

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 12

Karl Wolfgang Völger

**Keramische Materialien über
einen nichtoxidischen Sol-Gel-Prozeß**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Völger, Karl Wolfgang:

Keramische Materialien über einen nichtoxidischen Sol-Gel-Prozeß /

Karl Wolfgang Völger. Aachen : Shaker, 2002

(Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet

Disperse Feststoffe TU Darmstadt ; Bd. 12)

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2002

ISBN3-8322-0551-9

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0551-9

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Keramische Materialien über einen nichtoxidischen Sol-Gel-Prozeß

Zusammenfassung

Der erst vor wenigen Jahren entdeckte nichtoxidische, Carbodiimid-basierte Sol-Gel-Prozeß bildete die Grundlage für die vorliegende Arbeit. Ausgehend von der Bedeutung und den Anwendungen oxidischer Sol-Gel-Prozesse sollte das Potential des neuen nichtoxidischen Sol-Gel-Systems ausgelotet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals umfassende rheologische Untersuchungen an Poly(silylcarbodiimiden) durchgeführt. Analog zu gut charakterisierten oxidischen Systemen konnte für die untersuchten Substanzen der Gelpunkt als Schnittpunkt der dynamischen Module definiert werden. Die Ergebnisse zeigen, daß das Gelierungsverhalten und die Gelierzeit unabhängig von der für die Messungen verwendeten oszillatorischen Frequenz sind. Weitere Untersuchungen führten zu einer Einteilung des Phasenübergangs flüssig-fest in eine „Pre-Yield-Region“, einen „Yield State“ und eine „Post-Yield-Region“. Damit wurde neben den bereits bekannten spektroskopischen Analogien zu klassischen oxidischen Sol-Gel-Prozessen auch eine sehr ähnliche Phänomenologie für das viskoelastische Verhalten der Poly(silylcarbodiimide) nachgewiesen. Mit dem Relaxations-Exponent ($n = 0,65$) und der Stärke des Gels ($S = 0,25$) gelang die Bestimmung von zwei Materialeigenschaften des Sol-Gel-Systems 1 im „Yield State“.

Verschiedene Poly(silylcarbodiimide) standen bezüglich ihrer Verspinnbarkeit zur Herstellung präkeramischer Fasern in der Untersuchung. Hierbei waren die rheologischen Charakterisierungen eine wichtige Voraussetzung. Die ermittelten Ergebnisse ließen sich sehr gut mit den praktischen Faserspinnversuchen korrelieren. Aus den viskoelastischen Kenngrößen läßt sich die Verspinnbarkeit von polymeren Sol-Gel-Systemen vorhersagen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit stellte die Konditionierung eines Poly(silylcarbodiimids) für die Herstellung amorpher keramischer Membranen dar. Die rheologischen Untersuchungen hatten die praktische Eignung eines der Systeme gezeigt. Durch Schleuder-Beschichtung gelang erstmals die Herstellung von Poly(silylcarbodiimid)-Schichten auf porösen keramischen Substraten und ihre thermisch induzierte Keramisierung. Die Permeabilität und die Selektivität der Membranen wurden

eingehend untersucht. Dabei zeigten die überaus positiven Ergebnisse, daß die aus Poly(silylcarbodiimiden) hergeleiteten Keramiken als Membranwerkstoff geeignet sind. Eine potentielle Anwendung für die in dieser Arbeit hergestellte Membran bietet die Gas-Separation bei der Wasserstoffsynthese. Aufgrund ihrer größeren Stabilität bei hohen Temperaturen stellt die neuartige amorphe keramische Si/C/N-Membran eine interessante und vielversprechende Alternative zu ihren oxidischen Konkurrenten dar.

Im Rahmen der Untersuchung und Optimierung der Kristallisation von Siliciumcarbid aus polymeren Poly(silylcarbodiimiden) gelang die Herstellung whiskerfreier, feinkörniger SiC-Pulver. Die über den Carbodiimid-basierten Sol-Gel-Prozeß hergestellten SiC-Pulver zeichnen sich durch ihre hohe Reinheit aus. Insbesondere die Abwesenheit metallischer Verunreinigungen macht diese Pulver für Anwendungen interessant, die sehr reines, stöchiometrisches Material benötigen. Das Verhalten unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen und die Partikelgrößen sowie die Festigkeit der Agglomerate wurden untersucht. Das in dieser Arbeit hergestellte Material schließt somit sowohl in seiner Partikelgröße als auch in seiner elementaren Zusammensetzung eine Lücke zwischen den klassischen SiC-Pulvern und hochreinen, nanostrukturierten Produkten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Übertragung des Carbodiimid-basierten Sol-Gel-Prozesses vom ternären System Si/C/N auf das ternäre System B/C/N. Hier gelang die Synthese eines neuartigen Polymers der Zusammensetzung BCN_2H_2 . Das Polymer ist nahezu frei von Sauerstoff, Chlor und Trimethylsilyl-Gruppen. Die thermisch induzierte Keramisierung führte zu einem amorphen Produkt der Zusammensetzung B_4CN_4 , das im Schnittpunkt der Konoden BN-C und B_4C-N im ternären System B/C/N liegt. Dies ist insofern bemerkenswert, als bislang hauptsächlich kohlenstoffreiche Phasen im System B/C/N synthetisiert wurden. Das Material kristallisiert bei 2000 °C unter Abgabe von Stickstoff zu Borcarbid. Die genaue elementare Zusammensetzung des bei 2000 °C erhaltenen Produktes wurde zu $BC_{0,24}$ bestimmt. Dies entspricht reinem Borcarbid. Das in dieser Arbeit synthetisierte amorphe B_4CN_4 stellt eine interessante Ausgangsverbindung für Hochdruck-Experimente dar und bietet die Möglichkeit, neue kristalline Phasen im System B/C/N herzustellen.