

# **Herstellung und Charakterisierung hochtemperaturstabiler Si(B)OC Keramiken auf Basis kommerzieller Polysiloxane**

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor Ingenieurs genehmigte

**Dissertation**

eingereicht von

**Dipl.-Ing. Alexander Klonczynski**

aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. Ralf Riedel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Hartmut Fueß
Tag der Einreichung:	01.06.2006
Tag der mündlichen Prüfung:	19.12.2006

Darmstadt 2006



Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet  
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 13

**Alexander Klonczynski**

**Herstellung und Charakterisierung  
hochtemperaturstabiler Si(B)OC Keramiken  
auf Basis kommerzieller Polysiloxane**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag  
Aachen 2007

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2006

Copyright Shaker Verlag 2007

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6826-8

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit bei der Robert Bosch GmbH, Zentralbereich Forschung und Voraentwicklung, Forschung 1- Werkstoffe, Stuttgart und an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaft, Fachgebiet Disperse Feststoffe durchgeführt. Sie wurde im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens des BMBF (Förder-Nr. 03N1042/A) mit dem Thema „Mikrostrukturierte Komponenten für die Informationstechnik und mehrfunktionelle, hochoberflächentabile Sensoren auf Basis präkeramischer Polymere“ gefördert.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere...

... Herrn Prof. Dr. Ralf Riedel, TU Darmstadt, für die sehr interessante Themenstellung, für die gute und engagierte Betreuung sowie die ständige Bereitschaft zur Diskussion.

... Herrn Prof. Dr. Hartmut Fueß für die Übernahme des Korreferats.

... Herrn Dr. H. Böder und Herrn Prof. Dr. G. Schneider für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit in der Abteilung CR/ARM der Robert Bosch GmbH und ihr großes Interesse an der Arbeit.

... Herrn Dr. W. Dreßler für die gute Betreuung als Gruppenleiter der Precursorgruppe in der Abteilung CR/ARM und die sehr motivierenden Diskussionen.

... Frau Dr. C. Engel und Herrn J. Oberle, die mir mit Rat und Tat bei meinen Experimenten zur Seite standen.

... den Mitarbeitern der Abteilung CR/ARA für die hilfreiche Unterstützung bei unterschiedlichen werkstoffanalytischen Fragestellungen.

... Frau Claudia Fasel für die TG/MS-Untersuchungen.

... Frau Dr. Isabel Kinski für die Festkörper-NMR-Untersuchungen.

... Herrn Dr. Ralf Theissman für die TEM-Untersuchungen.

... Herrn Prof. Dr. Edwin Kroke und Herrn Rahul Harshe für die nützlichen Diskussionen.

... Herrn Dr. Frank Hönack für die sehr gute Zusammenarbeit und die freundschaftlichen und stets förderlichen Diskussionen.

... allen anderen Mitarbeitern, die nicht persönlich genannt wurden und doch einiges zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

... meiner Familie und Freunden, die mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.

... meiner Freundin und Frau Jutta für die geduldige und liebevolle Unterstützung in unserer jahrelangen „Wochenend“-Beziehung.



## Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	[K <sup>-1</sup> ]
b	Breite	[mm]
BSE	Back scattered electron	
CVD	Chemical vapor deposition	
CVS	Chemical vapor synthesis	
$\delta$	Deformationsschwingung	[cm <sup>-1</sup> ]
D	Durchmesser	[mm]
D <sub>50</sub>	Partikelgröße	[ $\mu$ m]
d	Dicke	[mm]
DTA	Differentielle Thermoanalyse	
E	Elastizitätsmodul	[GPa]
E <sub>b</sub>	Bindungsenergie des Elektrons	[eV]
E <sub>K</sub>	Kinetische Energie des ausgesandten Elektrons	[eV]
EDX	Energy dispersive X-ray	
EELS	Electron energy loss spectroscopy	
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse	
FT-IR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie	
h	Höhe	[mm]
$\Delta H_{Um}$	Änderung der Enthalpie durch Umordnungsreaktionen	
I	Elektrischer Strom	[A]
K <sub>tc</sub>	Spannungsintensitätsfaktor	[MPa <sup>0.5</sup> ]
$\lambda$	Wellenlänge	[Å]
l	Länge	[mm]
$\Delta l_A$	Längenänderung nach Auslagerung	[%]
$\Delta l_P$	Längenänderung nach Pyrolyse	[%]
l <sub>A</sub>	Länge nach Auslagerung	[mm]
l <sub>a</sub>	Auflagerabstand außen	[mm]
l <sub>i</sub>	Auflagerabstand innen	[mm]
l <sub>P</sub>	Länge nach Pyrolyse	[mm]
l <sub>0</sub>	Länge vor Pyrolyse	[mm]
$\Delta m_A$	Masseänderung nach Auslagerung	[%]
$\Delta m_P$	Masseänderung nach Pyrolyse	[%]
m <sub>A</sub>	Masse nach Auslagerung	[g]
m <sub>P</sub>	Masse nach Pyrolyse	[g]
m <sub>0</sub>	Masse vor Pyrolyse	[g]
m <sub>inf</sub>	Masse an Luft infiltrierte mit Wasser	[g]
m <sub>T</sub>	Trockenmasse	[g]
m <sub>inf/Wasser</sub>	Masse in Wasser mit Wasser infiltrierte	[g]

---

MAS	Magic angle spinning	
MDES	Methyldiethoxysilan	
NMR	Nuclear magnetic resonance	
$v_s$	Valenzschwingung symmetrisch	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$v_{as}$	Valenzschwingung asymmetrisch	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu$	Frequenz	[Hz]
$p_{\text{CO}}$	Partialdruck CO	
$p_{\text{SiO}}$	Partialdruck SiO	
P	Porosität	[%]
$P_{\text{offen}}$	Offene Porosität	[%]
R	Elektrischer Widerstand	[ $\Omega$ ]
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
$\rho_{\text{spez}}$	Spezifischer elektrischer Widerstand	[ $\Omega\text{cm}$ ]
$\rho$	Dichte	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\rho_{\text{rel}}$	Relative Dichte	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\rho_{\text{theo}}$	Theoretische Dichte	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
SE	Sekundärelektronen	
$\sigma_{4B}$	4-Punkt Biegefestigkeit	[MPa]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	
TG	Thermogravimetrie	
TMS	Tetramethylsilan	
TREOS	Triethoxysilan	
U	Elektrische Spannung	[V]
V	Volumen	[ $\text{cm}^3$ ]
$V_F$	Volumen des Festkörpers	[ $\text{cm}^3$ ]
$V_g$	Geometrisches Volumen	[ $\text{cm}^3$ ]
$V_p$	Porenvolumen	[ $\text{cm}^3$ ]
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient	[ $\text{K}^{-1}$ ]
$\omega$	Austrittsarbeit	[eV]
XRD	Röntgenbeugung	



# INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung .....	1
<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>11</b>
<b>GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Polymerabgeleitete Keramiken.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Siliciumoxycarbidgläser .....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Vernetzung.....	20
3.2.2 Thermisch induzierte Keramisierung.....	23
<b>3.3 Borhaltige Gläser .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4 Gefüllte Polymerkeramiken .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5 Anforderungsprofil für einen keramischen Heizer .....</b>	<b>34</b>
<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1 Probenherstellung .....</b>	<b>36</b>
4.1.1 Ausgangsstoffe.....	36
4.1.1.1 Dimethylpolysilsesquioxan .....	36
4.1.1.2 SiO <sub>2</sub> (Pyrogene Kieselsäuren) .....	37
4.1.1.3 SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gemisch.....	38
4.1.1.4 Bor.....	39
4.1.1.5 Molybdändisilicid (MoSi <sub>2</sub> ) .....	39
4.1.1.6 Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	40
4.1.1.7 Siliciumcarbid (SiC).....	40
4.1.2 Pulveraufbereitung.....	41
4.1.3 Formgebung und Vernetzung.....	42
4.1.4 Pyrolyse.....	43
4.1.5 Auslagerung .....	45

<b>4.2</b>	<b>Probencharakterisierung .....</b>	<b>47</b>
4.2.1	Pyrolyseverhalten .....	47
4.2.1.1	Masseverlust und Längenänderung .....	47
4.2.1.2	Dichte und Porosität .....	47
4.2.1.3	Simultane Thermoanalyse .....	49
4.2.1.4	Dilatometrie .....	50
4.2.1.5	Chemische Analyse .....	50
4.2.2	Struktureller Aufbau .....	50
4.2.2.1	Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) .....	51
4.2.2.2	Ramanstreuung .....	51
4.2.2.3	Röntgenbeugung .....	51
4.2.2.4	Festkörper - NMR ( $^{29}\text{Si}$ - $^{11}\text{B}$ - MAS NMR)-Spektroskopie ..	52
4.2.2.5	ESCA .....	52
4.2.2.6	Lichtmikroskopische Untersuchungen .....	53
4.2.2.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	54
4.2.2.8	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	55
4.2.3	Werkstoffeigenschaften .....	55
4.2.3.1	Elektrische Eigenschaften .....	55
4.2.3.2	Mechanische Eigenschaften .....	57

## **ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....** **58**

<b>5.1</b>	<b>Vorversuch .....</b>	<b>58</b>
5.1.1	Ideale Einarbeitung des Katalysators .....	58
<b>5.2</b>	<b>Untersuchung des Einflusses von Bor im SiOC-System .....</b>	<b>60</b>
5.2.1	Vernetzung und Zersetzungsverhalten .....	61
5.2.2	Masseverlust, Schwindung und Dichteentwicklung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur .....	70
5.2.3	Strukturuntersuchungen .....	74
5.2.3.1	FT-IR-Spektroskopie .....	74
5.2.3.2	Chemische Analyse .....	78
5.2.3.3	Festkörper - NMR ( $^{29}\text{Si}$ - $^{11}\text{B}$ -MAS NMR) - Spektroskopie ..	79
5.2.3.4	ESCA – Untersuchung .....	85
5.2.3.5	Ramanstreuung .....	88
5.2.3.6	Messung des spezifischen elektrischen Widerstands .....	90
5.2.4	Hochtemperatur- und Oxidationsverhalten .....	92
5.2.4.1	Lichtmikroskopie und REM-Aufnahmen .....	92
5.2.4.2	TG – Untersuchung unter oxidativer Atmosphäre .....	97
5.2.4.3	Röntgenbeugung .....	100

---

5.2.4.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	108
<b>5.3</b>	<b>Untersuchung des Einflusses von H<sub>2</sub> als Pyrolysegas.....</b>	<b>115</b>
5.3.1	Masseverlust und chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der eingesetzten Gaszusammensetzung .....	116
5.3.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen .....	119
5.3.3	Röntgenbeugung .....	121
<b>NACHWEIS DER UMSETZBARKEIT IN DER ANWENDUNG.....</b>		<b>125</b>
<b>6.1</b>	<b>Einfluss von Bor .....</b>	<b>126</b>
6.1.1	Pyrolyseverhalten.....	126
6.1.2	Röntgenbeugung nach Auslagerung.....	129
6.1.3	Lichtmikroskopie nach Auslagerung .....	133
6.1.4	Dilatometrie nach Auslagerung.....	135
6.1.5	Elektrische Eigenschaften .....	137
6.1.6	Mechanische Festigkeit.....	138
<b>6.2</b>	<b>Einfluss von H<sub>2</sub> .....</b>	<b>140</b>
6.2.1	Schwindungs- und Zersetzungsverhalten.....	140
6.2.2	Elektrische Eigenschaften .....	142
6.2.3	Mechanische Festigkeit.....	144
<b>FAZIT UND AUSBLICK .....</b>		<b>147</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>		<b>153</b>