

Keramische Materialien
über einen
nichtoxidischen Sol-Gel-Prozeß

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaft
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Karl Wolfgang Völger

aus

Darmstadt

Darmstadt 2002

D 17

Berichterstatter:	Prof. Dr. Ralf Riedel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Hugo Ortner
Tag der Einreichung:	5. März 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	31. Mai 2002

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

*Meiner Familie
in Dankbarkeit gewidmet*

Die Wissenschaft ist nichts Abstraktes,
sondern als Produkt menschlicher Arbeit
auch in ihrem Werdegang eng verknüpft
mit der Eigenart und dem Schicksal der
Personen, die sich ihr widmen.

Emil Fischer

Danksagung

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation fanden in der Zeit von März 1998 bis September 2001 im Fachgebiet Disperse Feststoffe am Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ralf Riedel statt. Ihm danke ich für die fördernde Betreuung und die interessante Themenstellung sowie die vielfältigen Möglichkeiten und Freiheiten, diese Arbeit anzufertigen. Seine stete, auch kontroverse Diskussionsbereitschaft trug wesentlich zur Entwicklung der Arbeit bei. Dankbar bin ich auch für die Unterstützung meines Auslandsaufenthaltes in Japan.

Herrn Dr. Edwin Kroke gilt mein Dank für seine fast tägliche Hilfsbereitschaft bei praktischen und theoretischen Fragen sowie die gemeinsame Ausarbeitung immer neuer Ideen. Seine wissenschaftliche Förderung gab dieser Arbeit immer wieder neue Impulse.

Herrn Professor Dr. Hugo Ortner, Fachgebiet Chemische Analytik, danke ich für die Übernahme des Korreferates und die aufmunternden Gespräche und Diskussionen.

Herrn Professor Dr. Corneliu Balan, „Politehnica“ University of Bucharest, gilt mein Dank für die Einführung in die Grundlagen der Rheologie und die gemeinsamen rheologischen Messungen. Viele fachliche und auch freundschaftliche Gespräche trugen dazu bei, neue Sichtweisen über die Bewertung der Wissenschaft kennenzulernen.

Für die freundliche Unterstützung meines Aufenthaltes am Japan Fine Ceramics Center Nagoya und die herzliche Betreuung danke ich Herrn Yuji Iwamoto. Er und seine Kollegen ermöglichten mir nicht nur einen wissenschaftlich wertvollen Aufenthalt sondern auch Einblicke und Erfahrungen in eine völlig andere Kultur und Lebensweise. Ich bedanke mich bei Herrn Professor Dr. Hatsuhiko Usami für die freundliche Einladung an die Meijo-Universität Nagoya sowie bei Herrn Dr. Hiroshi Kawamoto für die Möglichkeit, am JFCC zu arbeiten. Für die Zuerkennung eines Stipendiums (HSP III) durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst in Bonn bin ich dankbar, da die bei meinem Aufenthalt erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse diese Arbeit mit einem neuen Aspekt abrundeten.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitgliedern und „Ehemaligen“ des Arbeitskreises Disperse Feststoffe, die mir ein kollegiales, teilweise freundschaftliches Verhalten entgegenbrachten und für ein gutes Arbeitsklima sorgten.

Mein persönlichster Dank gilt meinen Eltern, der Familie und meiner Freundin Nicole Eckart, die mir den nötigen Rückhalt und die persönliche Ruhe gaben, das Studium und die Promotion mit allen Höhen und Tiefen zu meistern. Sie haben mich in jeder Hinsicht unterstützt und gefördert.

Publikationsverzeichnis

- Balan, C., Völger, K. W., Kroke, E., Riedel, R., *Viscoelastic Properties of Novel Silicon Carbodiimide Gels*, *Macromolecules* 33 (2000), 3404-3408
- Kroke, E., Völger, K. W., Klonczynski, A., Riedel, R., *A Sol-Gel Route to B₄C*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001), 1698-1700
- Kroke, E., Völger, K. W., Klonczynski, A., Riedel, R., *Eine Sol-Gel-Route zur Synthese von B₄C*, *Angew. Chem.* 113, 9 (2001), 1751-1753
- Iwamoto, Y., Völger, K. W., Kroke, E., Riedel, R., Saitou, T., Matsunaga, K., *Crystallization Behavior of Amorphous Si-C-N Ceramics Derived from Organometallic Precursors*, *J. Am. Cer. Soc.* 84, 9 (2001), 2170-2178
- Balan, C., Kroke, E., Völger, K. W., Riedel, R., *Rheological Investigations of the Yield State in Sol-Gel Processes*, zur Publikation eingereicht
- Völger, K. W., Gabriel, A. O., Kroke, E., Riedel, R., *Applications of a Novel Non-Oxidic Sol-Gel Process*, The American Ceramic Society, 100th Annual Meeting & Exposition 1998, Kurzreferateband, 102
- Völger, K. W., Nicolich, J., Kroke, E., Riedel, R., *Synthese und Charakterisierung neuer B-C-N-Polymere*, 9. Vortragstagung der GDCh „Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie“, Saarbrücken, 23. – 25. September 1998, Kurzreferateband, D28, Poster
- Balan, C., Völger, K. W., Kroke, E., Riedel, R., *Viscoelastic Properties of Poly(silsesquicarbodiimide) Gels*, *Proceedings, Rheology 2000*

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
ATR	Abgeschwächte Total-Reflexion
BET	Adsorptionsisotherme, beschrieben von S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller
CEA	Französische Atomenergiebehörde
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasen-Abscheidung)
d	Durchmesser
d	dies (Tage) (Kapitel 8)
DAAD	Deutscher Akademischer Austauschdienst
DKG	Deutsche Keramische Gesellschaft
DTA	Differentielle Thermoanalyse
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
DU A-1	Handelsbezeichnung eines SiC-Pulvers der Firma Showa Denko, Tokyo
eq	Äquivalent
EDX	Energy Dispersive X-Ray-Analysis (Energiedispersive Röntgenanalyse)
EMK	Elektromotorische Kraft
F	Kraft
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
G	Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G*	Komplexer Dynamischer Schubmodul
GP	Gelpunkt
GPa	Gigapascal
h	hora (Stunde)
HDPE	Hochdichtes Polyethylen
HV	Härte nach Vickers
IGB	Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik
ISC	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
J	Flußdichte
JFCC	Japan Fine Ceramics Center

k	Boltzmann-Konstante
k_0	Geometriefaktor der Porengröße
k_1	Geometriefaktor der Pore
keV	Kiloelektronenvolt
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
K	Konstante
K_n	Knudsen-Zahl
l	Dicke
L	Permeabilität
m/z	Masse pro Ladung
M	Molekulargewicht
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MPa	Megapascal
n	Relaxations-Exponent
n.b.	nicht bestimmt
^1N	Teilchenzahldichte
NCP	Handelsbezeichnung eines kommerziellen Poly(hydrido)methylsilazans
p	Reaktionsgrad (Kapitel 3)
p	Druck
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration
ppm	Parts per Million
P	Permeationskoeffizient
Pa	Pascal
PDF	Powder Diffraction File
PCS	Photon-Correlation Spectroscopy (Photonen-Korrelations-Spektroskopie)
PTFE	Polyfluortetraethylen
q	Porenkonnektivität
r	Radius
R	Gaskonstante
Raman	Spektroskopiemethode nach C. V. Raman
REM	Raster-Elektronenmikroskop
RP-2-2	Handelsbezeichnung eines SiC-Pulvers der Firma Ibiden Co., Gifu, Japan
s	Sekunde

S	Stärke des Gels
SGS	Sol-Gel-System
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
\bar{v}	Mittlere Geschwindigkeit
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgen-Diffraktion)
y	Spaltweite
α	Staudinger-Exponent (Kapitel 4)
α	Selektivität (Kapitel 5)
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
δ	Phasenwinkel (Kapitel 3, Kapitel 4)
δ	chemische Verschiebung (Kapitel 7)
ε	Porosität der Membran
η	Viskosität
$[\eta]$	Grenzviskositätszahl
λ	Mittlere freie Weglänge
σ	Stoßquerschnitt
τ	Schubspannung
$\dot{\tau}$	Schubspannungs-Geschwindigkeit
$\tilde{\tau}$	Maximalwert der Schubspannung
ω	Frequenz

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	3
2.1	Keramische Werkstoffe	3
2.1.1	Historische Entwicklung	3
2.1.2	Definition	3
2.1.3	Nichtoxidische keramische Werkstoffe und ihre Herstellung	4
2.1.4	Keramiken als Hochleistungsprodukt	5
2.2	Der Sol-Gel-Prozeß	5
2.2.1	Historische Entwicklung	5
2.2.2	Der oxidische Sol-Gel-Prozeß	6
2.2.3	Der nichtoxidische Sol-Gel-Prozeß	7
2.2.4	Der Carbodiimid-basierte Sol-Gel-Prozeß	8
2.2.5	Potential und Anwendung	9
3	Rheologie Carbodiimid-basierter Sol-Gel-Systeme	11
3.1	Einführung	11
3.2	Theoretischer Hintergrund und Definitionen	11
3.2.1	Die Schubspannung τ	12
3.2.2	Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$	13
3.2.3	Die rheologischen Grundkörper	13
3.2.4	Das Maxwell-Modell	14
3.2.5	Das Kelvin-Voigt-Modell	15
3.2.6	Der Phasenwinkel δ	15

3.2.7	Der komplexe dynamische Schubmodul G^*	16
3.2.8	Das Sol und das Gel	17
3.2.9	Der Verlustfaktor $\tan \delta$	18
3.2.10	Der Gelpunkt	18
3.2.11	Der „Yield State“	19
3.3	Rheologische Eigenschaften von Poly(silylcarbodiimid)-Gelen	21
3.3.1	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 1	22
3.3.2	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 2	26
3.3.3	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 3	29
3.3.4	Vergleich der untersuchten nichtoxidischen Sol-Gel-Prozesse	31
3.4	Vergleich zu oxidischen Sol-Gel-Systemen	32
3.5	Fazit	34
4	Anwendungsuntersuchungen zum Carbodiimid-basierten Sol-Gel-Prozeß	35
4.1	Einführung	35
4.1.1	Nichtoxidische Keramikfasern	35
4.1.2	Beschichtungen	38
4.2	Spinnen präkeramischer Fasern	38
4.2.1	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 1	39
4.2.2	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 1A	39
4.2.3	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 2	40
4.2.4	Das Carbodiimid-basierte Sol-Gel-System 3	42
4.2.5	Verspinnbarkeit der untersuchten Systeme	42
4.3	Beschichten keramischer Substrate	44

5	Synthese und Charakterisierung amorpher keramischer Membranen auf porösen Substraten	47
5.1	Einführung	47
5.2	Theoretischer Hintergrund	50
5.2.1	Stofftransport durch poröse Membranen	51
5.2.2	Gaspermeationskoeffizient und Permeabilität	52
5.3	Grundlegende Mechanismen der Gaspermeation	53
5.3.1	Molekulare Diffusion	53
5.3.2	Knudsen-Diffusion	53
5.3.3	Viskoser Fluß	54
5.3.4	Oberflächendiffusion	55
5.3.5	Molekulares Sieben	56
5.4	Synthese und Herstellung einer amorphen keramischen Membran	57
5.4.1	Das Si_3N_4 -Substrat	57
5.4.2	Synthese der polymeren Vorstufe	58
5.4.3	Herstellung der Membranschicht	58
5.5	Charakterisierung der synthetisierten Membranen	59
5.5.1	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	59
5.5.2	Thermische Analyse	60
5.5.3	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	62
5.5.4	Rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung	63
5.5.5	Porosimetrische Charakterisierung	73
5.5.6	Evaluation der Permeabilität	75
5.6	Vergleich mit vorhandenen Membranen	79
5.6.1	Si/C/O-Membran nach Lee et al.	79
5.6.2	Si/C/O-Membran nach Li et al.	80
5.6.3	Si/C/O-Membran nach Kusakabe et al.	81

5.6.4	Mikroporöse keramische Materialien im System Si/C/N nach Dismukes et al.	81
5.7	Fazit	82
6	Darstellung von Siliciumcarbid-Pulver über einen nichtoxidischen Sol-Gel-Prozeß	85
6.1	Einführung	85
6.2	Synthese der präkeramischen Polymere und ihre Pyrolyse	85
6.3	Kristallisation von SiC	88
6.3.1	Thermische Analyse	88
6.3.2	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	89
6.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung	90
6.3.4	Partikelgrößen-Charakterisierung	95
6.4	Optimierter Herstellungsprozeß von SiC-Pulver	97
6.4.1	Herstellung der Kristallisate	97
6.4.2	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	98
6.4.3	Rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung	98
6.4.5	Vergleich von Partikelgröße und Agglomeratfestigkeit	100
6.4.6	Elementaranalyse	103
6.5	Darstellung von Siliciumcarbid aus technischen Vorstufen	104
6.5.1	Verwendung technischer Edukte in der Polymersynthese	104
6.5.2	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	105
6.5.3	Elementaranalyse	106
6.6	Vergleich mit kommerziellen SiC-Pulvern	107
6.6.1	Partikelgrößen-Charakterisierung	107
6.6.2	Elementaranalyse	109

6.7	Fazit	110
7	Neuartige Materialien im System B/C/N	111
7.1	Einführung	111
7.1.1	Herkömmliche Herstellung und Anwendung von B_4C	111
7.1.2	Struktur und Eigenschaften von B_4C	111
7.1.3	Ternäre Phasen im System B/C/N	113
7.1.4	Sol-Gel-Synthesen im System B/C/N	115
7.2	Das Polymer BCN_2H_2	115
7.2.1	Polymersynthese	115
7.2.2	Strukturelle Charakterisierung	116
7.2.3	Morphologische Charakterisierung	120
7.3	Das Pyrolysat B_4CN_4	121
7.3.1	Thermische Analyse	122
7.3.2	Strukturelle Charakterisierung	124
7.4	Kristallisation zu B_4C	128
7.4.1	Thermische Analyse	129
7.4.2	Strukturelle Charakterisierung	130
7.4.3	Morphologische Charakterisierung	134
7.5	Fazit	143
8	Experimentelle Durchführung	145
8.1	Allgemeine Voraussetzungen	145

8.2	Darstellung der Edukte	145
8.2.1	Bis(trimethylsilyl)carbodiimid	145
8.2.2	1,3-Bis-(chlorodimethylsilyl)-2,2-dimethyl-[1,3,2]-diazasilolidin	146
8.2.3	B-Trichlorborazin	147
8.3	Ansätze der polymeren Sol-Gel-Systeme für rheologische Untersuchungen und Faserspinnversuche	149
8.3.1	Sol-Gel-System 1 (SGS 1)	149
8.3.2	Sol-Gel-System 1A (SGS 1A)	149
8.3.3	Sol-Gel-System 2 (SGS 2)	150
8.3.4	Sol-Gel-System 3 (SGS 3)	150
8.3.5	Oxidisches Sol-Gel-System	151
8.4	Membranherstellung	151
8.4.1	Polymersynthese	151
8.4.2	Herstellung des keramischen Substrats	152
8.4.3	Herstellung der polymeren Schichten und der amorphen keramischen Membranen	152
8.5	Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien im System B/C/N	153
8.5.1	Polymersynthese	153
8.5.2	Pyrolyse	153
8.5.3	Kristallisation	153
8.6	Herstellung von SiC-Pulver	154
8.6.1	Polymersynthese und Pyrolyse	154
8.6.2	Auslagerung und Kristallisation	154
8.7	Verwendete Geräte und Methoden	155
8.7.1	Schutzgasbox	155
8.7.2	Wärmeschrank	155
8.7.3	Pyrolyseofen	155
8.7.4	Auslagerungsöfen	156
8.7.5	Infrarot-Spektrometer	156

8.7.6	Raman-Spektrometer	157
8.7.7	Thermische Analyse	157
8.7.8	MAS-NMR-Spektrometer	157
8.7.9	Röntgendiffraktometer	157
8.7.10	Transmissionselektronenmikroskop	158
8.7.11	Rasterelektronenmikroskop	158
8.7.12	Stickstoff-Adsorptionsmessungen	159
8.7.13	Mahlen und Sieben	159
8.7.14	Porosimeter	159
8.7.15	Chemische Analysen	160
8.7.16	Rheometer	160
8.7.17	Partikelgrößen-Bestimmung	161
8.7.18	Schleuder-Beschichtung	161
8.7.19	Gaspermeation	161
8.7.20	Mechanische Arbeiten	162
9	Literatur	163