetzungsgrades von PMAB-VMS kann dieses System nicht über radikalische Polymerisation ausgehärtet werden. Daher wurde das Polymer anschließend bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-2} mbar unter Abspaltung von Methylamin vernetzt.

Die geringere Vernetzung von PMAB-VMS im Vergleich zu PMAB-VTS zeigt sich auch in der TGA (Abb. 8.25). Bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ werden 54,1% ausgetragen, die keramische Ausbeute nach der Pyrolyse beträgt 43,2%. Im PMAB-VTS-System liegt diese Ausbeute mit 56,6% deutlich höher.

Durch die Pyrolyse bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ werden amorphe Materialien mit der Zusammensetzung $\text{SiBN}_{1,8}\text{C}_{2,5}$ (VMS) mit einer Dichte von $1,73\text{ g/cm}^3$, beziehungsweise $\text{SiBN}_{2,6}\text{C}_{2,3}$ (VTS) mit einer Dichte von $1,94\text{ g/cm}^3$, erhalten. In der TGA bis $1900\text{ }^\circ\text{C}$ wird die thermische Zersetzung untersucht (Abb. 8.26). Ein Massenverlust von 2,5% wird bei einer Temperatur von $1744\text{ }^\circ\text{C}$ (VMS) beziehungsweise $1738\text{ }^\circ\text{C}$ (VTS) beobachtet. Bei der maximalen Temperatur weist die Keramik aus PMAB-VTS mit 7,6% einen etwas höheren Verlust als PMAB-VMS mit 5,6% auf. Die erhöhte Zersetzung von VTS tritt ebenso in Abschnitt 8.5 auf, ist hier jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt.

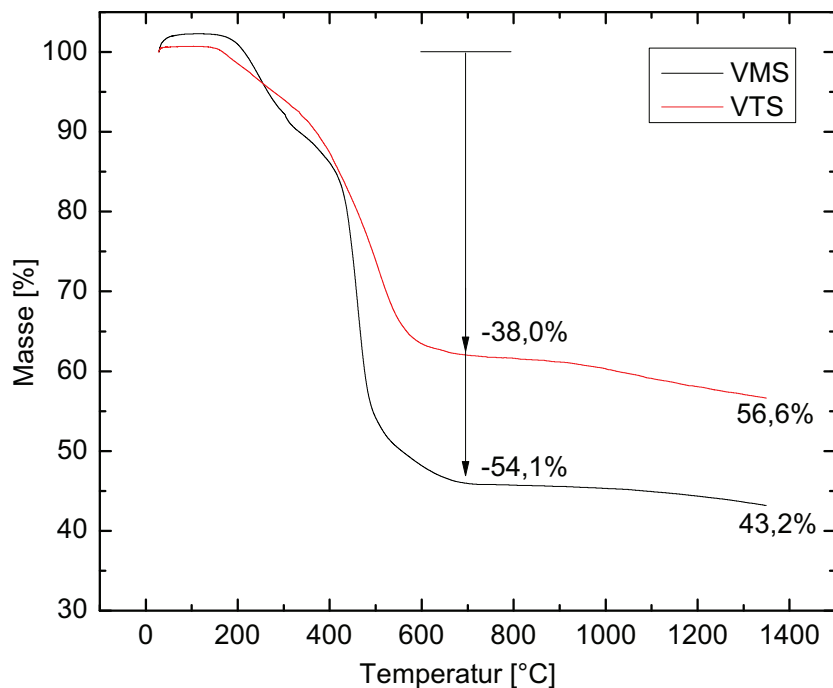


Abbildung 8.25: Thermogravimetrische Analyse der Polymere aus Poly(methylamino)boran und den angegebenen Vinylsilazanen mit Dicumylperoxid (10 °C/min, Argon).

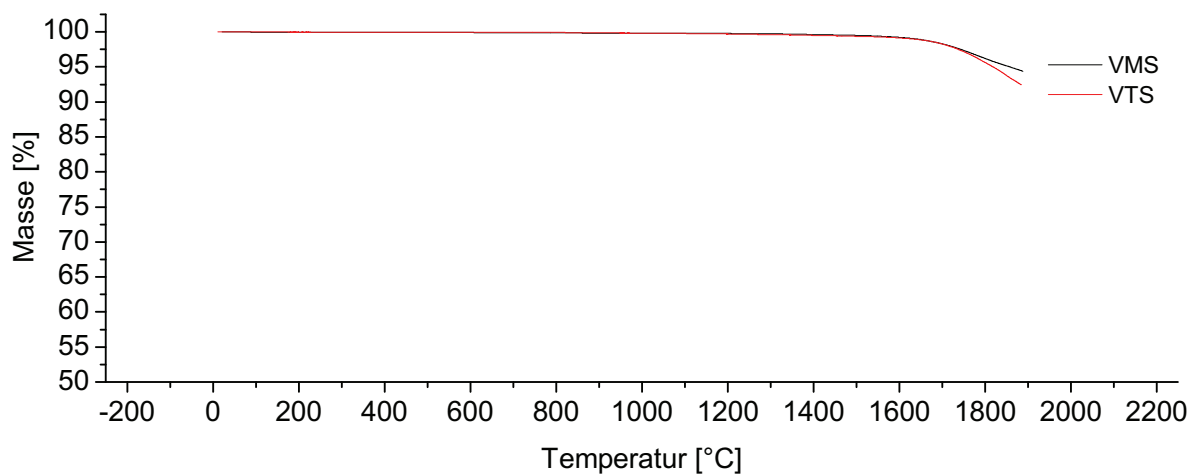


Abbildung 8.26: Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus Poly(methylamino)boran mit Vinylmethyldichlorsilazan (VMS), beziehungsweise Vinyltrichlorsilazan (VTS) bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

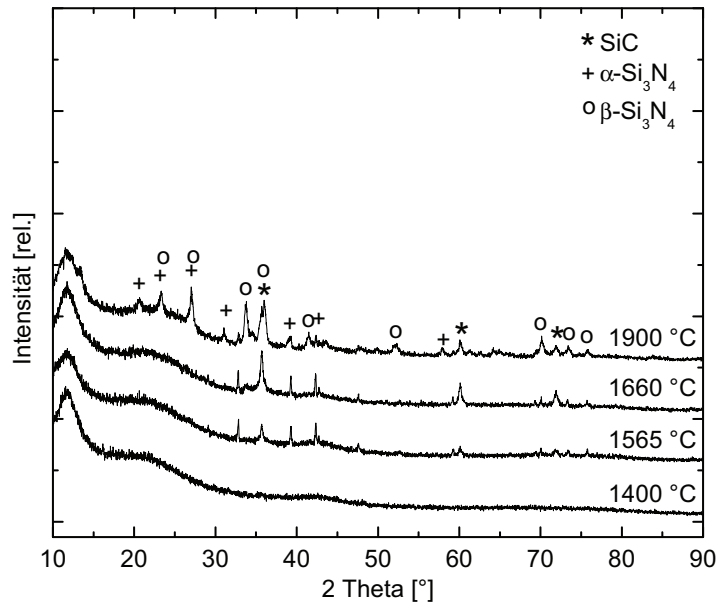


Abbildung 8.27: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus PMAB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

Die Röntgenpulveraufnahmen der beiden Materialien bestätigen den amorphen Zustand nach der Pyrolyse bei 1400°C (Abb. 8.27 und 8.28). Werden die keramischen Systeme bei 1565°C ausgelagert, bilden sich kristalline Phasen. Aus dem PMAB-VMS-Netzwerk bildet sich hier bereits Si₃N₄ und SiC. Nach der TGA bis 1900°C liegt SiC, α-Si₃N₄ und β-Si₃N₄ vor. PMAB-VTS kristallisiert ab 1565°C lediglich zu SiC, erst nach der TGA bis 1900°C werden die Siliciumnitrid-Reflexe beobachtet. Die geringere Kristallisationsbeständigkeit, im Vergleich zu den bisher behandelten Vorstufen, sowie das Auftreten der Siliciumnitridphasen, werden möglicherweise durch eine mangelnde Durchmischung der borhaltigen Komponente mit den Silazanpolymeren hervorgerufen. Die inhomogene Verteilung verursacht eine frühzeitige Kristallisation.

Die Keramik aus PMAB-VTS zeigt vergleichbare Eigenschaften wie einige der Copolymere aus dem vorherigen Abschnitt. Auf die Darstellung der Einkomponentenvorstufen TADB oder MADB kann hier verzichtet werden, sie werden hier durch das Zwei-Komponenten-System ersetzt. Dennoch ist die Verteilung von Bor und Silicium zu inhomogen, um eine hohe Kristallisationsresistenz zu gewährleisten.

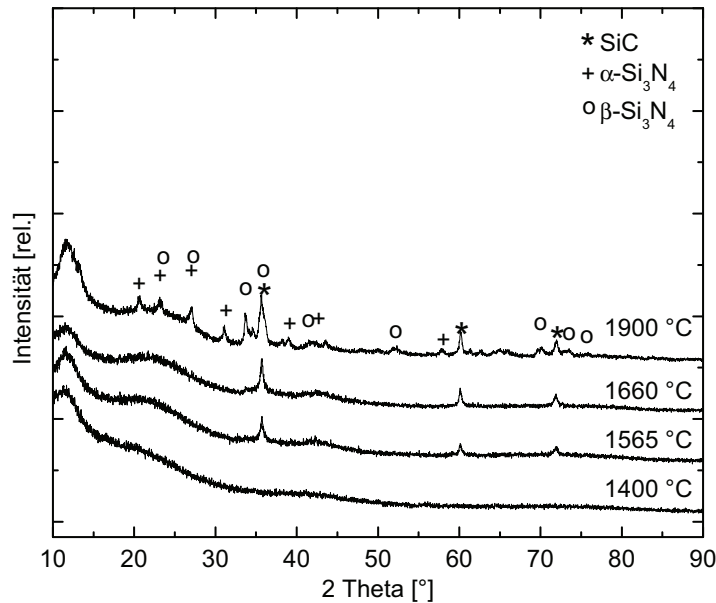


Abbildung 8.28: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus PMAB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

8.7 Schlussfolgerungen

Durch die Variation der funktionellen Gruppen an den präkeramischen Polysilazanen kann das chemische Verhalten gezielt beeinflusst werden. In diesem Kapitel wurden flüssige Vorstufen vorgestellt, die durch Zugabe eines geeigneten Radikalstarters gasfrei ausgehärtet werden können. Die Vernetzung findet über die Polymerisation der Vinylgruppen statt. Diese Vinylgruppen werden durch eine Covernetzung von entsprechenden Boro- und Vinyl-Silazanen in die Polymerstruktur eingebaut. Das Pyrolyseverhalten und die Hochtemperaturstabilität dieser Mischungen ist vergleichbar mit der Einkomponentenvorstufe VADB, die als Referenzsystem verwendet wurde. Die Homogenität der amorphen Netzwerke wird demnach weniger von den molekularen Vorstufen vorherbestimmt, als bisher angenommen. Diese Beobachtung wird im Kapitel 9 ausgenutzt, um eine deutlich vereinfachte Polymersynthese zu entwickeln.

Vor allem für die Infiltration von Fasergeweben könnten sich diese Polymere dadurch auszeichnen, dass die Blasenbildung durch den Vernetzungsmechanismus gehemmt ist, da dieser ohne Gasentwicklung abläuft. Möglicherweise könnten damit aber auch UV-härtbare Grünfasern erhalten werden und sowohl chemische Aushärteschritte als auch ein Verkleben der gesponnenen Stränge verhindert werden.

9 Ein-Schritt-Synthese von DMTA-analogem Polymer

9.1 Einführung und Zielstellung

Bisher wurde in der Polymersynthese davon ausgegangen, dass homogene polymer-abgeleitete Keramiken nur durch den Einsatz von Einkomponentenvorläufern erhalten werden können. Die mehrstufige Darstellung der Ausgangsstufen führt zu Verlusten während der Aufreinigung sowie zu dem Einsatz teurer Chemikalien, insbesondere BCl_3 , im Überschuss und einer zeitaufwendigen Prozessierung. Über die Abspaltung von Trimethylchlorsilan wurde die Ein-Schritt-Synthese präkeramischer Polymere für SiBNC vorgestellt [158]. HMDS wurde hier gleichzeitig mit Trichlorsilan und Bortrichlorid umgesetzt und durch thermische Behandlung zu dem Polymer vernetzt. Bei vollständiger Umsetzung würde jedoch kein Kohlenstoff im Polymer verbleiben, da die Trimethylsilylgruppen abgespalten werden sollten. Das wird auch tatsächlich in der Zusammensetzung der Keramik beobachtet. Der Kohlenstoffgehalt nimmt während der Pyrolyse auf etwa 5 gew.% ab. Durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt wird die Hochtemperaturstabilität gegen Kristallisation und Zersetzung beeinträchtigt.

Deswegen wurde dieses Verfahren erweitert durch die Verwendung von Heptamethyldisilazan statt HMDS [159], beziehungsweise von Dichlormethylsilan statt Trichlorsilan [160]. Dieses Verfahren liefert Keramiken mit 10 gew.%, beziehungsweise 21 gew.% Kohlenstoff. Heptamethyldisilazan ist jedoch ein teures Edukt, weshalb günstigere Alternativen wünschenswert sind. Als günstigster Ersatz bietet sich Methylamin an, das über HCl-Eliminierung zur selben Struktur führt. Die damit verbundene Salzbildung läuft analog zur Aminolyse der Einkomponentenvorläufer TADB oder MADB ab und ist technisch umsetzbar. Stickstoffverbrückte Polymere mit *N*-Methylfunktion, wie sie bei der Synthese mit Heptamethyldisilazan entstehen, ähneln im Aufbau dem bereits in Kapitel 5 untersuchten DMTA-Polymer. In dem folgenden Abschnitt wird die Ein-Schritt-Synthese dieses Polymers unter Einsatz von Methylamin

beschrieben und das resultierende System mit DMTA verglichen.

9.2 Synthese und Charakterisierung des Polymers

Es wurde bereits erwähnt, dass die Synthese vergleichbar zur Aminolyse der Einkomponentenvorstufen abläuft, wie es in Abschnitt 2.1.4 beschrieben ist. Um ein Polymer zu erhalten, dass in der Zusammensetzung dem DMTA-abgeleiteten Polymer entspricht, werden mit gleichen molaren Anteilen die Edukte SiCl_4 und BCl_3 mit Methylamin im Überschuss umgesetzt:

Es werden 105,6 ml Methylamin (2,38 mol; 73,92 g) benötigt, um die Chloride stöchiometrisch umzusetzen. Im Überschuss werden hier 150 ml Methylamin bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis/Isopropanol) in einen Zweiliter-Dreihalskolben einkondensiert und mit etwa 1 l Hexan verdünnt. 20 ml SiCl_4 (0,17 mol; 29,66 g) und 15,5 ml BCl_3 (0,17 mol; 20,55 g) werden im gekühlten Tropftrichter (Trockeneis/Isopropanol) gemischt und langsam zugetropft. Anschließend wird Methylammoniumchlorid abfiltriert und Hexan im Unterdruck abgezogen.

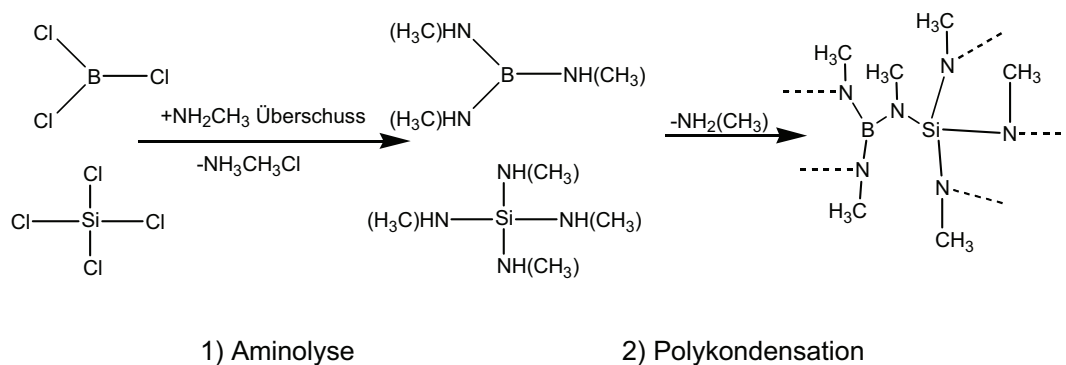


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der Aminolyse und der Polykondensation des präkeramischen Polymers in der Ein-Schritt-Synthese.

In Abbildung 9.1 ist schematisch dargestellt, wie sich während der Reaktion von SiCl_4 und BCl_3 mit Methylamin das präkeramische Polymer bildet. Der erste äußerst exotherme Schritt ist die Aminolyse der Chloride zu den molekularen Verbindungen Tris(methylamino)boran und Tetrakis(methylamino)silan. Im Überschuss an Methylamin findet diese Reaktion sofort vollständig statt. Erst in einem zweiten Schritt bilden sich durch Abspaltung von Methylamin die Oligomere des Borosilazans. Dieser Schritt

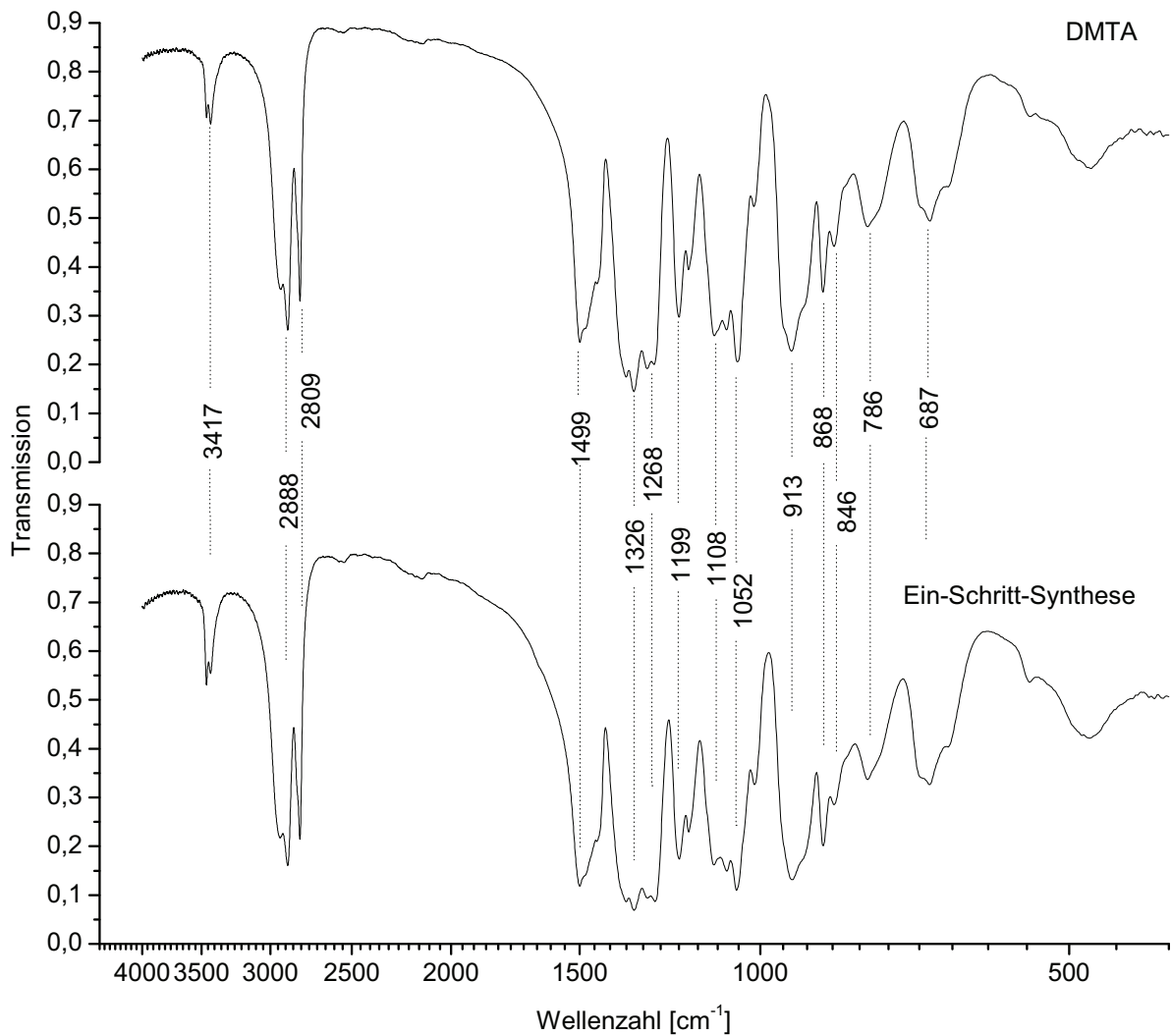


Abbildung 9.2: Infrarotspektren der Polymere aus DMTA und nach der Ein-Schritt-Synthese.

ist wesentlich langsamer und während der Polymersynthese unvollständig. Daher werden Bor und Silicium in dem resultierenden Makromolekül relativ homogen verteilt.

Das erhaltene Polymer und die Eigenschaften der Keramik können aufgrund der strukturellen Verwandtschaft direkt mit der bekannten Verbindung aus DMTA verglichen werden. Grundsätzlich bietet dieses Verfahren aber auch die Möglichkeit, das SiCl_4 - BCl_3 -Verhältnis beliebig einzustellen und somit auf einfachstem Wege ein breites Spektrum keramischer Zusammensetzungen zu erhalten. Da die Chlorverbindungen vollständig mit Methylamin reagieren, hängt die Ausbeute nur noch von dem Verfahren der Aufreinigung ab.

Die polymere Vorstufe wird wie die Borosilazane getempert (siehe Kapitel 5), um

die Viskosität durch thermische Vernetzung zu erhöhen. Im festen, aber schmelzbaren und löslichen Zustand wurden von dem Material FTIR-Spektren aufgenommen und mit analog behandeltem DMTA-Polymer verglichen (Abb. 9.2 und Tabelle 9.1). Die Spektren der Polymere sind weder an Signalpositionen noch an Intensitätsverhältnissen zu unterscheiden, was auf deren verwandten Aufbau hinweist.

Tabelle 9.1: Wellenzahlen [cm^{-1}] der IR-Banden und deren Zuordnung für die Polymere aus der Ein-Schritt-Synthese und aus DMTA.

3417	$\nu(\text{NH})$	1108	$\delta(\text{NH})$
2888	$\nu(\text{CH}_3)$	1052	$\delta(\text{NH})$
2809	$\nu(\text{CH}_3)$	931	$\delta(\text{SiN})$
1499	$\delta(\text{CH}_3)$	868	$\nu(\text{CH}_3)$
1326	$\nu(\text{BN})$	846	$\nu(\text{CH}_3)$
1268	$\delta(\text{CH}_3)$	786	$\nu(\text{CH}_3)$
1199	$\delta(\text{NH})$	687	$\nu(\text{BN})$

9.3 Pyrolyse und Charakterisierung der SiBNC-Keramik

Unter Argon-Atmosphäre wird dieses Polymer thermisch keramisiert. Die zwei ersten Zersetzungsschritte, die Polykondensationsreaktion unter Methylaminabspaltung und die Degradation der organischen Bestandteile können in der TGA nicht deutlich unterschieden werden (Abb. 9.3). Bei einer Temperatur von 700 °C zeigt die Probe einen Massenverlust von 23,4%. In dem nachfolgenden Zersetzungsschritt, der in diesen Stoffsystemen mit der vollständigen Abspaltung von Wasserstoff und überschüssigem Stickstoff verbunden wird, liegt hier eine weitere Massenabnahme von 3,4% vor, so dass nach vollständiger Pyrolyse eine keramische Ausbeute von 73,2% erzielt wird. Dieser Wert übertrifft das Vergleichssystem DMTA um etwa 13% (siehe Abschnitt 5.2). Eine Ursache für die gesteigerte Ausbeute könnte darin liegen, dass trotz ähnlicher Polymerstruktur doch eine höhere Vernetzung stattfindet, wenn die Chloride direkt mit Methylamin umgesetzt werden. Bei gleicher thermischer Vorbehandlung entsteht ein höhermolekulares Polymer, das weniger kondensierbare endständige Methylamineinheiten trägt. Das erklärt auch, warum der erste Schritt der Methylamin-kondensation in der TGA nicht deutlich ausgeprägt ist.

In Tabelle 9.2 sind die Zusammensetzungen der keramischen Verbindungen aus

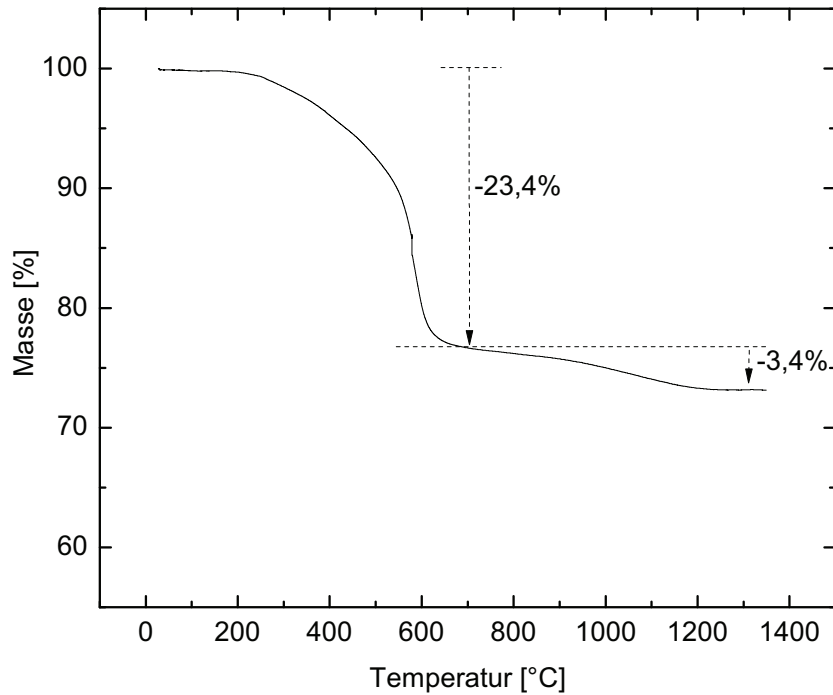


Abbildung 9.3: Thermogravimetrische Analyse des Polymers aus der Ein-Schritt-Synthese (10 °C/min, Argon).

der Ein-Schritt-Synthese (ESS) und aus dem DMTA-abgeleiteten Polymer gegenübergestellt. Ein leichter Unterschied ist nur am Kohlenstoffgehalt zu erkennen. Die Dichte der ESS-Keramik beträgt $1,80 \text{ g/cm}^3$ und ist somit vergleichbar zur Dichte der korrespondierenden DMTA-Keramik mit $1,82 \text{ g/cm}^3$.

Die ^{29}Si -MAS-NMR Spektren zeigen die Nahordnung des Siliciums in den resultierenden amorphen Netzwerken. Wie schon in Abschnitt 8.4 liegen in der Keramik SiN_4 -Einheiten vor. Dies wird im Vergleich mit den Spektren der kristallinen binären Phasen SiC und Si_3N_4 deutlich. Ein Unterschied zwischen DMTA und ESS ist nicht zu erkennen.

In der thermogravimetrischen Analyse übertrifft das Material aus der Ein-Schritt-Synthese das DMTA-abgeleitete System (Abb. 9.5). Die TGA der DMTA-abgeleiteten Keramik ist in Abschnitt 5.2 dargestellt. Die Werte können auch mit den Messungen

Tabelle 9.2: Anteil der Elemente in gew.% und Zusammensetzung der Keramiken.

	Si	B	N	C	O	Zusammensetzung
ESS	31,28	11,55	35,25	20,84	1,15	$\text{SiBN}_{2,4}\text{C}_{1,6}$
DMTA	30,74	11,93	36,64	18,89	0,81	$\text{SiBN}_{2,4}\text{C}_{1,4}$

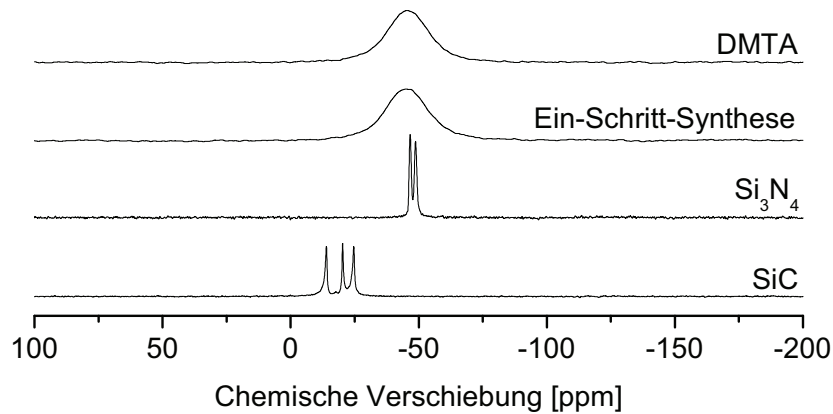


Abbildung 9.4: ^{29}Si MAS-NMR Spektren der Keramiken aus DMTA und ESS; kristallines SiC und Si_3N_4 werden als Referenz angegeben.

in Abschnitt 8.5 verglichen werden. Tabelle 9.3 zeigt den 2,5%-Verlust für ESS bei einer Temperatur von 1785 °C, im Vergleich zu 1716 °C für die DMTA-Keramik. Am Ende der Messung, bei einer Temperatur von 1900 °C, verliert das Netzwerk aus ESS mit 7,3% wesentlich weniger Masse als DMTA (12,1%). Eine Ursache für die erhöhte thermische Beständigkeit könnte die Ausbildung stabiler Cluster während der Polymerisation sein. Strukturelemente wie Borazinringe könnten während der Aminolyse leichter entstehen, wenn die Elemente nicht bereits in festen monomeren Baueinheiten vorliegen. Andererseits gleichen die Zersetzungswerte von ESS den Werten der Keramik, die aus der Einkomponentenvorstufe MADB dargestellt wird (siehe Abschnitt 5.2).

Die Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt den amorphen Zustand der bis 1400 °C pyrolysierten Keramik (Abb. 9.6). Auch während des dreistündigen Auslagerns bei 1556 °C zeigen sich keinerlei Reflexe. Nach der dreistündigen Behandlung bei 1660 °C entstehen SiC-Reflexe, wie bei den Hochtemperaturuntersuchungen an anderen Keramiken aus den Vorstufen MADB, TADB, DMTA, VADB oder Copolymeren in den Abschnitten 5.2 oder 8.5. Auch die Keramik aus der Ein-Schritt-Synthese nach der TGA bis 1900 °C weist fehlgeordnete SiC- und turbostratische BN-Reflexe auf.

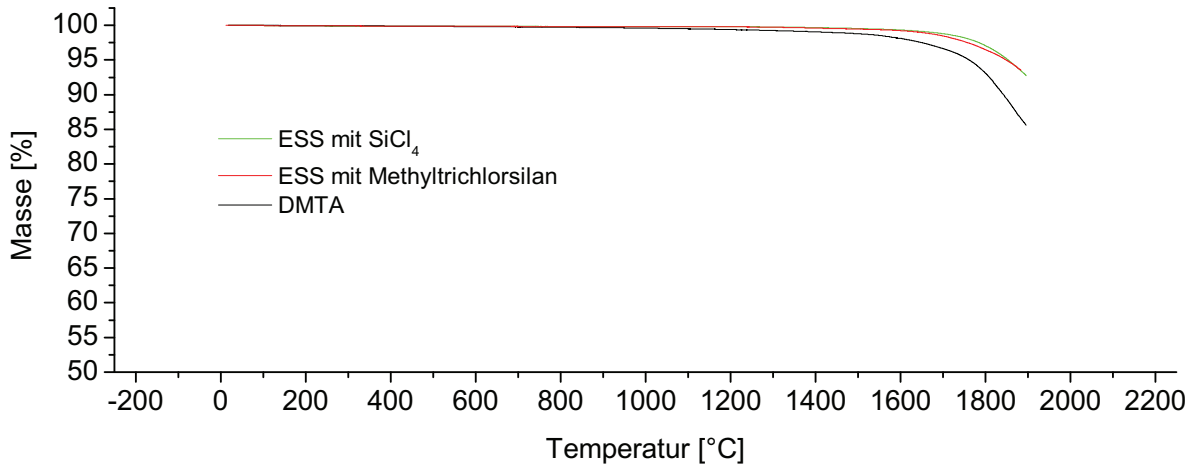


Abbildung 9.5: TGA der ESS-Keramik aus Methylamin, BCl_3 , und SiCl_4 beziehungsweise $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$; DMTA-abgeleitete Keramik wird als Vergleich angegeben (10 °C/min , Helium).

Tabelle 9.3: Vergleich des Massenverlustes der Keramiken, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min , Helium).

Vorstufe	Massenverlust von 2,5% bei [$^{\circ}\text{C}$]	Massenverlust von 5% bei [$^{\circ}\text{C}$]	Massenverlust bei T_{max} [gew.%]
ESS	1785	1854	7,3
DMTA	1716	1784	12,1

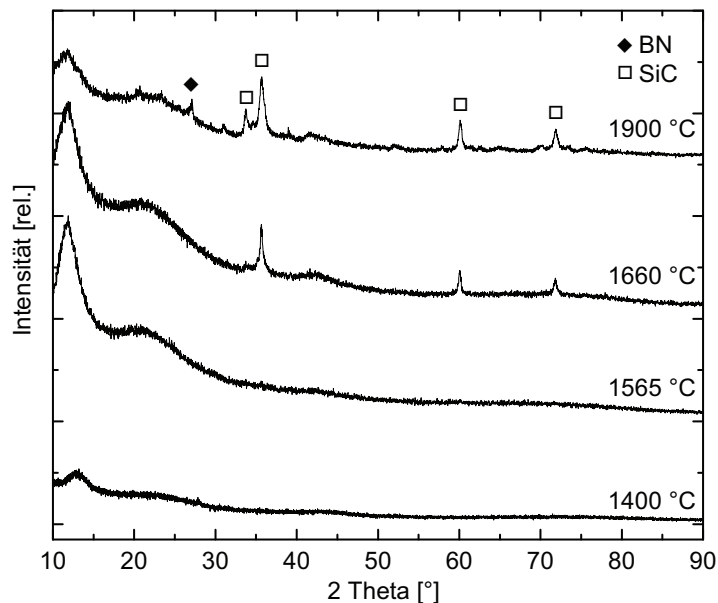


Abbildung 9.6: Röntgenpulverdiffraktogramme der ESS-Keramik nach der Pyrolyse bei 1400 °C , nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C , sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min , Helium).

9.4 Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan, BCl_3 und Methylamin

In der vorgestellten Ein-Schritt-Synthese präkeramischer Polymere können auch andere Edukte eingesetzt werden, um die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Polymers zu variieren. Hier wird statt SiCl_4 die Verbindung Methyltrichlorsilan eingesetzt. In den Tropftrichter werden 0,17 mol BCl_3 (20,0 g; 15,1 ml) einkondensiert (Trockeneis/Isopropanol) und 0,17 mol Methyltrichlorsilan (25,6 g; 20 ml) zugegeben. Im gekühlten Dreihalskolben (Trockeneis/Isopropanol) werden 2,38 mol Monomethylamin (73,92 g; 105,6 ml) mit 1 l Hexan verdünnt. Der Tropftrichter wird schubweise geöffnet, während der Reaktion wird mit Argon gespült. Der Ansatz wird filtriert, um ausgefallenes Methylammoniumchlorid zu entfernen. Hexan wird bei 10^{-2} mbar abgezogen, erneut ausgefallenes Salz wiederum vom Polymer abfiltriert.

Für die TGA wird ein Teil des Polymers für 30 h bei 200 °C im Argon-Strom vernetzt, bis es bei Raumtemperatur fest vorliegt. Bis 700 °C ist der Massenverlust in der TGA mit 55,6% deutlich höher als bei dem Polymer aus der Ein-Schritt-Synthese mit SiCl_4 (Abb. 9.7). Durch Einführen einer Methylgruppe wird die Konnektivität des Polymers herabgesetzt, was möglicherweise zur Bildung flüchtiger Oligomere führt. Diese werden während der Pyrolyse ausgetragen und verursachen den hohen Massenverlust. Die keramische Ausbeute beträgt 40,3%.

Nach der Pyrolyse bis 1400 °C liegt die resultierende Keramik in der Zusammensetzung $\text{SiBN}_{2,2}\text{C}_{1,9}$ vor. Der erhöhte Kohlenstoffgehalt ist auf die zusätzliche Methylgruppe in der polymeren Vorstufe zurückzuführen. Die Dichte des Materials beträgt $1,61 \text{ g/cm}^3$. In der TGA zeigt sich ein Massenverlust von 2,5% bei 1758 °C und bei 1900 °C ein Verlust von 6,5% (Abb. 9.5). In den dreistündigen Auslagerungsversuchen kristallisiert SiC bereits bei 1565 °C (Abb. 9.8). Der geringere Massenverlust und die Kristallisation bei geringeren Temperaturen gegenüber der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Keramik werden durch das veränderte Stickstoff-Kohlenstoffverhältnis verursacht. Es kann weniger Stickstoff ausgetragen werden, der höhere Kohlenstoffgehalt bedingt jedoch die erhöhte Tendenz zur Bildung von SiC. Unter Einbeziehung der geringeren keramischen Ausbeute erweist sich das Polymersystem $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)\text{-BCl}_3$ -Methylamin als nachteilig gegenüber $\text{SiCl}_4\text{-BCl}_3$ -Methylamin. Andererseits zeigt es die Vielseitigkeit der Ein-Schritt-Synthese, da potentiell eine Vielzahl von Chlorsilanen mit organischen Substituenten eingesetzt werden kann, um die Polymereigenschaften oder die keramische Zusammensetzung zu beeinflussen.

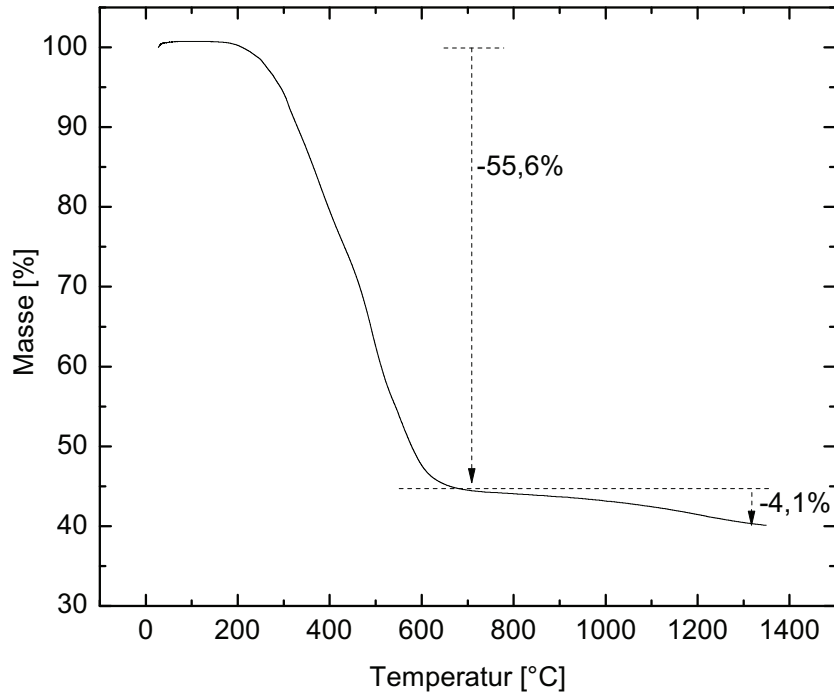


Abbildung 9.7: TGA des Polymers aus der Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan (10 °C/min, Argon).

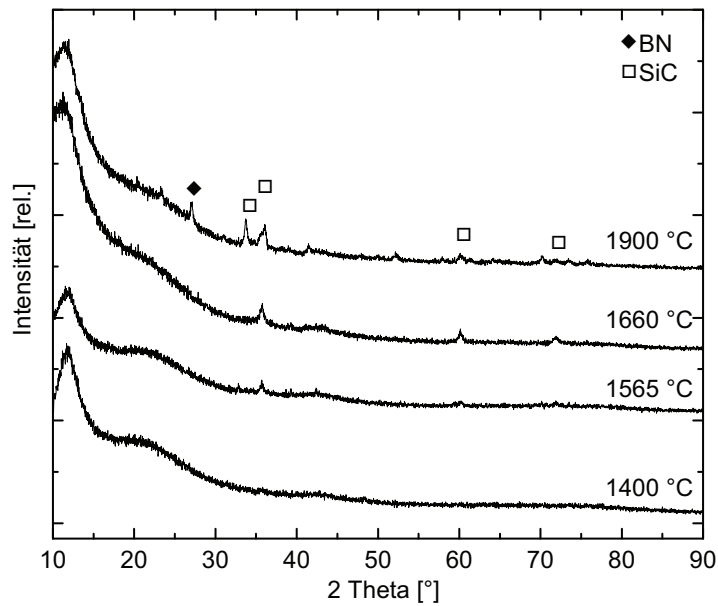


Abbildung 9.8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus der Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).

9.5 Schlussfolgerungen

Die vorgestellte Syntheseroute ist die einfachste Methode, um mit den günstigsten Ausgangsstoffen präkeramische Polymere im System SiBNC herzustellen. Weder das Polymer noch die Keramik können mit den eingesetzten Analysemethoden von der analogen Ein-Komponenten-Vorstufe unterschieden werden. Auch die Hochtemperaturstabilität ist vergleichbar. Die Vielseitigkeit und Flexibilität des Verfahrens wurde durch die Verwendung verschiedener Chlorsilane gezeigt. Daher sollte das Verfahren eine hervorragende Alternative zu den bekannten Polymersystemen sein.

Bei der Substitution in Formgebungsprozessen sollten dennoch entsprechende Voruntersuchungen zu Viskositätseigenschaften und anderen entscheidenden Parametern vorgenommen werden, um die Eignung zu bestätigen. Diese Versuche wurden hier nicht durchgeführt, da sie prozess-spezifisch sind und dementsprechend an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden müssen.

10 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur Prozessierung präkeramischer SiBNC-Polymere verfolgt. Amorphe Pulver aus pyrolysiertem SiBNC bieten eine geeignete Vorstufe für die Erzeugung feinkörniger Mikrostrukturen aus Siliciumcarbid, eingebettet in turbostratischem Bornitrid, durch die *in situ* Zersetzung im Spark Plasma Sintern. In dem verfügbaren Aufbau konnten nur kleine Presslinge erhalten werden, da bei größeren Probendurchmessern die Zieltemperaturen nicht mehr erreicht wurden. Mit leistungsfähigeren SPS-Pressen sollten problemlos größere Probendimensionen möglich sein. In Anlehnung an publizierte Untersuchungen bei ähnlichen Stoffsystemen kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltene Mikrostruktur zu einer erhöhten Thermoschockbeständigkeit führt.

In erster Linie wurde SiBNC aufgrund des vorteilhaften Eigenschaftsprofils der amorphen Netzwerke untersucht. Der amorphe Zustand wird erhalten, indem die Grünkörper aus präkeramischem Polymer geformt und unter Formerhalt pyrolysiert werden. Dieses Vorgehen wird bereits zur Herstellung keramischer Fasern genutzt. Fasern aus den molekularen Vorstufen MADB, TADB und DMTA wurden in dieser Arbeit auf ihre Hochtemperatureigenschaften und die korrespondierende Gefügestruktur hin untersucht. Dabei konnten die literaturbeschriebenen Unterschiede in der Stabilität nicht reproduziert werden. Die drei Systeme zeigen nahezu identische Eigenschaften. Die bisher angenommenen Unterschiede sind demnach vermutlich auf Abweichungen der verschiedenen Messverfahren oder Unterschiede in der thermischen Vorbehandlung zurückzuführen. Die obere Grenze der Kristallisationsbeständigkeit bei einer Haltezeit von 10 h liegt bei allen Systemen unterhalb von 1560 °C und somit deutlich unter den bisher angenommenen Werten, die ohne Haltezeiten ermittelt wurden. Bei einer Temperatur von 1450 °C wurde dagegen selbst nach 45 h keine Kristallisation beobachtet.

Elektrospinnen bietet einen Zugang zu filzartigen Geweben aus SiBNC. Der Versuchsaufbau ist kompakt und die Fasern konnten reproduzierbar hergestellt werden. Auf diesen Strukturen können per CVD-Verfahren Nanofasern abgeschieden werden,

wodurch eine große zugängliche Oberfläche für Sensoranwendungen erreicht werden kann. Ebenso könnte dieses Gewebe als Filter für korrosive Medien und bei hohen Temperaturen genutzt werden. Durch die Infiltration mit Metallschmelzen könnten außerdem faserverstärkte Verbundwerkstoffe hergestellt werden.

Kompakte korngrenzenfreie Proben aus SiBNC wurden durch die Infiltration von Basotectschaum mit präkeramischem Polymer hergestellt. Nach der Zersetzung des Schaums verbleibt ein feines Netz offener Porosität in dem Grünkörper, über das die entstehenden Pyrolysegase abgeleitet werden. Während der Herstellung verbleibt ein gewisser Anteil an Blasen im Material. Weitere Ansätze, um diese Blasen komplett zu entfernen, müssen insbesondere ein gasfreies Aushärten berücksichtigen.

Hierzu wurde in dieser Arbeit ein neues vinylhaltiges Polymersystem entwickelt, das über radikalische Polymerisation mit Dicumylperoxid ausgehärtet wird. Die Vinylgruppen werden entweder durch die molekulare Vorstufe VADB oder durch die Bildung von Copolymeren in das Polymer eingebracht. Infiltrationen von Basotectschaum führten trotz des gasfreien Härtungsmechanismus zur blasenhaltigen Proben, da die Methylaminkondensation als Konkurrenzreaktion stattfindet. Weitere Modifikationen der Polymere sind demnach unumgänglich.

Eine weitere interessante Beobachtung wurde bei den Untersuchung der Vinylpolymere festgestellt: An allen keramischen Proben (aus Copolymeren und VADB) wurden vergleichbare Hochtemperaturbeständigkeit festgestellt. Durch Inhomogenitäten der flüssigen Copolymere wurde also nicht die Stabilität der keramischen Netzwerke beeinflusst. Diese Feststellung wurde für eine starke Vereinfachung der Polymersynthese ausgenutzt. In einem Schritt wurden SiCl_4 und BCl_3 mit Methylamin aminolysiert und die erhaltene viskose Flüssigkeit mit dem strukturell analogen DMTA-Polymer verglichen. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen Vorstufen und zwischen den resultierenden amorphen Netzwerken festgestellt werden. Daher würde sich diese Synthese in Zukunft als günstiges Herstellungsverfahren anbieten. Bisher waren die hohen Produktionskosten von SiBNC ein wesentlicher limitierender Faktor für die industrielle Anwendung. Mit der vorgestellten Ein-Schritt-Synthese könnte der Einsatz von SiBNC wesentlich attraktiver werden.

11 Zusammenfassung

Seit Anfang der 90er Jahre werden amorphe SiBNC Netzwerke mit beträchtlicher Hochtemperaturstabilität gegen Kristallisation und Oxidation aus polymeren Vorstufen entwickelt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen befassen sich mit neuartigen Formgebungsverfahren für das Verpressen keramischer Pulver mittels Spark Plasma Sintern, dem Faserziehen der viskosen Polymere und der Herstellung von kompakten Proben durch Infiltration einer Porositätsvorlage. Die Stabilität der Materialien aus verschiedenen Vorstufen wurde verglichen und Polymere mit neuen Funktionalitäten, beziehungsweise vereinfachter Herstellung, dargestellt.

Spark Plasma Sintern von SiBNC-Pulvern

Im Spark Plasma Sintern (SPS) wurden TADB-abgeleitete amorphe SiBNC-Pulver zu SiC/BN-Verbundgefügen verdichtet. Die Abhängigkeit der Mikrostruktur und der Härte von der Sinteremperatur im Bereich von 1400 °C bis 1800 °C wurde untersucht. Ausgangspulver, die nur bis 900 °C vorpyrolysiert wurden, ließen sich bereits bei tieferen Temperaturen besser verdichten, als Pulver die vollständig bis 1400 °C ausgelagert wurden, da der letzte Schritt der thermischen Zersetzung direkt im Prozess statt findet. Während des Sinterns kristallisiert das Material zu β -SiC mit Korngrößen unter 500 nm, das von turbostratischem BN als Matrix umgeben wird. Dieses Gefüge entsteht durch den Austrag von Stickstoff, die beiden beteiligten Phase liegen nach dem SPS-Prozess im Verhältnis 1:1 vor. Die Bildung kristalliner Phasen bedingt eine stetige Zunahme der Dichte bei Erhöhung der Sinteremperatur von 1,87 g/cm³ des amorphen Ausgangspulvers auf etwa 2,4 g/cm³ nach SPS bei 1800 °C. Auch die Härte der Proben steigt mit zunehmender Prozesstemperatur. Nach der Behandlung von vollständig ausgelagerten Ausgangspulvern bei 1800 °C beträgt sie 3,0 GPa. Bei den Proben, deren Ausgangspulver nur bis 900 °C vorbehandelt wurde, liegt die Härte bei 3,3 GPa. Im Sauerstoffstrom wird bei Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C eine passivierende SiO₂-Schicht gebildet, die einen weiteren Massenverlust bis 1300 °C verhindert.

Vergleich der Vorstufen MADB, TADB und DMTA

Die Vorstufen MADB, TADB, und DMTA eignen sich zur technischen Herstellung von SiBNC-Netzwerken und werden daher zur Produktion keramischer Fasern eingesetzt. Die keramische Ausbeute der Polymere bei der Pyrolyse bis 1400 °C liegt zwischen 60% und 63% und führt zu den ähnlichen Zusammensetzungen $\text{SiBN}_{2,3}\text{C}_{1,4}$ (MADB, Dichte 1,85 g/cm³), $\text{SiBN}_{2,5}\text{C}_{1,2}$ (TADB, Dichte 1,87 g/cm³) und $\text{SiBN}_{2,4}\text{C}_{1,4}$ (DMTA, Dichte 1,82 g/cm³). Die Temperaturstabilität dieser Materialien wurde mit thermogravimetrischer Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Ein Massenverlust von 2,5% tritt bei 1786 °C (MADB), 1778 °C (TADB) und 1716 °C (DMTA) auf. In dreistündigen Auslagerungsversuchen kristallisieren alle drei Systeme oberhalb von 1565 °C, aber unterhalb von 1660 °C zu β -SiC. Eine thermische Behandlung bei 1560 °C für 600 min führt zu einem Massenverlust von 1,3% für MADB-Keramik, 4,6% für TADB-Keramik und 3,5% für DMTA-Keramik. Es werden nach dieser Behandlung in den drei Systemen die Röntgenreflexe von SiC beobachtet. Keramische Fasern aus diesen Vorstufen wurden im Focused Ion Beam für TEM-Messungen vorbereitet. Hierzu wurden sie auf Siliciumwafern aufgeklebt. Längsschnitte wurden präpariert und über den gesamten Faserdurchmesser zur Elektronentransparenz gedünnt. Die TEM-Messungen bestätigten die Korngrenzenfreiheit und Homogenität des Materials. Es konnten keine kristallinen Bereiche identifiziert werden.

Elektrospinnen von DMTA-abgeleitetem Polymer

Lösungen aus präkeramischem Polymer in Dichlormethan können durch Elektrospinnen zu Filz verarbeitet werden. Hierzu wird DMTA-Polymer thermisch vernetzt, bis es bei Raumtemperatur fest, jedoch schmelzbar und löslich ist. Ein Polymergehalt von 40% in dem Lösungsmittel eignet sich sowohl von der Viskosität als auch vom Verdunstungsverhalten des Dichlormethans während des Verstreckens zwischen Kapillare und Substrat, um zusammenhängende Gewebe zu erhalten. Diese werden 90 min im Ammoniak-Strom unschmelzbar gehärtet, und anschließend bis 1400 °C pyrolysiert. Die keramischen Fasern haben Durchmesser von 2-4 μm und sind miteinander verschmolzen, was zu einer Stabilisierung des dreidimensionalen Aufbaus führt.

Polymerguß mit Porositätsvorlage

Bei der Formgebung kompakter Proben aus präkeramischen Polymeren muss der Austrag der Pyrolysegase aus dem Inneren der Probe gewährleistet sein, da der innere Gasdruck ansonsten Risse verursacht. Werden Pulver verpresst, kann durch ein angepasstes Temperatur-/Druckprogramm eine offene Restporosität entlang der Korngrenzen für den Gastransport erhalten werden. Um Korngrenzen zu vermeiden, werden in der vorliegenden Arbeit flüssige Vorstufen eingesetzt. Feine Kanäle werden über Polymerinfiltration eines Melaminschaumes erreicht. Nachdem das Polymer bei erhöhter Temperatur ausgehärtet wurde, werden die Proben pyrolysiert. Zuerst zersetzt sich der Schaum mit hohem Massenverlust und hinterlässt in dem ausgehärteten Material ein zusammenhängendes Porositätsnetz. Über diese Strukturen entweichen die Pyrolysegase. Während des Aushärtens der Vorstufe entsteht durch die Polykondensationsreaktion gasförmiges Methylamin, welches makroskopische Blasen in der Probe verursacht. Mit einer mehrfach wiederholten Infiltration können diese Blasen teilweise nachträglich gefüllt werden. Auf diese Weise werden keramische Proben mit einer relativen Dichte bis 89% erzielt. An einer solchen Probe werden Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit der Laser-Flash-Methode durchgeführt. Hierzu wird die spezifische Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die errechnete Wärmeleitfähigkeit liegt im Tieftemperaturbereich von -80 °C bei $0,33\text{ W/mK}$ und steigt bis 500 °C auf $0,73\text{ W/mK}$ an.

Radikalisches Aushärten vinylfunktionalisierter Polymere

Vinylhaltige präkeramische Polymere werden mit Dicumylperoxid als Radikalstarter ausgehärtet und zu Keramik pyrolysiert. Die Polymere werden auf zwei Arten mit den Vinylgruppen funktionalisiert: Es werden flüssige Copolymere aus TADB oder MADB mit den vinylhaltigen Vorstufen VTS oder VMS durch eine Temperaturbehandlung bis 200 °C erhalten. Als Referenz wird die monomolekulare, vinyl- und borhaltige Vorstufe VADB untersucht, dessen Aminolyseprodukt mit dem gleichen Temperaturprogramm vorbehandelt wurde. Diese Polymere werden mit 2 gew.% Dicumylperoxid innerhalb von 75 min bei 130 °C und innerhalb von 5-15 min bei 160 °C unschmelzbar ausgehärtet. Die keramische Ausbeute liegt, abhängig vom verwendeten System, zwischen 36% und 55%. In der Zusammensetzung der Keramik spiegeln sich die verwendeten Polymere wider. Das Si/B-Verhältnis der Keramiken aus Copolymeren liegt bei 2:1, entsprechend dem Mischungsverhältnis der Silazane.

Das Si/B-Verhältnis der VADB-Keramik beträgt 1:1, wie bei den Keramiken aus MADB, TADB oder DMTA und wird schon durch die molekulare Vorstufe vorgegeben. Diese amorphen SiBNC-Netzwerke sind bis mindestens 1556 °C gegen Kristallisation beständig und zeigen einen Massenverlust von 2,5% erst bei Temperaturen von 1730-1800 °C. Überraschenderweise wird die höchste Temperaturbeständigkeit nicht von dem Einkomponentenvorläufer VADB, sondern dem Copolymer aus TADB und VMS erreicht.

Ein-Schritt-Synthese von DMTA-analogenem Polymer

Die Synthesen der Einkomponentenvorläufer für SiBNC über mehrere Schritte sind mit technischem Aufwand und Produktverlusten verbunden. In dieser Arbeit wird ein DMTA-analoges Polymer in einer einstufigen Reaktion von SiCl_4 und BCl_3 mit Methylamin dargestellt und mit dem DMTA-System hinsichtlich Pyrolyse und Eigenschaften der Keramik verglichen. Die Infrarotspektren der beiden Polymere sind nicht zu unterscheiden. Das Polymer aus der einstufigen Reaktion lässt sich mit einer keramischen Ausbeute von 73,2% pyrolysieren und übertrifft somit die Ausbeute des DMTA-Polymers um etwa 13%. Die erhaltenen Keramiken ähneln sich in Dichte, chemischer Zusammensetzung und thermischer Beständigkeit gegen Kristallisation. In der TGA bis 1900 °C zeigt das Material aus der einstufigen Reaktion einen geringeren Massenverlust als die DMTA-Keramik.

12 Abstract

Since the beginning of the nineties amorphous SiBNC networks derived from polymeric precursors are developed, with remarkable stability against crystallization and oxidation. The examinations carried out in this work deal with new shaping processes for the pressing of powders via spark plasma sintering, fiber spinning of viscous polymers and the production of compact samples by infiltration of a pore template. The high-temperature stabilities of materials made from different precursors are compared and polymers with new functionalities and a simpler synthesis route, respectively, are presented.

Spark plasma sintering of SiBNC powders

TADB-derived amorphous SiBNC powders were compacted to SiC/BN composite microstructures using spark plasma sintering. The dependence of the microstructure and the hardness on the sintering temperature were examined in the region from 1400 °C to 1800 °C. Starting powders which were only pyrolysed to 900 °C could be compacted better at a lower temperature, than powders which were annealed at 1400 °C, since the last step of thermal degradation in the former takes place directly in the sintering process. During compaction, the material crystallizes to β -SiC with grain sizes below 500 nm, which is surrounded by a matrix of turbostratic BN. This microstructure is formed by the discharge of nitrogen, the two involved phases are present in a 1:1 ratio after the SPS process. The formation of the crystalline phases leads to a continuous increase of the density with higher sintering temperature, from 1.87 g/cm³ for the amorphous starting powder up to 2.4 g/cm³ after the SPS process at 1800 °C. A higher sintering temperature also results in a higher hardness. After the treatment of completely annealed starting powders at 1800 °C it amounts to 3.0 GPa. For the samples, which were only pre-treated at 900 °C the hardness is 3.3 GPa. In a stream of oxygen and temperatures between 800 °C and 900 °C a passivating SiO₂ layer is formed, which suppresses further mass loss up to 1300 °C.

Comparison of the precursors MADB, TADB and DMTA

The precursors MADB, TADB and DMTA are suitable for the technical synthesis of SiBNC networks and therefore are used for the production of ceramic fibers. The polymers are pyrolysed at 1400 °C with a ceramic yield between 60% and 63% and show a similar composition of SiBN_{2,3}C_{1,4} (MADB, density 1,85 g/cm³), SiBN_{2,5}C_{1,2} (TADB, density 1,87 g/cm³) and SiBN_{2,4}C_{1,4} (DMTA, density 1,82 g/cm³). The thermal stability of these materials was determined with thermogravimetric analysis and X-ray powder diffractometry. A mass loss of 2.5% is observed at 1786 °C (MADB), 1778 °C (TADB) and 1716 °C (DMTA), respectively. In an annealing procedure for 180 min all three systems crystallize to β -SiC above 1565 °C but below 1660 °C. The TADB-derived ceramic shows additional reflexes of elemental silicon. A thermal treatment at 1560 °C for 600 min results in a mass loss of 1,3% for the MADB ceramic, 4,6% for the TADB ceramic and 3,5% for the DMTA ceramic. After that treatment X-ray reflexes of SiC were observed in all three systems. Ceramic fibers from these precursors were prepared with focused ion beam for TEM measurements. For this reason they were glued to silicon wafers. Longitudinal sections were cut and thinned until they are electron transparent. The TEM examinations confirm the homogeneity of the material without the presence of any grain boundaries. No crystalline phases could be detected.

Electrospinning of DMTA derived polymer

Solutions of preceramic polymer in CH₂Cl₂ can be processed to felts using the method of electrospinning. For this reason, DMTA is cross-linked thermally, until it is solid at room temperature but fusible and soluble. A polymer content of 40% in the solvent is suitable to obtain a connected fiber cloth. This solution shows the right viscosity and a proper evaporation behavior of CH₂Cl₂ during the stretching between the capillary and the substrate. The felts are cured infusible in a stream of ammonia for 90 min and subsequently are pyrolysed at 1400 °C. The ceramic fibers have diameters of 2-4 μ m and are fused together, what results in a stabilization of the three dimensional structure.

Preceramic polymer infiltration of a pore template

In the processing of compact samples made from preceramic polymers, the discharge of the pyrolysis gasses from the inside has to be provided, since otherwise the inner

gas pressure causes cracks in the sample. If polymeric powders are pressed, an open porosity at the grain boundaries is achieved by an adjusted temperature and pressure program. To avoid grain boundaries, liquid precursors are used in the presented work. Fine channels are obtained by the infiltration of melamine foam with the precursor. After curing the polymer infusible at elevated temperature, the samples are pyrolysed. At first, the foam degrades with high mass loss and leaves an interconnected network of porosity in the cured material. Within these structures the pyrolyses gasses are carried out. During the curing of the precursor, methylamine evolves by polycondensation reactions, and forms macroscopic bubbles in the sample. With a repeated infiltration, these bubbles can partly be filled subsequently. In this way, samples with a relative density of 89% are obtained. The samples are used for measurements of the thermal conductivity with the laser flash method. For this, the specific thermal capacity and the thermal diffusivity are determined with respect to the temperature. The calculated thermal conductivity at -80 °C is 0.33 W/mK and reaches 0.73 W/mK at a temperature of 500 °C.

Radical curing of vinyl-containing polymers

Pre-ceramic polymers carrying vinyl groups are cured infusible using dicumyl peroxide and pyrolysed to the ceramic. The polymers are functionalized in two different ways: liquid copolymers of TADB or MADB and the vinyl-containing precursor polymers of VTS or VMS are obtained by a temperature treatment at 200 °C. As a reference, the single source precursor VADB is examined, which contains both vinyl and boron groups. Its polymeric product of aminolysis is pretreated with the same temperature program like the copolymers. These polymers are cured infusible with 2 wt% dicumyl peroxide within 75 min at 130 °C and within 5-15 min at 160 °C. Ceramic yields depend on the utilized system and range between 36% and 55%. The composition resembles the employed polymers. Copolymers form ceramics with a Si/B ratio of 2:1, corresponding to the mixture of silazanes. The VADB ceramic shows a Si/B ratio of 1:1, as in the ceramics of MADB, TADB or DMTA and is predetermined by the molecular precursor. Those amorphous SiBNC networks are stable against crystallization up to at least 1556 °C and show a mass loss of 2.5% at a temperature of 1730-1800 °C. Surprisingly, the highest temperature stability is not performed by the single source precursor VADB, but by the copolymer of TADB with VMS.

One pot synthesis of a DMTA analog polymer

The multiple step syntheses of the single source precursors for SiBNC implicate technical effort and material losses. In this work, a DMTA analog polymer is synthesized in a one pot reaction of SiCl_4 and BCl_3 with methylamin, and compared with the DMTA system with respect to the pyrolysis and properties of the ceramic. Infrared spectra of both polymers can not be distinguished. The polymer of the one pot reaction is pyrolysed to the ceramic with a yield of 73.2% and therefore surpasses the yield of DMTA polymer by 13%. Density, chemical composition and thermal stability against crystallization are similar for both ceramics. In the TGA, however, the material of the one pot reaction shows less mass loss than the DMTA ceramic.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau der Schutzgasanlage	10
2.2	Rührkesselreaktor für die Aminolyse	15
2.3	Gemessenes Temperaturprofil während der Auslagerungsversuche bei programmierten Zieltemperaturen von 1600 °C und 1700 °C.	19
2.4	Pressform und Graphitauskleidung für den SPS-Prozess	22
2.5	Glasapparatur zur Durchführung des Elektrosinnens	23
3.1	Wurtz-analoge Kopplung von Dichlordimethylsilan zu Polysilan.	28
3.2	Kumada-Umlagerung des Polysilans zu Polycarbosilan.	28
3.3	Synthese von Polycarbosilazanen (R, R' = Methyl, Vinyl, Phenyl, etc.).	30
3.4	Grundmotiv der silazanbasierten Monomere.	32
3.5	Doppelte Silazanspaltung an HMDS.	33
3.6	Synthese von DMTA.	33
3.7	Synthese von BDTA.	34
3.8	Synthese von DBTA.	34
3.9	Grundmotiv der methanbasierten Monomere.	34
3.10	Synthese von TSDM.	35
3.11	Synthese von TSDE.	35
3.12	Hydroborierung von Trichlorvinylsilan.	35
3.13	Grundmotiv der borazinbasierten Monomere aus HMDS und a) TSDM- b) DSDM- c) TSDE- d) DSDE- e) TADB- und f) MADB-Monomeren.	36
3.14	Aminolyse von TADB.	37
3.15	Salzfreie Polymerisation mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan; R = Cl, CH ₃	38
4.1	REM-Aufnahmen der Schiffe von SPS-Proben aus den Keramiken, pyrolysiert bis 900 °C (C900) und 1400 °C (C1400), die SPS-Temperatur wird an die Probenkennung angehängt (1400 °C, 1600 °C beziehungsweise 1800 °C).	45

4.2	Röntgenpulverdiffraktogramme von C900 nach dem SPS-Prozess bei Temperaturen von 1400 °C bis 1800 °C.	47
4.3	Röntgenpulverdiffraktogramme von C1400 nach dem SPS-Prozess bei Temperaturen von 1400 °C bis 1800 °C.	47
4.4	Hellfeldaufnahme der Probe C1400-1800 im TEM.	49
4.5	Mikrostruktur und Bestimmung der Elementverteilung mit energiegefilterten TEM-Aufnahmen an der Probe C1400-1800.	50
4.6	Dichte der SPS-Proben mit steigender Sintertemperatur.	51
4.7	Vickershärte der SPS-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.	52
4.8	TGA von C1400-1800 bis 1300 °C in Sauerstoffatmosphäre (Heizrate 10 °C/min).	52
5.1	Einkomponentenvorläufer der Polymere für das Verspinnen der Fasern.	55
5.2	TGA der Polyborosilazane aus MADB, TADB und DMTA (10 °C/min, Argon).	56
5.3	Erscheinungsbild des präkeramischen Polymers aus TADB nach verschiedenen Pyrolysetemperaturen.	56
5.4	TGA der SiBNC-Keramiken aus MADB, TADB und DMTA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	59
5.5	Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus MADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	60
5.6	Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus TADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	61
5.7	Röntgenpulverdiffraktogramme der Keramik aus DMTA nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	61
5.8	TGA der MADB-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.	63
5.9	TGA der TADB-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.	63

5.10	TGA der DMTA-abgeleiteten Keramik bis 1560 °C mit anschließender Haltezeit von 600 min (10 °C/min, Helium); Eingefügt: Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials nach der thermischen Behandlung.	64
5.11	REM-Aufnahme eines MADB-abgeleiteten Keramikfaserbündels.	64
5.12	Vorbereitung der Faser im FIB für hochauflösende TEM-Untersuchungen.	67
5.13	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus MADB-abgeleitetem Polymer.	68
5.14	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus TADB-abgeleitetem Polymer.	69
5.15	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Querschnitts der Faser aus DMTA-abgeleitetem Polymer.	69
5.16	Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der MADB-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.	71
5.17	Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der TADB-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.	72
5.18	Energiegefilterte TEM-Aufnahmen an der DMTA-Faser zur Bestimmung der Probendicke und der Elementverteilung.	73
6.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der elektrogesponnenen Fasern aus DMTA-abgeleitetem Polymer (40 gew.% in CH ₂ Cl ₂).	76
6.2	Lichtmikroskopische Aufnahme der Fasern nach dem Aushärten in NH ₃ -Atmosphäre und anschließender Auslagerung bei 350 °C für 180 min.	77
6.3	REM-Aufnahmen des keramischen Filzes, hergestellt durch Electrospinnen von DMTA-abgeleitetem Polymer.	78
7.1	Schematische Darstellung der Infiltration mit Schaum als Porositätsvorlage.	81
7.2	REM-Aufnahme von Basotect-Schaum.	83
7.3	TGA von Basotect-Schaum (Argon, 10 °C/min).	83
7.4	REM-Aufnahme des Anschliffs der pyrolysierten Basotect-Infiltration.	85
7.5	REM-Aufnahme der gebildeten Blasen.	85
7.6	Fotografie der Probe, in zwei Teile gesägt (Eurocent-Münze zum Größenvergleich).	87
7.7	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der SiBNC-Probe aus der Basotect-Infiltration mit modulierter DSC und Vergleich mit den Literaturwerten für 6H-SiC [140], Si ₃ N ₄ /15,4% MgO [141] und BN [142].	88

7.8	Temperaturleitfähigkeit der SiBNC-Probe aus der Basotect-Infiltration, gemessen in der Laserflashmethode mit aufgesputtertem Goldstreifen und mittels IR-Detektor.	89
7.9	Aus der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität berechnete Wärmeleitfähigkeit der SiBNC-Probe.	90
7.10	Röntgenpulverdiffraktogramm von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver nach 45 h bei 1450 °C.	91
7.11	Dichte mit Standardabweichung von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei 1450 °C.	92
7.12	Lastabhängige Vickershärte (mit Standardabweichung) der SiBNC-Probe nach der Pyrolyse und den Auslagerungen bei 1450 °C für die angegebenen Zeiten.	93
7.13	TGA bis 1900 °C von TADB-abgeleitetem SiBNC-Pulver nach 45 h bei 1450 °C, zum Vergleich wurde die Kurve von SiBNC-Keramik aus TADB direkt nach der Pyrolyse (3 h bei 1400 °C) eingefügt (10 °C/min, Helium).	94
8.1	¹ H NMR-Spektrum des VADB-Polymers in C ₆ D ₆	97
8.2	Vinylfunktionalisierte Oligomere für die Vernetzung mit SiBNC-Vorstufen.	99
8.3	¹ H NMR-Spektrum des VTS-Polymers in C ₆ D ₆	100
8.4	¹ H NMR-Spektrum des VMS-Polymers in C ₆ D ₆	101
8.5	Zersetzung von Dibenzoylperoxid in Radikale und CO ₂	102
8.6	Thermisch induzierte Radikalbildung von Azo-bis(isobutyronitril).	102
8.7	Entstehung von Radikalen bei Benzopinacol.	103
8.8	Homolytische Spaltung der C-C-Bindung von Dimethyldiphenylbutan (Perkadox 30).	103
8.9	Zersetzung von Alkoxyamin-Radikalstarter in den Radikalstarter und TEMPO.	104
8.10	Radikalbildung von Dicumylperoxid.	104
8.11	Temperaturabhängigkeit der Aushärtedauer, bestimmt an TADB-VTS-Copolymer mit 2 gew.% Dicumylperoxid.	106
8.12	Schematische Darstellung des Aushärtemechanismus über radikalische Polymerisation.	107
8.13	Infrarotspektren der vinylhaltigen Polymermischungen nach dem Aushärten (flüssiges VADB-Polymer vor dem Aushärten zum Vergleich).	108
8.14	Thermogravimetrische Analyse der Polymere aus den angegebenen Monomeren, ausgehärtet mit Dicumylperoxid (10 °C/min, Argon).	109

8.15 Dichte der Keramiken nach der Pyrolyse bei 1400°C.	111
8.16 ²⁹ Si MAS-NMR Spektren der Keramiken aus vinylhaltigen Polymermischungen; kristallines SiC und Si ₃ N ₄ werden als Referenz angegeben.	112
8.17 Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus VADB, VADB-HMS und MADB-VTS bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	114
8.18 Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus MADB-VMS, TADB-VTS und TADB-VMS bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	115
8.19 XRD der Keramik aus VADB nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	117
8.20 XRD der Keramik aus VADB-HMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium)	117
8.21 XRD der Keramik aus TADB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	118
8.22 XRD der Keramik aus TADB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	118
8.23 XRD der Keramik aus MADB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	119
8.24 XRD der Keramik aus MADB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	119
8.25 TGA der Polymere aus Poly(methylamino)boran und den angegebenen Vinylsilazanen mit Dicumylperoxid (10 °C/min, Argon).	121
8.26 Thermogravimetrische Analyse der SiBNC-Keramiken aus Poly(methylamino)boran mit Vinylmethyldichlorsilazan (VMS), beziehungsweise Vinyltrichlorsilazan (VTS) bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	121
8.27 XRD der Keramik aus PMAB-VMS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	122

8.28	XRD der Keramik aus PMAB-VTS-Polymermischung nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	123
9.1	Schematische Darstellung der Aminolyse und der Polykondensation des präkeramischen Polymers in der Ein-Schritt-Synthese.	125
9.2	FTIR an Polymeren aus DMTA und nach der Ein-Schritt-Synthese.	126
9.3	TGA des Polymers aus der Ein-Schritt-Synthese (10 °C/min, Argon).	128
9.4	²⁹ Si MAS-NMR Spektren der Keramiken aus DMTA und ESS; kristallines SiC und Si ₃ N ₄ werden als Referenz angegeben.	129
9.5	TGA der ESS-Keramik aus Methylamin, BCl ₃ , und SiCl ₄ beziehungsweise (CH ₃)SiCl ₃ ; DMTA-abgeleitete Keramik wird als Vergleich angegeben (10 °C/min, Helium).	130
9.6	Röntgenpulverdiffraktogramme der ESS-Keramik nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach dreistündigem Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C, sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	130
9.7	TGA des Polymers aus der Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan (10 °C/min, Argon).	132
9.8	XRD der Keramik aus der Ein-Schritt-Synthese mit Methyltrichlorsilan nach der Pyrolyse bei 1400 °C, nach 3 h Auslagern bei 1565 °C und 1660 °C sowie nach der TGA bis 1900 °C (10 °C/min, Helium).	132

Tabellenverzeichnis

2.1	Eingesetzte Stoffmengen der Silan- und Silazan-Vorstufen (VS) und von Methylamin ($M(\text{Methylamin}) = 31,1 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,7 \text{ g/ml}$) bei der Aminolyse.	14
4.1	Parameter für die Auswahl der Energiefenster (Werte in eV).	48
5.1	Anteil der Elemente in gew.%, Zusammensetzung und Dichte der Keramiken.	57
5.2	Vergleich des Massenverlustes der Keramiken, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min , Helium).	58
5.3	Parameter für die Auswahl der Energiefenster (Werte in eV).	70
7.1	Temperprogramm für TADB-abgeleitetes Polyborosilazan.	84
7.2	Pyrolyseprogramm nach Mehrfachinfiltration mit TADB-abgeleitetem Polymer (Heizrate 1 °C/min).	86
8.1	Chemische Verschiebungen des Polymers aus VADB.	97
8.2	Chemische Verschiebungen des Polymers aus Vinyltrichlorsilan.	100
8.3	Chemische Verschiebungen des Polymers aus Vinylmethylchlorosilan (300.14 MHz ; C_6D_6 ; Me_4Si).	101
8.4	Anteil der Elemente in den Keramiken [gew.%] und die berechnete Zusammensetzung.	110
8.5	Vergleich des Masseverlustes der Keramiken aus vinylhaltigen Vorstufen, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min , Helium).	113
9.1	Wellenzahlen [cm^{-1}] der IR-Banden und deren Zuordnung für die Polymere aus der Ein-Schritt-Synthese und aus DMTA.	127
9.2	Anteil der Elemente in gew.% und Zusammensetzung der Keramiken.	128
9.3	Vergleich des Massenverlustes der Keramiken, gemessen mit Hochtemperatur-TGA (10 °C/min , Helium).	130

Literaturverzeichnis

- [1] KRIEGESMANN, J. (Hrsg.): *Technische Keramische Werkstoffe*. Fachverlag Deutscher Wirtschaftsdienst, 2000
- [2] SALMANG, H. (Hrsg.) ; SCHOLZE, H. (Hrsg.): *Keramik-Teil 2: Keramische Werkstoffe*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1983
- [3] KIEFFER, R. (Hrsg.) ; BENESOVSKY, F. (Hrsg.): *Hartstoffe*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1963
- [4] BALDUS, H.-P. ; WAGNER, O. ; JANSEN, M.: Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-B-N and Si-B-N-C employing novel precursor compounds. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings 271* (1992), S. 821–826
- [5] BALDUS, P. ; JANSEN, M. ; SPORN, D.: Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperatur Engine Applications. In: *Science* 285 (1999), S. 699–703
- [6] BALDUS, H.-P. ; JANSEN, M.: Moderne Hochleistungskeramiken - amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern. In: *Angewandte Chemie* 109 (1997), S. 338–354
- [7] WEINMANN, M. ; KROSCHER, M. ; JÄSCHKE, T. ; NUSS, J. ; JANSEN, M. ; KOLIOS, G. ; MORILLO, A. ; TELLAECHÉ, C. ; NIEKEN, U.: Towards continuous processes for the synthesis of precursors of amorphous Si/B/N/C ceramics. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 1810–1818
- [8] BURESCH, O. ; SCHNERING, H. G.: Ein neuer Teflon-Einsatz zum Säureaufschluß kleiner Proben im Druckaufschluß-System Berghof-DA I. In: *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* 319 (1984), S. 418–420
- [9] SCHMIDT, J.: *Anwendung des Spark Plasma Sinterverfahrens für Präparationszwecke in der Festkörperchemie*, Technische Universität Dresden, Diss., 2003

- [10] In: SEYFERTH, D.: *Transformation of organometallics into common and exotic materials*, ed. R. M. Laine. Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1988, S. 133
- [11] NARULA, C. K.: *Ceramic precursor technology and its applications*. Marcel Dekker, New York, 1995
- [12] CROMME, P. ; SCHEFFLER, M. ; GREIL, P.: Ceramic tapes from preceramic polymers. In: *Advanced Engineering Materials* 4 (2002), S. 873–877
- [13] YAJIMA, S. ; HAYASHI, J. ; OMORI, M. ; K. OKAMURA: Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength. In: *Nature* 261 (1976), S. 683–685
- [14] BALDUS, H. P. ; JANSEN, M. ; WAGNER, O.: New materials in the system Si-(N,C)-B and their characterization. In: *Key Engineering Materials* 89-91 (1994), S. 75–80
- [15] HAUG, R. ; WEINMANN, M. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: Plastic forming of preceramic polymers. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), S. 1–6
- [16] WEISBARTH, Ralf: *Formkörper, mechanische Eigenschaften und Verbundwerkstoffe amorpher Si/B/N/C-Keramiken*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Dissertation, 2003
- [17] COLOMBO, P. ; MERA, G. ; RIEDEL, R. ; SORARÙ, G. D.: Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. In: *Journal of American Ceramic Society* 93 (2010), S. 1805–1837
- [18] *American Chemical Society*: <http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/carbon/car1.html>. Aufgerufen am 2.12.2010
- [19] BACON, R.: Growth, structure and properties of graphite whiskers. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), S. 283–290
- [20] CARPENTER, W. G. D. ; JOHNSON, W. ; LLOYD, T. ; McMULLEN, P. L. ; WATT, W.: The production of carbon fibre from a polyacrylonitrile precursor. In: *Composites* 1 (1969), S. 183
- [21] SINGER, L.: Patent DE 23 66 156 B1. (1979)
- [22] ACHESON, E. G.: U.S. Patent No. 492,767. (1893)

- [23] FRIEDEL, C. ; CRAFTS, J. M.: Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäure-Methyläther. In: *Annalen der Chemie* 136 (1865), S. 203–211
- [24] ROCHOW, E. G.: The direct Synthesis of Organosilicon Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 67 (1945), S. 963–965
- [25] BURKHARD, C. H.: Polydimethylsilanes. In: *Journal of the American Chemical Society* 71 (1949), S. 963–964
- [26] SHIINA, K. ; KUMADA, M.: Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)-silane. In: *Journal of Organic Chemistry* 23 (1958), S. 139
- [27] LAINE, R. M. ; BABONNEAU, F.: Preceramic Polymer Routes to Silicon Carbide. In: *Chemistry of Materials* 5 (1993), S. 260–279
- [28] WEST, R.: The polysilane high polymers. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 300 (1986), S. 327–346
- [29] ISHIKAWA, T.: Progress in advanced ceramic fibers and their future perspective. In: *Global roadmap for ceramic and glass technology*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2007, S. 865–883
- [30] ISHIKAWA, T. ; KOHTOKU, Y. ; KUMAGAWA, K. ; YAMAMURA, T. ; NAGASAWA, T.: High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200 °C. In: *Nature* 391 (1998), S. 773–775
- [31] FITZER, E. ; GADOW, R.: Fiber-reinforced silicon carbide. In: *The Bulletin of the American Ceramic Society* 65 (1986), S. 326–335
- [32] LANGE, H. ; WÖTTING, G. ; WINTER, G.: Siliziumnitrid - vom Pulver zum keramischen Werkstoff. In: *Angewandte Chemie* 103 (1991), S. 1606–1625
- [33] SCHNICK, W. ; HUPPERTZ, H.: Nitridosilicates - A significant extension of silicate chemistry. In: *Chemistry - A European Journal* 3 (1997), S. 679–683
- [34] ZEUNER, M. ; PAGANO, S. ; MATTHES, P. ; BICHLER, D. ; JOHRENDT, D. ; HARMENING, T. ; PÖTTGEN, R. ; SCHNICK, W.: Mixed valence europium nitridosilicate Eu_2SiN_3 . In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), S. 11242–11248

- [35] ZEUNER, M. ; PAGANO, S. ; HUG, S. ; PUST, P. ; SCHMIECHEN, S. ; SCHEU, C. ; SCHNICK, W.: $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ and $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ - a synthetic approach to three-dimensional lithium nitridosilicates. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* (2010), S. 4945–4951
- [36] NARULA, C. K. ; PAINE, R. T. ; SCHAEFFER, R.: Precursors to boron-nitrogen macromolecules and ceramics. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 73 (1986), S. 383–388
- [37] BERNARD, S. ; CORNU, D. ; MIELE, P. ; VINCENT, H. ; BOUIX, J.: Pyrolysis of poly[2,4,6-tri(methylamino)borazine] and its conversion into BN fibers. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 657 (2002), S. 91–97
- [38] KRÜGER, C. R. ; ROCHOW, E. G.: Polyorganosilazanes. In: *Journal of Polymer Science A 2* (1964), S. 3179–3189
- [39] WINTER, G. ; VERBEEK, W. ; MANSMANN, M.: Patent DE 2243527. (1972)
- [40] RIEDEL, R. ; MERA, G. ; HAUSER, R. ; KLONCZYNSKI, A.: Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and application - A review. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114 (2006), S. 425–444
- [41] DRESSLER, W. ; GREINER, A. ; SEHER, M. ; RIEDEL, R.: Fabrication of nanostructured ceramics by hybrid processing. In: *NanoStructured Materials* 6 (1995), S. 481–484
- [42] RIEDEL, R. ; GREINER, A. ; MIEHE, G. ; DRESSLER, W. ; FUESS, H. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: The first crystalline solids in the ternary Si-C-N system. In: *Angewandte Chemie International Edition* 36 (1997), S. 603–606
- [43] SCHMIDT, C. L.: *Moleküle als Bausteine zur Synthese von Festkörpern: Ein Beitrag zur Entwicklung neuer Reaktionspfade in der anorganischen Materialforschung*, Universität Stuttgart, Diss., 2009
- [44] RIEDEL, R. ; KIENZLE, A. ; DRESSLER, W. ; RUWISCH, L. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C. In: *Nature* 382 (1996), S. 796–798
- [45] MÜLLER, U. ; WEINMANN, M. ; JANSEN, M.: $\text{Cl}_2\text{MeSi-NH-BCl}_2$ and $\text{ClMe}_2\text{Si-NH-BCl}_2$: novel processable single source precursors of amorphous Si/C/B/N ceramics. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 3671–3679

- [46] JANSEN, M. ; MÜLLER, U. ; CLADE, J. ; SPORN, D.: Patent WO02/22624 A1. (2002)
- [47] KROSCHEL, M.: *Amorphe B/Si/C/N-Hochleistungskeramiken aus Einkomponentenvorläufern*, Universität Bonn, Diss., 2001
- [48] MÜLLER, U.: *Amorphe Keramiken im System Si/B/N/(C)*, Universität Bonn, Diss., 2000
- [49] BARLOS, K. ; NÖTH, H.: B,Si-funktionelle (Silylamino)borane: ein Beitrag zur Si-N-Spaltung durch Borhalogenide. In: *Chemische Berichte* 110 (1977), S. 2790–2801
- [50] JONES, K. ; LAPPERT, M. F.: Aminostannanes, stannylamines and stannazanes. In: *Proceedings of of the Chemical Society* (1962), S. 358–359
- [51] JÄSCHKE, T. ; JANSEN, M.: Synthesis and characterization of new amorphous Si/B/N/C ceramics with increased carbon content through single-source precursors. In: *Comptes Rendus Chimie* 7 (2004), S. 471–482
- [52] JÜNGERMANN, H. ; JANSEN, M.: Synthesis of an extremely stable ceramic in the system Si/B/C/N using 1-(trichlorosilyl)-1-(dichloroboryl)ethane as a single-source precursor. In: *Materials Research Innovations* 2 (1999), S. 200–206
- [53] JANSEN, M. ; JÜNGERMANN, H.: Patent WO98/45302. (1998)
- [54] JÄSCHKE, T.: *Hochtemperaturstabile Si/B/N/C-Keramiken aus neuen Einkomponentenvorläufern*, Universität Bonn, Diss., 2003
- [55] JÜNGERMANN, H.: *Molekulare und polymere Vorläufer für quaternäre Keramiken im System Si/B/N/C*, Universität Bonn, Diss., 1997
- [56] RIEDEL, R. ; BILL, J. ; KIENZLE, A.: Boron-modified inorganic Polymers-precursors for the synthesis of multicomponent ceramics. In: *Applied Organometallic Chemistry* 10 (1996), S. 241–256
- [57] SCHMIDT, W. R. ; NARSAVAGE-HEALD, D. M. ; JONES, D. M. ; MARCHETTI, P. S. ; RAKER, D. ; MACIEL, G. E.: Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites. In: *Chemistry of Materials* 11 (1999), S. 1455–1464

- [58] HAUSER, R. ; NAHAR-BORCHARD, S. ; RIEDEL, R. ; IKUHARA, Y. H. ; IWAMOTO, Y.: Polymer-derived SiBCN ceramic and their potential application for high temperature membranes. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114 (2006), S. 524–528
- [59] SEYFERTH, D. ; PLENIO, H.: Borasilazane polymeric precursors for borosilicon nitride. In: *Journal of American Ceramic Society* 73 (1990), S. 2131–2133
- [60] JÄSCHKE, T. ; JANSEN, M.: Improved durability of Si/B/N/C random inorganic networks. In: *Journal of European Ceramic Society* 25 (2005), S. 211–220
- [61] JÄSCHKE, T. ; JANSEN, M.: A new borazine-type single source precursor for Si/B/N/C ceramics. In: *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006), S. 2792–2799
- [62] RUWISCH, L. M. ; DÜRICHEN, P. ; RIEDEL, R.: Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes. In: *Polyhedron* 19 (2000), S. 323–330
- [63] EPPLE, A.: *Darstellung und Charakterisierung neuer Einkomponentenvorläufer und Keramiken im System Si/B/N/C und Festkörper-NMR-Untersuchungen an isotoopenmarkiertem SiBN₃C*, Universität Stuttgart, Diss., 2006
- [64] SCHURZ, F. ; JANSEN, M.: Borazine based molecular single source precursors for Si/B/N/C ceramics. In: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 636 (2010), S. 1199–1205
- [65] ÇAKMAK, H. ; JANSEN, M.: Synthesis and characterization of a new silaborazine derivative. In: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 637 (2011), S. 25–28
- [66] ÇAKMAK, H. ; JANSEN, M.: New Si/B/N/C ceramics from a silaborazine-type single-source precursor. In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 02 (2011), S. 23–30
- [67] HABERRECHT, J. ; KRUMREICH, F. ; GRÜTZMACHER, H. ; NESPER, R.: High-yield molecular borazine precursors for Si-B-N-C ceramics. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), S. 418–423
- [68] NESPER, R. ; GRÜTZMACHER, H. ; HABERRECHT, J.: U. S. Patent No. 0293164A1. (2006)

- [69] SRIVASTAVA, D. ; DUESLER, E. N. ; PAINE, R. T.: Synthesis of Silylborazines and their utilization as precursors to silicon-containing boron nitride. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* (1999), S. 855–859
- [70] WEINMANN, M. ; JANSEN, M.: Patent WO 2009124725. (2009)
- [71] BIRKOFER, L. ; RITTER, A. ; RICHTER, P.: N,N'-Bis-Trimethylsilyl-Carbodiimid. In: *Tetrahedron Letters* 5 (1962), S. 195–198
- [72] KLEBE, J. F. ; MURRAY, J. G.: U. S. Patent No. 3352799. (1967)
- [73] KIENZLE, A. ; BILL, J. ; ALDINGER, F. ; RIEDEL, R.: Nanosized Si-C-N-powder by pyrolysis of highly crosslinked silylcarbodiimide. In: *Second international conference on nanostructured materials* (1994), S. 192
- [74] WEINMANN, M. ; HAUG, R. ; BILL, J. ; GUIRE, M. de ; ALDINGER, F.: Boron-modified polysilylcarbodi-imides as precursors for Si-B-C-N ceramics: Synthesis, plastic-forming and high-temperature behavior. In: *Applied Organometallic Chemistry* 12 (1998), S. 725–734
- [75] JÜNGERMANN, H. ; JANSEN, M.: Quaternäre Keramiken im System Si/B/N/C aus polymeren Carbamidsäurederivaten. In: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 29 (1998), S. 573–587
- [76] JANSEN, M. ; KROSCHEL, M.: Die Umwandlung von N-Methylpolyborosilazan in amorphes Siliciumborcarbonitrid. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000), S. 1634–1638
- [77] BERNARD, S. ; WEINMANN, M. ; GERSTEL, P. ; MIELE, P. ; ALDINGER, F.: Boron-modified polysilazane as novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion. In: *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), S. 289–299
- [78] LEE, S. H. ; WEINMANN, M. ; ALDINGER, F.: Processing and properties of C/Si-B-C-N fiber-reinforced ceramic matrix composites prepared by precursor impregnation and pyrolysis. In: *Acta Materialia* 56 (2008), S. 1529–1538
- [79] SEHLEIER, Y. H. ; VERHOEVEN, A. ; JANSEN, M.: NMR studies of short and intermediate range ordering of amorphous Si-B-N-C-H pre-ceramic at the pyrolysis stage of 600 °C. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), S. 4316–4319

- [80] HEINEMANN, D. ; ASSENMACHER, W. ; MADER, W. ; KROSCHEL, M. ; JANSEN, M.: Structural characterization of amorphous ceramics in the system Si-B-N-(C) by means of transmission electron microscopy methods. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), S. 3746–3753
- [81] WÜLLEN, L. van ; ROTH, A. ; JANSEN, M.: The role of carbon in the nitridic high performance ceramics in the system Si-B-N-C. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 27 (2005), S. 90–98
- [82] JESCHKE, G. ; KROSCHEL, M. ; JANSEN, M.: A magnetic study on the structure of amorphous networks in the Si-B-N(-N) system. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 260 (1999), S. 216–227
- [83] SEHLEIER, Y. H. ; VERHOEVEN, A. ; JANSEN, M.: Observation of direct bonds between carbon and nitrogen in Si-B-N-C ceramic after pyrolysis at 1400 °C. In: *Angewandte Chemie Int. Ed.* 47 (2008), S. 3600–3602
- [84] JANSEN, M. ; SCHÖN, J. C. ; WÜLLEN, L. v.: Der Weg zur Struktur amorpher Festkörper - eine Studie am Beispiel $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. In: *Angewandte Chemie* 118 (2006), S. 4350–4370
- [85] BALDUS, H.-P. ; PASSING, G. ; SCHOLZ, H. ; SPORN, D. ; JANSEN, M. ; GÖRING, J.: Properties of amorphous SiBNC-ceramic fibers. In: *Key Engineering Materials* 127-131 (1997), S. 177–184
- [86] *Kapitel Silicon carbide based hard materials.* In: SCHWETZ, K. A.: *Handbook of ceramic hard materials.* Wiley-VCH Verlag, 2000, S. 683–748
- [87] KUMAR, N. V. R. ; PRINZ, S. ; CAI, Y. ; ZIMMERMANN, A. ; ALDINGER, F. ; BERGER, F. ; MÜLLER, K.: Crystallization and creep behavior of Si-B-C-N ceramics. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 4567–4578
- [88] HEGEMANN, D. ; RIEDEL, R. ; OEHR, C.: PACVD-derived thin films in the system Si-B-C-N. In: *Chemical vapor deposition* 5 (1999), S. 61–65
- [89] YANG, H. ; DESCHATELETS, P. ; BRITAIN, S. T. ; WHITESIDES, G. M.: Fabrication of high performance ceramic microstructures from a polymeric precursor using soft lithography. In: *Advance Materials* 13 (2001), S. 54–58
- [90] INOUE, K.: U.S. Patent No. 3241956. (1966)

- [91] INOUE, K.: U. S. Patent No. 3250892. (1966)
- [92] TOKITA, M.: Mechanism of spark plasma sintering. In: *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials* Osaka Universities Japan (1997), S. 69–76
- [93] OMORI, M.: Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). In: *Materials Science and Engineering A* 287 (2000), S. 183–188
- [94] CHAIM, R.: Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. In: *Materials Science and Engineering A* 443 (2007), S. 25–32
- [95] TAMARI, N. ; TANAKA, T. ; TANAKA, K. ; KONDOH, I. ; KAWAHARA, M. ; TOKITA, M.: Effect of spark plasma sintering on desification and mechanical properties of silicon carbide. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 103 (1995), S. 740–742
- [96] JIN, H.-Y. ; ISHIYAMA, M. ; QIAO, G.-J. ; GAO, J.-Q. ; JIN, Z.-H.: Plasma active sintering of silicon carbide. In: *Materials Science and Engineering A* 483-484 (2008), S. 270–273
- [97] BAI, L. ; MAO, X. ; SHEN, W. ; GE, C.: Comparative study of β -Si₃N₄ powders prepared by SHS sintered by spark plasma sintering and hot pressing. In: *Journal of University of Science and Technology Beijing* 14 (2007), S. 271–275
- [98] CHEN, F. ; SHEN, Q. ; YAN, F. ; ZHANG, L.: Spark plasma sintering of α -Si₃N₄ ceramics with MgO-AlPO₄ as sintering additives. In: *Materials Chemistry and Physics* (2007)
- [99] DIBANDJO, P. ; BOIS, L. ; SETOURNES, C. ; DURAND, B. ; MIELE, P.: Silica, carbon and boron nitride monoliths with hierarchical porosity prepared by spark plasma sintering process. In: *Microporous and Mesoporous Materials* (2007)
- [100] LOCCI, A. M. ; LICHERI, R. ; ORRÙ, R. ; CINCOTTI, A. ; CAO, G.: Mechanical and electric current activation of solid-solid reactions for the synthesis of fully dense advanced materials. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 4885–4890

- [101] RECKNAGEL, C. ; REINFRIED, N. ; HÖHN, P. ; SCHNELLE, W. ; ROSNER, H. ; GRIN, Y. ; LEITHE-JASPER, A.: Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007), S. 357–363
- [102] GOEURIOT-LAUNAY, D. ; BRAYET, G. ; THEVENOT, F.: Boron nitride effect on the thermal shock resistance of an alumina-based ceramic composite. In: *Journal of Materials Science Letters* 5 (1986), S. 940–942
- [103] SINCLAIR, W. ; SIMMONS, H.: Microstructure and thermal shock behaviour of BN composites. In: *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987), S. 627–629
- [104] *Kapitel* Mechanical properties and microstructures of Si₃N₄-BN composite ceramics. In: FUNAHASHI, T. ; ISOMURA, K. ; HARITA, A. ; UCHIMURA, R.: *Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*. American Ceramic Society, 1989, S. 968–976
- [105] KUSUNOSE, T. ; CHOA, Y.-H. ; SEKINO, T. ; NIIHARA, K.: Mechanical properties of Si₃N₄/BN composites by chemical processing. In: *Key Engineering Materials* 161-163 (1999), S. 475–480
- [106] KUSUNOSE, T. ; SEKINO, T. ; CHOA, Y.-H. ; NIIHARA, K.: Machinability of silicon nitride/boron nitride nanocomposite. In: *Journal of American Ceramic Society* 85 (2002), S. 2689–2695
- [107] LI, Y.-L. ; LI, R.-X. ; ZHANG, J.-X.: Enhanced mechanical properties of machinable Si₃N₄/BN composites by spark plasma sintering. In: *Materials Science and Engineering A* (2007)
- [108] RUH, R. ; BENTSEN, L. D. ; HASSELMAN, D. P. H.: Thermal diffusivity anisotropy of SiC/BN composites. In: *Journal of American Ceramic Society* 67 (1984), S. C83–C84
- [109] *Kapitel* Characterization of in situ SiC-BN composites. In: ZHANG, G.-J. ; OHJI, T.: *7th International Symposium Ceramic Materials and Components for Engines; Application in Energy, Transportation and Environment Systems*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, S. 471–476

- [110] KUMAR, R. ; CAI, Y. ; GERSTEL, P. ; RIXECKER, G. ; ALDINGER, F.: Processing, crystallization and characterization of polymer derived nano-crystalline Si-B-C-N ceramics. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 7088–7095
- [111] THOMAS, J. ; WESTON, N.E. ; O'CONNOR, T. E.: Turbostratic boron nitride, thermal transformation to ordered-layer-lattice boron nitride. In: *Journal of American Chemical Society* 84 (1963), S. 4619–4622
- [112] REIMER, L. ; FROMM, I. ; RENNEKAMP, R.: Operation modes of electron spectroscopic imaging and electron energy-loss spectroscopy in a transmission electron microscope. In: *Ultramicroscopy* 24 (1988), S. 339–354
- [113] BERGER, A. ; MAYER, J. ; KOHL, H.: Detection limits in elemental distribution images produced by energy filtering TEM: case study of grain boundaries in Si₃N₄. In: *Ultramikroskopie* 55 (1994), S. 101–112
- [114] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 2007
- [115] MORSCHER, G. N. ; DICARLO, J. A.: A simple test for thermomechanical evaluation of ceramic fibers. In: *Journal of American Ceramic Society* 75 (1992), S. 136–140
- [116] VOLKERT, C. A. ; MINOR, A. M.: Focused ion beam microscopy and micromachining. In: *MRS Bulletin* 32 (2007), S. 389–395
- [117] GIANNUZZI, L. A. (Hrsg.) ; STEVIE, F. A. (Hrsg.): *Introduction to Focused Ion Beams-Instrumentation, theory, techniques and practice*. Springer, New York, USA, 2005
- [118] OVERWIJK, M. H. F. ; HEUVEL, F. C. d. ; BULLE-LIEUWMA, C. W. T.: Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 11 (1993), S. 2021–2024
- [119] GIANNUZZI, L. A. ; DROWN, J. L. ; BROWN, S. R. ; IRWIN, R. B. ; STEVIE, F. A.: Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation. In: *Microscopy Research and Technique* 41 (1998), S. 285–290
- [120] CLADE, J.: persönliche Mitteilung.

- [121] MALIS, T. ; CHENG, S. C. ; EGERTON, R. F.: EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM. In: *Journal of Electron Microscopy Technique* 8 (1988), S. 193–200
- [122] COOLEY, J. F.: U. S. Patent 692631.
- [123] MORTON, W. J.: U. S. Patent No. 705691.
- [124] TAYLOR, G.: Electrically driven jets. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 313 (1969), S. 453–475
- [125] DOSHI, J. ; RENEKER, D. H.: Electrospinning process and applications of electrospun fibers. In: *Journal of Electrostatics* 35 (1995), S. 151–160
- [126] KENAWY, E.-R. ; BOWLIN, G. L. ; MANSFIELD, K. ; LAYMAN, J. ; SIMPSON, D. G. ; SANDERS, E. H. ; WNEK, G. E.: Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend. In: *Journal of Controlled Release* 81 (2002), S. 57–64
- [127] RAMAKRISHNA, S. ; FUJIHARA, K. ; TEO, W.-E. ; LIM, T.-C. ; MA, Z.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific, Singapore, 2005
- [128] DING, B. ; WANG, M. ; WANG, X. ; YU, J. ; SUN, G.: Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. In: *Materials Today* 13 (2010), S. 16–27
- [129] EICK, B. M. ; YOUNGBLOOD, J. P.: SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers. In: *Journal of Materials Science* 44 (2009), S. 160–165
- [130] SIGMUND, W. M. ; MANEERATANA, V. ; COLOMBO, P. ; WU, C.-Y. ; PARK, H. ; ZHANG, Q.: U. S. Patent No. 2010/0139226 A1.
- [131] LU, P. ; HUANG, Q. ; MUKHERJEE, A. ; HSIEH, Y.-L.: SiCO-doped carbon fibers with unique dual superhydrophilicity/superoleophilicity and ductile and capacitance properties. In: *Applied Materials and Interfaces* 2 (2010), S. 3738–3744
- [132] GREIL, P.: Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), S. 835–848
- [133] GREIL, P.: Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), S. 1905–1914

- [134] LEE, S. H. ; WEINMANN, M. ; GERSTEL, P. ; ALDINGER, F.: Extraordinary thermal stability of SiC particulate-reinforced polymer-derived Si-B-C-N composites. In: *Scripta Materialia* 59 (2008), S. 607–610
- [135] RIEDEL, R. ; PASSING, G. ; SCHÖNFELDER, H. ; BROOK, R. J.: Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures. In: *Nature* 355 (1992), S. 714–717
- [136] RIEDEL, R. ; SEHER, M. ; MAYER, J. ; SZABO, D. V.: Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties. In: *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995), S. 703–715
- [137] SHAH, S. R. ; RAJ, R.: Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process. In: *Acta Materialia* 50 (2002), S. 4093–4103
- [138] JANAKIRAMAN, N. ; ALDINGER, F.: Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009), S. 163–173
- [139] WEISBARTH, R. ; JANSEN, M.: SiBN₃C Ceramic workpieces by pressureless pyrolysis without sintering aids: preparation, characterization and electrical properties. In: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), S. 2975–2978
- [140] HITOVA, L ; YAKIMOVA, R. ; TRIFONOVA, E. P. ; LENCHEV, A. ; JANZEN, E.: Heat capacity of 4H-SiC determined by differential scanning calorimetry. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), S. 3546–3547
- [141] KURIYAMA, M. ; INOMATA, Y. ; KUJIMA, T. ; HASEGAWA, Y.: Thermal conductivity of hot-pressed Si₃N₄ by the laser flash method. In: *Bulletin of the American Ceramic Society* 57 (1978), S. 1119–1122
- [142] McDONALD ; STULL, D. R.: The heat content and heat capacity of boron nitride from 298 to 1689 °K. In: *The Journal of Physical Chemistry* 65 (1961), S. 1918
- [143] HIRANO, T. ; IZAKI, K. ; NIIHARA, K.: Microstructure and thermal conductivity of Si₃N₄/SiC nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powders. In: *NanoStructured Materials* 5 (1995), S. 809–818
- [144] LANGE, F. F.: Effect of microstructure on strength of Si₃N₄-SiC composite system. In: *Journal of American Ceramic Society* 56 (1973), S. 445–450

- [145] N. F. KARTENKO, L. S. P. ; SMIRNOV, B. I. ; SMIRNOV, I. A. ; SINGH, D. ; GORETTA, K. C. ; MISIOREK, H. ; MUCHA, J. ; WLOSEWICZ, D. ; JEZOWSKI, A. ; KRIVCHIKOV, A. I.: Thermal conductivity and heat capacity of Si₃N₄/BN fiber monoliths. In: *Physics of the solid state* 51 (2009), S. 2274–2281
- [146] LEE, S. H. ; WEINMANN, M.: C/SiC/Si-B-C-N composites with extremely high thermal stability. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 4374–4381
- [147] WEINMANN, M. ; KAMPHOWE, T. W. ; FISCHER, P. ; ALDINGER, F.: Tris(hydridosilylethyl)boranes: highly reactive synthons for polymeric silicon compounds. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 592 (1999), S. 115–127
- [148] OTSU, T. ; YOSHIDA, M.: Role of initiator-transfer agent-terminator (Iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters. In: *Macromolecular Chemistry, Rapid Communications* 3 (1982), S. 127–132
- [149] BRAUN, D. ; BECKER, K. H.: Aromatic pinacols as polymerization initiators. In: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 10 (1971), S. 386–388
- [150] HAWKER, C. J. ; BARCLAY, G. G. ; ORELLANA, A. ; DAO, J. ; DEVONPORT, W.: Initiating systems for nitroxide-mediated living free radical polymerizations: Synthesis and evaluation. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 5245–5254
- [151] CONNOLLY, T. J. ; BALDOVI, M. V. ; MOHTAT, N. ; SCAIANO, J. C.: Photochemical synthesis of TEMPO-capped initiators for living free radical polymerization. In: *Tetrahedron Letters* 37 (1996), S. 4919–4922
- [152] MIURA, Y. ; HIROTA, K. ; MOTO, H. ; YAMADA, B.: High-yield synthesis of alkoxyamine initiators carrying a functional group by reaction of ethylbenzenes with Di-tert-butyl-diperoxalate in the presence of nitroxides. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 4659–4661
- [153] HAWKER, C. J. ; BOSMAN, A. W. ; HARTH, E.: New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. In: *Chemical Reviews* 101 (2001), S. 3661–3688
- [154] PARKS, C. R. ; LORENZ, O.: Crosslinking efficiency in the reaction of dicumyl peroxide with dimethyloctadiene. In: *Journal of Polymer Science* 50 (1961), S. 287–298

- [155] YIVE, N. S. C. K. ; CORRIU, R. J. P. ; LECLERCQ, D. ; MUTIN, P. H. ; VIoux, A.: Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds. In: *Chemistry of Materials* 4 (1992), S. 141–146
- [156] BAHLOUL, D. ; PEREIRA, M. ; GOURSAT, P.: Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: I, thermal decomposition of the cross-linked polysilazane. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), S. 1156–1162
- [157] LÜCKE, J. ; HACKER, J. ; SUTTOR, D. ; ZIEGLER, G.: Synthesis and characterization of silazane-based polymers as precursors for ceramic matrix composites. In: *Applied Organometallic Chemistry* 11 (1997), S. 181–194
- [158] LEE, J. ; BUTT, D. P. ; BANEY, R. H. ; BOWERS, C. R. ; TULENKO, J. S.: Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic. In: *Journal of non-crystalline solids* 351 (2005), S. 2995–3005
- [159] TANG, Y. ; WANG, J. ; LI, X. ; XIE, Z. ; WANG, H. ; WANG, Y.: One-pot synthesis of novel polyborosilazane to SiBNC fibers. In: *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009), S. 602–604
- [160] TANG, Y. ; WANG, J. ; LI, X.-D. ; WANG, H. ; LI, W.-H. ; WANG, X.-Z.: Preceramic polymer for Si-B-N-C fiber via one-step condensation of silane, BCl_3 , and silazane. In: *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008), S. 921–928

Lebenslauf

Persönliches

Name Jakob Wilfert

Geburtsdatum 04.05.1982

Geburtsort Gifhorn

Familienstand ledig

Schul Ausbildung

1988-1992 Grundschule

1992-2001 Albert-Schweitzer-Gymnasium Erlangen

Studium

10/2001-06/2007 Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg:

Diplomstudium der Werkstoffwissenschaften, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Glas und Keramik bei Prof. Dr. Peter Greil mit dem Thema „Textur und orts aufgelöste Phasenanalyse von SiSiC/C Keramikverbunden aus Holz“.

08/2004-05/2005 Auslandsstudium am New York State College of Ceramics, Alfred University (NY), USA.

10/2007-11/2011 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart:

Anfertigen der Dissertation bei Prof. Dr. Martin Jansen zum Thema „Innovative Verarbeitungsverfahren und neue Polymersysteme für amorphe SiBNC-Netzwerke“.

Liste der Publikationen

1. WILFERT, J. ; MEIER, K. ; HAHN, K. ; GRIN, Y. ; JANSEN, M.: SiC/BN Composites by Spark Plasma Sintering (SPS) of Precursor-Derived SiBNC Powders. In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 01 (2010), S. 1–6
2. GÖBEL, A. ; HEMBERGER, F. ; EBERT, H.-P. ; JANSEN, M. ; WILFERT, J.: Thermophysical properties of an amorphous polymer-derived Si/B/N/C ceramic. In: *Thermochimica Acta* 520 (2011), S. 20–24
3. WILFERT, J. ; JANSEN, M.: Curing preceramic SiBNC polymers infusible by radical polymerization. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), S. 13422–13428
4. WILFERT, J. ; VON HAGEN, R. ; FIZ, R. ; JANSEN, M. ; MATHUR, S.: Electrospinning of preceramic polymers for the preparation of SiBNC felts and their modification with semiconductor nanowires. In: *Journal of Materials Chemistry* angenommen
5. Jahrestagung 2010 der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Hermsdorf, Poster und Kurzvortrag: Synthese und Spark Plasma Sintern von SiBNC.
6. Jahrestagung 2011 der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Saarbrücken, Poster und Kurzvortrag: Mikrostruktur und Wärmeleitfähigkeit von SiBNC.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den 21. November 2011

Jakob Wilfert