

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 • E-Mail: 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 ²]
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
b	Breite	[mm]
BSE	Back scattered electron	
CVD	Chemical vapor deposition	
CVS	Chemical vapor synthesis	
δ	Deformationsschwingung	[cm ⁻¹]
D	Durchmesser	[mm]
D ₅₀	Partikelgröße	[μ m]
d	Dicke	[mm]
DTA	Differentielle Thermoanalyse	
E	Elastizitätsmodul	[GPa]
E _b	Bindungsenergie des Elektrons	[eV]
E _K	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]
ΔH_{Um}	Änderung der Enthalpie durch Umordnungsreaktionen	
I	Elektrischer Strom	[A]
K _{tc}	Spannungsintensitätsfaktor	[MPa ^{0.5}]
λ	Wellenlänge	[Å]
l	Länge	[mm]
Δl_A	Längenänderung nach Auslagerung	[%]
Δl_P	Längenänderung nach Pyrolyse	[%]
l _A	Länge nach Auslagerung	[mm]
l _a	Auflagerabstand außen	[mm]
l _i	Auflagerabstand innen	[mm]
l _P	Länge nach Pyrolyse	[mm]
l ₀	Länge vor Pyrolyse	[mm]
Δm_A	Masseänderung nach Auslagerung	[%]
Δm_P	Masseänderung nach Pyrolyse	[%]
m _A	Masse nach Auslagerung	[g]
m _P	Masse nach Pyrolyse	[g]
m ₀	Masse vor Pyrolyse	[g]
m _{inf}	Masse an Luft infiltriert mit Wasser	[g]
m _T	Trockenmasse	[g]
m _{inf/Wasser}	Masse in Wasser mit Wasser infiltriert	[g]

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

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	1
ZUSAMMENFASSUNG.....	6
EINLEITUNG	11
GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT	16
3.1 Polymerabgeleitete Keramiken.....	16
3.2 Siliciumoxycarbidgläser	19
3.2.1 Vernetzung.....	20
3.2.2 Thermisch induzierte Keramisierung.....	23
3.3 Borhaltige Gläser	30
3.4 Gefüllte Polymerkeramiken	33
3.5 Anforderungsprofil für einen keramischen Heizer	34
EXPERIMENTELLER TEIL	36
4.1 Probenherstellung	36
4.1.1 Ausgangsstoffe.....	36
4.1.1.1 Dimethylpolysilsesquioxan	36
4.1.1.2 SiO ₂ (Pyrogene Kieselsäuren)	37
4.1.1.3 SiO ₂ /B ₂ O ₃ -Gemisch.....	38
4.1.1.4 Bor.....	39
4.1.1.5 Molybdändisilicid (MoSi ₂)	39
4.1.1.6 Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	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

4.2	Probencharakterisierung	47
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}Si - ^{11}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**

5.1	Vorversuch	58
5.1.1	Ideale Einarbeitung des Katalysators	58
5.2	Untersuchung des Einflusses von Bor im SiOC-System	60
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}Si - ^{11}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
5.3	Untersuchung des Einflusses von H₂ als Pyrolysegas.....	115
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
NACHWEIS DER UMSETZBARKEIT IN DER ANWENDUNG.....		125
6.1	Einfluss von Bor	126
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
6.2	Einfluss von H₂	140
6.2.1	Schwindungs- und Zersetzungsverhalten.....	140
6.2.2	Elektrische Eigenschaften	142
6.2.3	Mechanische Festigkeit.....	144
FAZIT UND AUSBLICK		147
LITERATURVERZEICHNIS		153