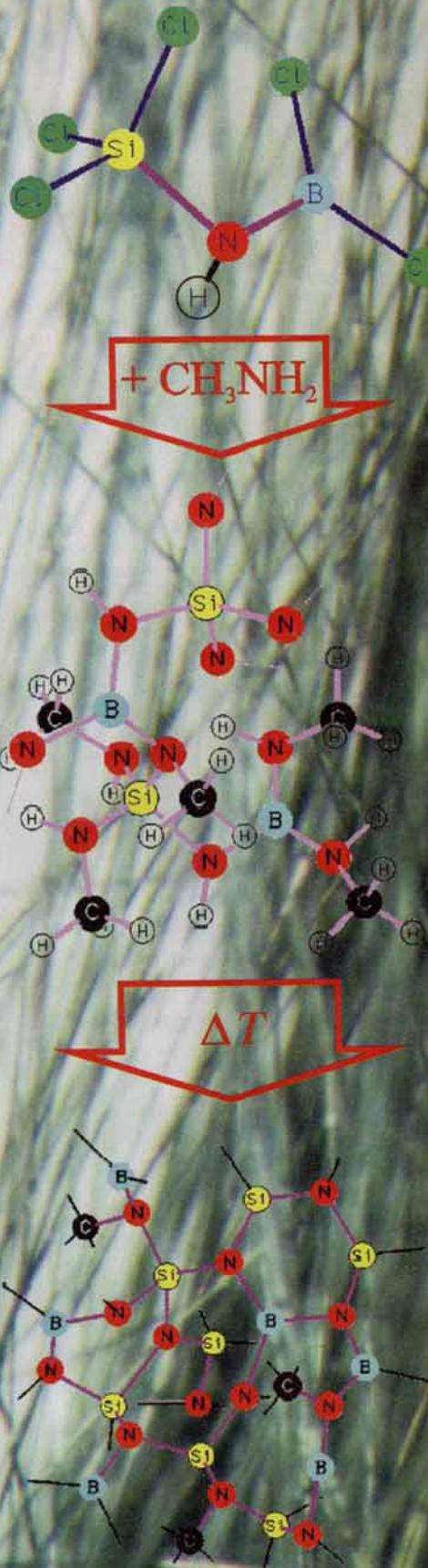


Moleküle Polymer Keramik



Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern

Hans-Peter Baldus und Martin Jansen*

In der Materialforschung arbeiten Ingenieure und Naturwissenschaftler interdisziplinär zusammen. Nach der Entdeckung der wichtigsten heute als Hochleistungskeramiken eingesetzten binären Oxide, Nitride und Carbide im vergangenen Jahrhundert spielte die Chemie in der Werkstoffentwicklung kaum noch eine Rolle. Dies änderte sich erst in der jüngeren Vergangenheit, als unter anderem Reinheit und definierte Morphologie der Ausgangspulver als kritisch für die Erhöhung der Zuverlässigkeit keramischer Werkstücke erkannt wurden. Während hier durch chemische Methoden graduelle – gleichwohl bedeutsame – Verbesserungen erzielt werden konnten, liegt das eigentliche Potential der Chemie in der Erschließung neuer Stoffe oder neuer präparativer Zugänge zu bekannten Materialien. Ein Beitrag dieser Art liegt in der Herstellung von Keramiken aus molekularen oder polymeren Vorläufern. Wir geben

hier beginnend mit den Pionierarbeiten der sechziger und siebziger Jahre eine Übersicht über die wichtigsten Beiträge zur Entwicklung solcher Herstellungsroute; vor allem werden eigene Konzepte, etwa zur Herstellung multinärer Nichtoxid-Feststoffe und amorpher anorganischer Netzwerke, vorgestellt. „Amorphe Hochleistungskeramiken“ ist eigentlich eine *contradiccio in adiecto*. Solche Materialien sind im thermodynamischen Sinne instabil bezüglich der Umwandlung und des Zerfalls in kristalline Phasen, was ihren Einsatz in sicherheitsrelevanten Bereichen bei hohen Temperaturen eigentlich ausschließt. Wählt man allerdings Elementkombinationen, bei denen die Bindungsenergien weniger von einer langreichweiten, kristallinen Ordnung als von starken kovalenten Bindungen bestimmt sind, so erhält man amorphe Materialien mit erstaunlich hoher thermischer und mechanischer Belastbarkeit

wie die neuartigen Si/B/N/C-Keramiken, für die eine effiziente Synthese aufbauend auf einer für Umsetzungen im technischen Maßstab geeigneten Rohstoffbasis entwickelt wurde. Ein Material mit der ungefähren Zusammensetzung SiBN_3C bleibt bis 1900°C amorph, was ohne Beispiel ist, und ist die bislang oxidationsstabilste Nichtoxid-Keramik. Eine weitere Stärke dieses in mehrfacher Hinsicht unübertrifftenden Systems ist die einfache Einstellung der viskoelastischen Eigenschaften der polymeren Vorstufen auf die unterschiedlichsten Arten der Formgebung. Bisher wurden Infiltrationen und Beschichtungen realisiert. Am weitesten fortentwickelt ist die Herstellung von Fasern, die in Ihren Leistungsdaten die derzeit verfügbaren weit übertreffen.

Stichworte: Bor · Keramiken · Nitride · Polymere · Silicium

1. Einleitung

Die Klasse der anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe hat zwei sehr unterschiedliche Wurzeln. Der eine Ursprung datiert zurück in die Frühgeschichte der Menschheit. Vor etwa 8000 Jahren wurde der Mensch seßhaft und stellte erstmals durch Modifizierung natürlich vorkommender Stoffe „künstliche“ Materialien her: Er formte aus Ton Geschirr, das getrocknet und zu einer porösen Keramik gebrannt wurde.^[1] Diese auf

natürlichen Rohstoffen beruhenden Werkstoffe wurden kontinuierlich bis zu ihren heutigen vielfältigen Eigenschaften und hohen Qualitätsstandards verbessert. Meilensteine dieser Entwicklung waren die Baustoffe und Gebrauchsgegenstände der ägyptischen und vorderasiatischen Hochkulturen,^[1a] die attischen Vasen,^[2] das chinesische Weichporzellana (ab etwa 700 n. Chr.), das Steinzeug des Mittelalters, das Hartporzellana (J. F. Böttcher, Dresden 1709),^[3] aus dem das heutige Elektroporzellan hervorgegangen ist, und zahlreiche feuerfeste Erzeugnisse im Zuge des Aufkommens großindustrieller Produktionsverfahren.^[4]

Eine zweite Entwicklungslinie setzte mit dem Beginn der modernen Chemie vor etwa 200 Jahren ein. Sie war geprägt von der Entdeckung und Klassifizierung zahlreicher Elemente, die in die Aufstellung des Periodensystems mündete. Zudem wurden die wichtigsten binären Verbindungen hergestellt und charakteri-

[*] Prof. Dr. M. Jansen

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5660

Dr. H.-P. Baldus
Bayerwerk/Q18
D-51368 Leverkusen

siert. Schon hier fielen manche Oxide, Nitride oder Carbide durch ihren refraktären Charakter (Hitze- und Korrosionsbeständigkeit) auf; man hielt sie häufig irrtümlich für chemisch nicht zerlegbar, also für Elemente. In diese Zeit fällt die erstmalige Erwähnung von heute hochaktuellen nichtmetallischen Werkstoffen wie Si_3N_4 ,^[5] BN ^[6] oder $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.^[7] Ein weiterer wichtiger Werkstoff, SiC , wurde vor etwa 100 Jahren entdeckt.^[8] Chemiker begannen damit, Laborgerät, z. B. aus Korund oder Zirconiumoxid, unter anderem für den Eigenbedarf im Bereich der Hochtemperaturreaktionen zu fertigen.^[9] Beispielhaft werden hier die beeindruckenden Arbeiten von Otto Ruff erwähnt, der den meisten sicherlich als großartiger Fluorchemiker in Erinnerung geblieben ist. Er kombinierte grundlegende Untersuchungen zum chemischen und thermischen Verhalten von binären und multinären Systemen mit Arbeiten zur Formgebung und zur Eigenschaftsoptimierung der fertigen Bauteile. Die Veröffentlichungen, obwohl in den zwanziger und dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts erschienen,^[9a] wirken mit den photographischen Wiedergaben fertiger Teile eigentlich aktuell (Abb. 1). Trotz solcher vereinzelter Vorstöße in die Fertigungstechnologie schien die Aufgabe der Chemie nach ihrem traditionellen Selbstverständnis mit der Bereitstellung der Ver-

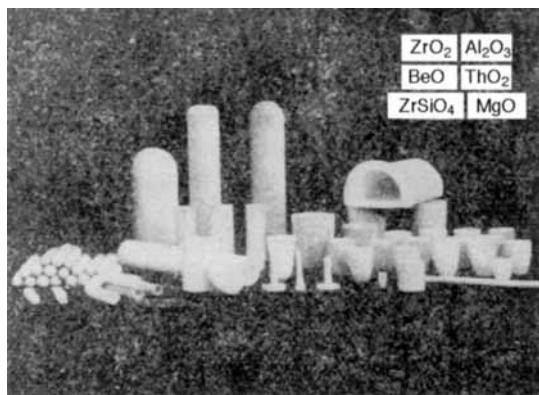


Abb. 1. Laborgerät aus Oxid-Keramik, anno 1916.

bindungen erledigt, und abgesehen von präparativen Beiträgen zum Gebiet der Hartstoffe^[10] waren Chemiker kaum an der Fortentwicklung von Hochleistungsmaterialien beteiligt. Das Gebiet wurde von Werkstoffkundlern und Verfahrenstechnikern bearbeitet. Da bisher nur eine relativ kleine Auswahl zu meist binärer Festkörper, wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN , BN , SiC , Si_3N_4 , MgO , ZrO_2 , Al_2TiO_5 oder B_4C , nahezu ausschließlich als Rohstoffbasis für die Hochleistungskeramik diskutiert wurde, ist das Potential hinsichtlich weiterer geeigneter Verbindungen nicht im entferntesten ausgeschöpft.

Dennoch dauerte es bis in die achtziger Jahre, als infolge sehr hoher Erwartungen hinsichtlich des Anwendungspotentials der keramischen Werkstoffe alle Schritte der Werkstoffherstellung stärker wissenschaftlich untersucht wurden,^[11] ehe auch die Chemie und ihre Methoden wieder eine deutlich wahrnehmbare Rolle übernahmen. Zunächst war durch Verwendung von Ausgangspulvern wohldefinierter Zusammensetzung, hoher Reinheit und mit optimierter Teilchenmorphologie die Häufigkeit des Versagens der fertigen Bauteile zu beschränken und dadurch die Leistungsdaten des Werkstücks an die intrinsischen des Basismaterials heranzuführen.^[12] Auch die Kehrseite der herausragenden Eigenschaften der Keramik machte zu schaffen: Niedrige Diffusionskoeffizienten und hohe Schmelzpunkte erschweren das Verdichten durch Sintern und die Formgebung. Hier kam durch die Bereitstellung reaktiver Vorläufer eine traditionelle Domäne der anorganischen Festkörperchemie zum Zuge. Mit den anorganischen Polymeren^[13] und dem Sol-Gel-Prozeß^[14] wurden Systeme bzw. Verfahren ausgearbeitet, die potentiell sowohl für die Transportprobleme bei Festkörperreaktionen als auch für die Formgebung neue Lösungsansätze bieten.

Ihrer Zeit voraus schienen Winter, Verbeek und Mansmann, als sie durch Aminolyse oder Ammonolyse von Methylchlorosilanen spinnbare anorganische Polymere gewannen, aus denen durch Pyrolyse die ersten Si/C/N-Fasern zugänglich wurden.^[15] Ohne Übertreibung ist dies die Pionierarbeit für anorganische Polymere als Vorläufer für Nitrid- oder Carbonitrid-Keramiken. Kommerzielle Bedeutung gewann ein ähnlicher Ansatz von

Martin Jansen, geboren 1944 auf Pellworm, Schleswig-Holstein, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und promovierte dort 1973 bei R. Hoppe. Nach der Habilitation im Jahre 1978 nahm er 1981 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Hannover an. 1987 wechselte er an die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören präparative Festkörperchemie, Kristallchemie, Materialforschung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Feststoffen. Seine Arbeiten wurden unter anderem mit dem Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis, dem Otto-Bayer-Preis und dem Alfred-Stock-Gedächtnis-Preis ausgezeichnet.



M. Jansen



H.-P. Baldus

Hans-Peter Baldus wurde am 29. Juni 1959 in Kirchen an der Sieg geboren. Nach dem Studium der Chemie in Siegen (Diplom 1985)

und Osnabrück promovierte er 1989 bei R. Blachnik über Phosphor-Chalkogen-Käfigverbindungen. Im gleichen Jahr trat er in die Zentrale Forschung der Bayer AG ein. Dort beschäftigt er sich seitdem mit der Entwicklung neuer Synthesemethoden für anorganische Festkörper. Sein Arbeitsgebiet ist die anorganische Molekül- und Festkörperchemie mit dem Schwerpunkt auf der Entwicklung von molekularen und polymeren Vorläuferverbindungen für multinäre Nichtoxid-Keramiken.

Yajima et al., bei dem Polycarbosilane in SiC-Fasern (mit Kohlenstoffüberschüß, Nicalon) überführt wurden.^[16] Diese Fasern wiesen lange Zeit die weltweit besten Eigenschaftsdaten auf. Nach diesen vereinzelten Anläufen lösten die Arbeiten von Seyferth et al. heute noch anhaltende, weltweite Aktivitäten aus, die auf eine Verbesserung der Formbarkeit, des Sinterverhaltens oder der Pulvermorphologie bekannter Systeme durch Verwendung molekularer und polymerer Vorstufen abzielen.^[17]

Es fehlte bisher bei der Polymerherstellung an einer ausreichenden Kontrolle der molekularen Vor- und Zwischenstufen, an einem „molekularen Design“. Auch waren die Vorläuferrouten noch nicht ausreichend auf ihre Eignung für die Herstellung neuer multinärer Nitride, Carbide und Carbidnitride geprüft worden. Über die Herstellung solcher neuer Festkörper mit deutlich verbesserten Eigenschaften aus Einkomponentenvorläufern wird hier berichtet. Trotz der Fülle der Beiträge wird versucht, den gegenwärtig erreichten Entwicklungsstand vollständig zu erfassen, wobei der Schwerpunkt auf den eigenen Arbeiten liegt.

2. Unser Konzept zur Herstellung von Hochleistungskeramiken

Unsere Ansätze haben eine Verbreiterung der stofflichen Basis für die Hochleistungskeramiken und eine Verbesserung des Sprödbruchverhaltens zum Ziel. Wie erwähnt, wurden bei Nitrid- und Carbid-Werkstoffen, die gegenüber den Oxiden deutliche Vorteile in der Festigkeit bei hohen Temperaturen, der Härte und vor allem in der Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen, bisher nur wenige und nur binäre Verbindungen in der Praxis erprobt. Daraus ergeben sich schmale und spezifische Eigenschaftsspektren. So liegen die besonderen Stärken von Si_3N_4 in hohen Biege-, Zug- und Verschleißfestigkeiten sowie einer relativ hohen Oxidationsbeständigkeit, von Nachteil ist die geringe Thermoschockbeständigkeit, während BN eine gute Thermoschockbeständigkeit, aber ungenügende Festigkeit und Oxidationsstabilität aufweist.^[18]

Spielraum zur Optimierung der Eigenschaften könnte beispielsweise durch den Übergang in das ternäre System Si/B/N gewonnen werden. Der analoge Ansatz des Übergangs von binären zu multinären Systemen hat sich bei der Steuerung der Eigenschaften von Oxiden nachweislich bewährt. Freilich steht der Übertragung dieses Vorgehens auf Nitrid-Werkstoffe entgegen, daß ternäre Nitride der Nichtmetalle wegen der extrem kleinen Selbstdiffusionskoeffizienten nicht durch Interdiffusion der binären Komponenten hergestellt werden können.

Eine immanente Schwäche der nichtmetallischen anorganischen Werkstoffe ist ihr Sprödbruchverhalten. Um die Häufigkeit ihres Versagens zu minimieren, sind auf mikroskopischer Ebene Spannungsspitzen zu vermeiden und die Rißausbreitung herabzusetzen. Bei diesem komplexen Phänomen spielen intrinsische Eigenschaften des Basismaterials eine ebenso wichtige Rolle wie Häufigkeit und Größe von Gefügefehlern. Da alle kristallinen Feststoffe bevorzugte Spaltbarkeit entlang der (niedrig indizierten) Netzebenen aufweisen, schien es lohnend, amorphe anorganische Netzwerke zu verwenden, die naturgemäß keine Netzebenen enthalten und in denen unvermeidbar vorhandene, nicht abgesättigte Bindungen („dangling bonds“) die Rißenergie absorbieren könnten. Allerdings liegen solche

Feststoffe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor, was im Hinblick auf die angestrebte hohe thermische und/oder mechanische Belastbarkeit von Nachteil sein könnte. Wählt man allerdings Elementkombinationen, bei denen die Bindungsenergien im Festkörper weniger von der langreichweiten Ordnung (z. B. in Ionenkristallen) als von (möglichst spannungsfreien) kovalenten Bindungen bestimmt werden, sollten amorphe Materialien hoher kinetischer Stabilität, also hoher Belastbarkeit, zugänglich sein.

Diese Voraussetzungen können erfüllt werden mit Kombinationen von Elementen der zweiten und dritten Periode aus der dritten bis fünften Hauptgruppe einschließlich ausgewählter früher Übergangsmetalle. Wählt man mindestens drei Elemente mit unterschiedlichen charakteristischen Koordinationszahlen und -polyedern, so sollte die Bildung kristalliner ternärer Phasen ausreichend erschwert sein. Der klassische Weg zu Gläsern über das Aufschmelzen und Abkühlen zu einer unterkühlten Schmelze ist bei Nitriden und Carbiden nicht gangbar, weil sich in aller Regel wenigstens eine Komponente vor dem Schmelzen zersetzt.

Sowohl für die Herstellung multinärer kristalliner Nitride oder Carbonitride als auch multinärer amorpher Netzwerke blieb also nur eine Möglichkeit: der Weg über molekulare Vorläufer. Die wichtigsten Anforderungen an die benötigten Einkomponentenvorläufer sind, daß sie die Elemente mit „kationischer“ Funktion im Verhältnis enthalten, wie sie für den Festkörper angestrebt werden, und Strukturelemente (Verbrückungen) der konzipierten kristallinen oder amorphen Keramik aufweisen. Polykondensationen der Vorläufer und anschließende Pyrolysen können zu

- amorphen Netzwerken, deren konstituierende Elemente auf atomarer Ebene homogen verteilt sind,
- neuen kristallinen multinären Verbindungen oder
- heterogenen Gefügen binärer oder multinärer Phasen (Composites)

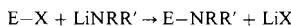
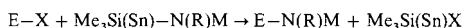
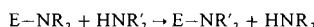
Führen. Alle drei Produktgruppen scheinen gleichermaßen attraktiv für die Grundlagenforschung (Stoff- und Struktursystematik) wie für die Anwendung.

3. Die molekularen Vorläufer

Abgesehen von den molekularen Vorläufern für binäre Nitride und Carbide werden hier hauptsächlich die Einkomponentenvorläufer (single source precursors) beschrieben, über die multinäre Keramiken zugänglich sind. In den molekularen Vorläufern müssen zwei Elemente über Stickstoff oder Kohlenstoff verbrückt und die Peripherie so funktionalisiert sein, daß Polykondensation (z. B. durch Aminolyse oder Transaminierungen) möglich ist.

Im ersten Schritt sind die in der Keramik angestrebten Brückenfunktionen einzuführen. Insbesondere bei der Knüpfung von Element-Stickstoff-Bindungen kann glücklicherweise auf ein umfangreiches, in der Grundlagenforschung entwickeltes Repertoire zurückgegriffen werden.^[19] In Tabelle 1 sind die wichtigsten Reaktionen zusammengestellt; ihre Vor- und Nachteile sind weitgehend bekannt. Während bei Dehydrohalogenierungen meistens von preiswerten Edukten ausgegangen werden kann, die Abtrennung der in stöchiometrischen Mengen anfall-

Tabelle 1. Reaktionen zur Knüpfung von Element-Stickstoff-Bindungen.

Dehydrohalogenierung**Salzeliminierung****Silazan-/Stannazanspaltung****Wasserstoffabspaltung****Transaminierung**

lenden Salze allerdings aufwendig und schwierig ist, ist die Silazan- oder Stannazanspaltung elegant durchzuführen, da die Abgangsgruppen in Form von flüchtigen Verbindungen ausgetragen werden. Ein zukunftsträchtiger Weg ist die Wasserstoffabspaltung, die allerdings ausreichend große Unterschiede in den Polaritäten der Element-Wasserstoff-Bindungen voraussetzt. Die Transaminierung scheint auf den ersten Blick ein Umweg zu sein; ihr Vorteil ist, daß die Elementalkylamide vom bei der Aminolyse von Chloriden zwangsläufig anfallenden Salz destillativ abgetrennt werden können.

Ein allgemein anwendbares Prinzip zum Aufbau von Element-Kohlenstoffbindungen besteht in Wurtz-analogen Enthalogenierungen. Einen Sonderfall bildet die Hydroborierung zur Knüpfung von B-C-Bindungen. Insgesamt scheinen die Möglichkeiten hier viel eingeschränkter als bei Stickstoff. Allerdings wird immer wieder festgestellt, daß Kohlenstoff aus den Seitenketten eines Polymers bei der Pyrolyse spontan in das anorganische Netzwerk eingebaut wird.

Es bleibt die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen (Tabelle 2). Wegen der hochentwickelten industriellen Moleküllchemie

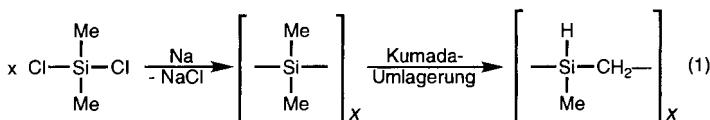
Tabelle 2. Verfügbarkeit und Preise von potentiellen Ausgangsverbindungen für Carbid- und Nitrid-Keramiken über molekulare Vorläuferverbindungen.

Ausgangsverbindung	Verfügbarkeit [t pro a]	Preis (ca.) [DM pro kg]
Wasserstoff- und Kohlenstoffverbindungen		
Ammoniak	10^8	0.01
Methylamin	10^4	1.5
Dimethylamin	10^4	1.5
Diboran	10^3	500
Boran-Addukte	10^2	500–1000
Silane	10^4	1–30
Disilane	10^4	1–30
Carbosilane	10^1	300–1000
Vinylosilane	10^5	20–30
Chlorverbindungen		
Bortrichlorid	5×10^2	30–100
Aluminiumtrichlorid	10^5	
Titanetrachlorid	2×10^6	0.5
Siliciumtetrachlorid	10^5	3
Chlorsilane ($SiCl_{4-n}Me_n$)	2×10^6	0.5
Phosphorchloride	4×10^7	1
Stickstoffverbindungen		
Silazane	10^1	300
HMDS	10^3	15
Sauerstoffverbindungen		
Siloxane	5×10^7	20–30

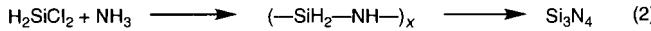
von Silicium (Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Abfallprodukte der Siliconproduktion) gibt es hier einen deutlichen Spielraum. Unproblematisch ist die Situation im Prinzip auch bei Aluminium, Bor und Phosphor, die in Form der binären Chloride gut verfügbar sind.

Nachstehend sind einige ausgewählte Reaktionsfolgen aufgeführt, die ein Potential für die Laboratoriumspraxis oder sogar für den technischen Einsatz aufweisen:

- Technisch genutzt wird die Reaktionssequenz nach Yajima et al., die zu einem polymeren Vorläufer für die Nicalon-Faser führt.^[16] Aus preiswerten Ausgangsverbindungen sind durch eine Wurtz-analoge Synthese und anschließende Umlagerung spinnbare Polycarbosilane zugänglich [Gl. (1)].



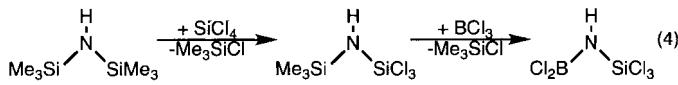
- Bei der Ammonolyse von Chlorsilanen entstehen Polysilazine [Gl. (2)],^[17, 20] die von Seyerth et al. so konditioniert wurden, daß sie als Vorläufer für Si_3N_4 auch industriell einsetzbar sind.



- Vollständige Aminolyse von $SiCl_4$ mit Methylamin, Extraktion des gebildeten Silazans und Transaminierung mit Ammoniak führt zu einem Siliciumimid, aus dem hochreines, farbloses Si_3N_4 gewonnen werden kann [Gl. (3a, b)].^[21] Der besondere Vorteil dieses Zuganges ist, daß das keramische Pulver im Unterschied zu dem, das bei der direkten Umsetzung von $SiCl_4$ und NH_3 entsteht, frei von Chlorid ist.

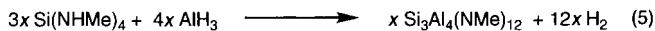


- Ein molekularer Baustein mit der Verknüpfung B-N-Si ist aus Hexamethyldisilazan in zwei Stufen mit jeweils nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich [Gl. (4)].^[22]



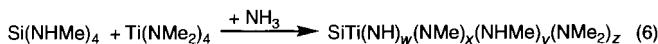
Bemerkenswerterweise setzt sich Hexamethyldisilazan mit $SiCl_4$ unter Substitution nur einer Trimethylsilylgruppe um.^[19a] Erst mit dem Lewis-acideren BCl_3 gelingt die Abspaltung der zweiten Trimethylsilylgruppe.^[19b] Das zwangsläufig anfallende Trimethylchlorsilan könnte unter anderem zur Herstellung von Hexamethyldisilazan wiederverwertet werden.

- Die Wasserstoffeliminierung führt in aller Regel direkt zu einem Polymer, wie am Beispiel von Vorläufern für $Si/Al/N$ -Keramiken deutlich wird [Gl. (5)].^[23]

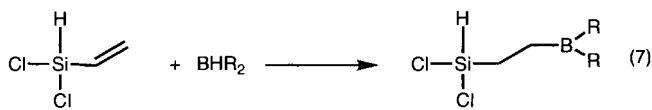


Attraktiv scheint der geringe Massenverlust, denn beim Aufbau einer Si-N-Al-Brücke wird jeweils nur ein Mol Wasserstoff freigesetzt. Darüber hinaus lässt sich das Si:Al-Verhältnis in weiten Grenzen variieren.

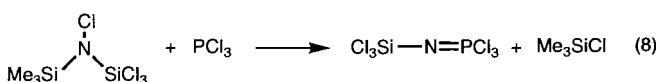
– Analog zum wohlbekannten Sol-Gel-Prozess im wässrigen Medium zur Herstellung ternärer Oxide ist die Coammonolyse von Metallalkylamiden (ähnliche Ammonolysegeschwindigkeiten).^[24] Dieses Verfahren, das ebenfalls in einem Schritt zum Polymer führt, ist universell einsetzbar. Man wird auf dieses vorzugsweise zurückgreifen, wenn Dehydrohalogenierungen oder Polykondensationen scheitern, was unter anderem für das folgende Beispiel zutrifft [Gl. (6)].



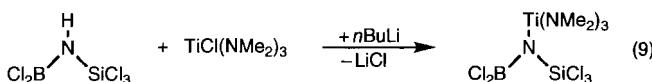
– Ein eleganter Weg zur Knüpfung von B-C-Bindungen ist die Hydroborierung, die Addition von Boran an C-C-Doppelbindungen. Dieses zunächst von Ricciello et al. mit Tetravinylsilan als Siliciumkomponente entwickelte Vorgehen^[25] wurde von Riedel et al. modifiziert, die (Chlormethyl)vinylsilane einsetzen [Gl. (7)].^[26]



– Ein Einkomponentenvorläufer, der die Synthese des neuen, kristallinen ternären Nitrides Si_3N_4 ermöglichte, ist aus Hexamethyldisilazan über eine oxidative Kupplung zugänglich [Gl. (8)].^[27]



– Relativ aufwendig ist die Synthese eines Einkomponentenvorläufers für ein quaternäres Feststoffsystem [Gl. (9)].



Durch gleichzeitige Verknüpfung von z. B. Haupt- und Übergangsmetallen in einem Molekül lässt sich das Problem unterschiedlicher Ammonolysegeschwindigkeiten der Metallamide bewältigen. Die resultierenden Polymere sind stets auf atomarer Ebene homogen.^[28]

Diese Auswahl der wichtigsten Synthesen von Vorläufern für Keramiken bildet nur einen kleinen Ausschnitt der bisher untersuchten Umsetzungen und lässt erahnen, welche Möglichkeiten dem präparativ arbeitenden Chemiker hier offenstehen.

4. Vom Molekül zum keramischen Festkörper

Grundsätzlich ist eine direkte Abscheidung keramischer Materialien aus der Gasphase mit geeigneten molekularen Vorläufern möglich (CVD = Chemical Vapor Deposition). Wegen der naturgemäß begrenzten Raum-Zeit-Ausbeute ist der Einsatz dieser Technik bisher auf die Oberflächenvergütung fertiger Werkstücke beschränkt und wird hier nicht berücksichtigt.^[29]

Keramische Materialien makroskopischer Dimensionierung (Monolithe, Pulver, Dickschichten, Fasern) werden über die Vernetzung der Einkomponentenvorläufer (Polykondensation/Polymerisation) zu einem Polymer und die anschließende thermische Abspaltung der flüchtigen Bestandteile (Pyrolyse) erhalten. Der Aufbau des Polymers kann einerseits in definierten Syntheseschritten über oligomere Zwischenstufen erfolgen, andererseits durch Vernetzung der Einkomponentenvorläufer in schnell ablaufenden Sequenzen von Hydrolysen oder Ammonolyse sowie Polykondensationen. Bisher sind anorganische Polymere als Zwischenstufen für Keramiken ausschließlich nach dem zweiten Weg hergestellt worden. Obwohl die Herstellung anorganischer Polymere wie der Polysilazane in nahezu unübersehbar großer Zahl an Varianten beschrieben worden ist, fehlen systematische Arbeiten zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen, zum Einsatz anderer Polymerisationstechniken (etwa Polymerisation nach einem vorgeschobenen Eliminierungsschritt) und zur gezielten Optimierung der Eigenschaften des Endproduktes. Dieses ist um so verwunderlicher, als sich im Schlüsselschritt der Polymerisation/Pyrolyse entscheiden wird, ob dieser Zugang zu keramischen Werkstücken der herkömmlichen Pulverroute überlegen ist. Ein kostengünstiger Zugang zu geeigneten molekularen Vorläufern ist bereits in vielen Fällen erreicht (siehe Abschnitt 3).

Das auf den ersten Blick faszinierend einfache Konzept der Nutzung der bei niedrigen Temperaturen formbaren anorganischen Polymere und der anschließenden Pyrolyse des polymeren „Grünbauteils“ zur fertigen Keramik wurde erstmals vor mehr als 30 Jahren von Chantrell und Popper^[30] vorgestellt. Die wichtigsten Vorteile dieses Konzeptes sind offensichtlich: Da die Möglichkeit zur Reinigung der molekularen Vorstufen besteht, können extrem hohe Reinheiten der Endprodukte erzielt werden, und die Formgebung der anorganischen Polymere ist im Prinzip unproblematisch. Zudem können die für organische Polymere entwickelten zahlreichen Verarbeitungsmöglichkeiten übertragen werden. Darüber hinaus sind die Eigenschaften der Polymere (Schmelzbarkeit, Löslichkeit usw.) und – in Mehrkomponentensystemen – die Elementzusammensetzung einer Grob- und Feinabstimmung zugänglich.

Diesen Vorteilen stehen gravierende Nachteile gegenüber. Insbesondere unter dem Kostengesichtspunkt ist die relativ geringe Ausbeute an keramischem Endprodukt ungünstig, bezogen auf den Gesamteinsatz an teilweise in aufwendigen Syntheseschritten erhaltenem Material.^[31] Große Probleme wirft die Pyrolyse polymerer Grünkörper zu kompakten keramischen Bauteilen auf. Die organischen Reste in anorganischen Polymeren wie Polycarbosilanen oder Polysilazanen werden bei der thermischen Zersetzung des Polymers als gasförmige Verbindungen abgespalten. Dies führt zu einem Gewichtsverlust und zur Schrumpfung des polymeren Grünkörpers, verbunden mit einer drastischen Erhöhung der relativen Molekülmasse und der

Viskosität des Polymers. Oberhalb einer bestimmten Grenzviskosität können die gasförmigen Abspaltungsprodukte nicht mehr ungehindert durch das Polymer diffundieren, und es bilden sich zwangsläufig Risse und Poren im Grünkörper. Nach der vollständigen Zersetzung des Polymers bleiben die Gefügefehler in den Nitrid- und Carbonitrid-Keramiken erhalten, da infolge der geringen Selbstdiffusionskoeffizienten im keramischen Material eine Sinterung und damit eine Ausheilung der Fehler (im Unterschied zu manchen Oxiden) nicht möglich ist. Die Pyrolyse eines präkeramischen Grünkörpers führt somit zu einer hochporösen und rissigen Keramik, die nur noch geringe Festigkeit aufweist (Abb. 2).

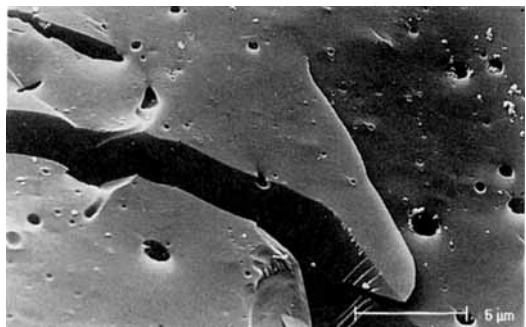


Abb. 2. Formkörper (hergestellt aus *N*-Methylpolyborasilazan) nach der Pyrolyse bei 1000 °C; Bruchfläche, Spannung 30.0 kV, Vergrößerung 5000×.

Hieraus ergibt sich die wichtigste Anforderung, die ein ideales präkeramisches Polymer erfüllen sollte: Bei der Pyrolyse soll ein möglichst geringer Gewichtsverlust eintreten. Die (teilweise inkompatiblen) Anforderungen an das präkeramische Polymer sind:^[32]

- hohes Molekulargewicht (niedrige Abdampfgeschwindigkeiten),
- hoher Anteil an Käfigen und Ringen in der Polymerstruktur (geringer Anteil abspaltbarer Fragmente),
- auf die jeweilige Formgebung abgestimmte viskoelastische Eigenschaften,
- Restreaktivität für Zwecke des Curing (Aushärten, z. B. durch Altern),
- möglichst geringer Anteil an organischen Gruppen (Verbesserung der Ausbeute an Keramik) und
- richtige Kombination der anorganischen Komponenten (Eigenschaftsbestimmung der fertigen Keramik).

Zwar wird die Sequenz der Umwandlungen vom Molekül über oligomere und makromolekulare Zwischenstufen bis zur Keramik kontinuierlich durchlaufen, doch scheint es sinnvoll, die Abschnitte Polymerisation und Pyrolyse zu unterscheiden. Die molekularen Vorläufer, aus denen im ersten Schritt die polymeren Zwischenstufen gewonnen werden, enthalten entweder nur eine kationische Komponente oder zwei oder mehr elektropositive Elemente in definierter Verknüpfung (Einkomponentenvorläufer). Erstere werden vorzugsweise für die Gewinnung binärer Keramiken eingesetzt, können allerdings auch über Copolymerisationen zu Mehrkomponentenkeramiken führen. Der hier eingesparte Zwischenschritt einer gezielten Oligomerisierung ist ohne Zweifel eine Vereinfachung. Allerdings führt

diese Route bisher nur zu heterogenen Gefügen der binären Komponenten. Diese nicht immer gewünschte Phasentrennung wird meist schon bei der Polymerherstellung als Folge der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Ausgangsmoleküle eingeleitet. Der große Vorteil der Einkomponentenvorläufer liegt darin, daß aus diesen häufig multinäre Nitride oder Carbonitride kristallin^[27] oder amorph mit homogener Elementverteilung auf atomarer Ebene^[22] zugänglich sind.

Bei geeigneter Funktionalisierung kann bei beiden Arten von molekularen Vorläufern unter denselben Reaktionstypen für die Polymerisation gewählt werden. Grundsätzlich sind makromolekulare Systeme über Polymerisation von Mehrfachbindungssystemen, Polyaddition und -kondensation zugänglich. Die Polymerisation hat in der Keramiksynthese nahezu keine Bedeutung erlangt, auch kommt die Polyaddition nur selten zum Einsatz (das gängigste Beispiel ist die Hydroborierung). Es dominiert bisher klar die Polykondensation in den Ausprägungen „enthalogenierende oder dehydrierende Kupplung“ sowie „intermolekulare Desaminierung oder Dehydratisierung“. Bei Kondensationen unter Aminabspaltung ist häufig eine Ammonolyse von chlorhaltigen Gruppen vorgeschaltet.

Die weitere Verdichtung des primär gebildeten Polymers erfolgt meist thermisch, wobei weiterhin Polykondensationen ablaufen und mit steigender Temperatur eine zunehmende Fragmentierung des abgespaltenen Materials den Übergang zur Pyrolyse einleitet. Die einzustellenden Parameter der Pyrolyse sind die Temperatur- und Druckbedingungen sowie die Gasatmosphäre. Man unterscheidet Inertgas (meist Ar oder N₂)- und Reaktivgaspyrolyse, wobei das Trägergas zum Austragen der flüchtigen Pyrolyseprodukte an den Zersetzung unbeteiligt ist bzw. in das Reaktionsgeschehen eingreift. Die wichtigsten Reaktivgase sind für Nitride Ammoniak und Stickstoff, für Carbonitride Stickstoff und für Oxide Wasser. Kürzlich wurde auch Wasserstoff als Reaktivgas bei der Herstellung von kohlenstoffarmem SiC eingesetzt.^[33] Besondere Bedeutung hat NH₃ bei der Herstellung von Nitriden aus kohlenstoffhaltigen Vorläufern erlangt, weil es sehr effektiv Kohlenstoff austreibt.^[34] Offensichtlich wirkt NH₃ überwiegend aminierend oder transaminierend, wobei z. B. Alkylamine verdrängt werden und eine bessere Quervernetzung erreicht werden kann. Diese Vorgänge verlaufen über zahlreiche, in der Regel metastabile und häufig schlecht definierte Zwischenstufen. Zusammen mit den zahlreichen Reaktionsparametern eröffnet die überwiegend kinetische Kontrolle der Polymerisation und der frühen Pyrolysen vielfältige Eingriffsmöglichkeiten, um die viskoelastischen Eigenschaften des Polymers (Löslichkeit, Schmelzbarkeit oder Formbarkeit) einzustellen.

Nur in wenigen Fällen sind die in Abhängigkeit von der Temperatur freigesetzten Verbindungen und deren Fragmentierungen im Detail erfaßt oder die festen Zwischenstufen spektroskopisch charakterisiert. Nach den vorliegenden experimentellen Daten zeichnet sich ein überraschend einheitlicher, deutlich strukturierter und offensichtlich verallgemeinerbarer Ablauf ab.^[35] Am Beispiel des quaternären Systems Si/B/N/C werden die wesentlichen Schritte der Verdichtung des Polymers zur Keramik erläutert.

Der Einkomponentenvorläufer Cl₃SiNHBCl₂ (TADB = Trichlorsilylaminodichlorboran, Dichlor(trichlorsilylamo)boran

nach IUPAC) lässt sich mit Methylamin zu einem *N*-Methylpolyborasilazan umsetzen. Dieses Polymer führt bei Pyrolyse in Inertgasatmosphäre zu einer Keramik mit der ungefähreren Zusammensetzung SiBN₃C. Da alle polymeren Zwischenstufen und die Keramik bis 1900 °C röntgenamorph sind, können nur thermische und spektroskopische Analysenmethoden zur Charakterisierung des thermischen Abbaus genutzt werden. Daher wurden die thermische Verdichtung und die Pyrolyse von schmelzbarem Methylpolyborasilazan mit gekoppelter DTA/TGA/MS sowie MAS-NMR- und FT-IR-Spektroskopie verfolgt.^[35] In Abhängigkeit von der Temperatur sind drei klar voneinander abgrenzbare Abschnitte zu unterscheiden (Abb. 3). Zwischen 200 und 400 °C erfolgt eine Vervollständi-

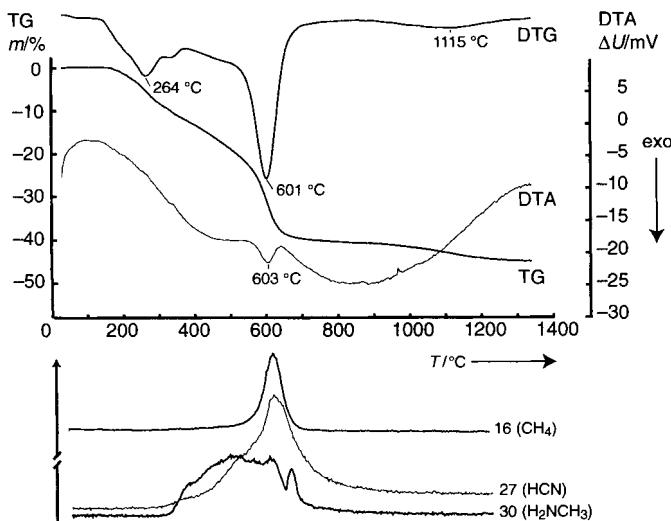


Abb. 3. Differentielle Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG; *m*: Massenverlust in %) und Differentielle Thermogravimetrie (DTG) von *N*-Methylpolyborasilazan und Intensitätsverlauf für die häufigsten gasförmigen Zersetzungssprodukte; oberhalb 1000 °C werden Wasserstoff und Stickstoff abgespalten.

gung der Kondensation unter Abspaltung von Methylamin (Massenverlust ca. 12%). In der zweiten Stufe (um 600 °C) wird durch TGA/MS neben Wasserstoff, Cyanwasserstoff und organischen Fragmenten vor allem Methan detektiert (Massenverlust: ca. 28%). Ein weiterer Wendepunkt der TG-Kurve liegt bei ca. 1100 °C. Hier ist der Massenverlust nur gering (ca. 4%) und wird überwiegend durch das Austreiben des restlichen Wasserstoffs hervorgerufen. Daneben wird Stickstoff abgespalten.

FT-IR-Spektren von Proben, die beginnend bei 200 °C jeweils bei einer um 100 Grad höheren Temperatur pyrolysiert worden sind, weisen bis 600 °C keine gravierenden Veränderungen auf; die charakteristischen Gruppen im Polymer bleiben also in diesem Temperaturbereich erhalten (Abb. 4). Oberhalb 600 °C treten deutliche Veränderungen auf: Die Intensität der C-H-Valenzschwingungen fällt stark ab, und statt zahlreicher, scharfer Absorptionen liegen im Bereich der Element-Stickstoff-Schwingungen sehr breite Banden vor. Am auffälligsten ist die zusätzliche Si-H-Valenzschwingungsbande bei ca. 2200 cm⁻¹, die im Verlauf der Pyrolyse oberhalb 1000 °C ebenso wie die übrigen Element-Wasserstoff-Schwingungen verschwindet.

In den zugehörigen ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren ist jeweils ein Signal hoher Linienbreite vorhanden, dessen chemische Ver-

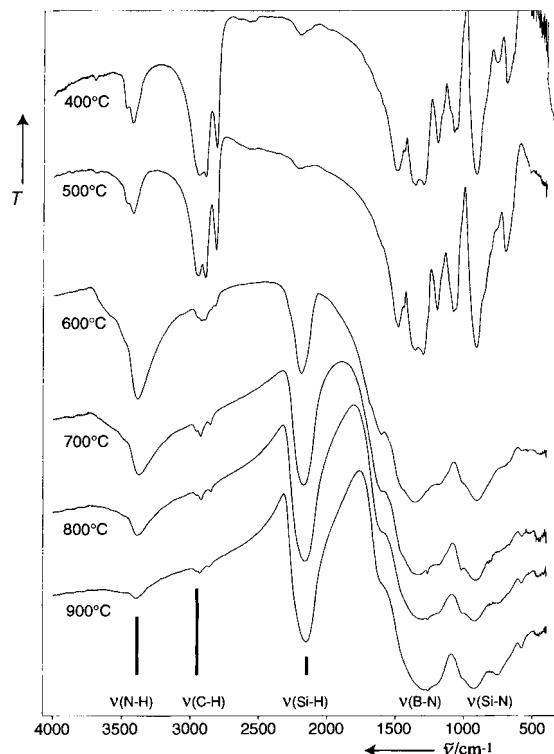


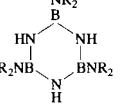
Abb. 4. FT-IR-Spektren von *N*-Methylpolyborasilazan, die das Kondensations- und Abbauverhalten dokumentieren.

schiebung sich im Bereich um 600 °C von δ = -34 auf -41 ändert. Interessanterweise nimmt die Halbwertsbreite des Signals mit zunehmender Verdichtung und Ausheilung des Netzwerkes zu. Dies kann auf die infolge der stärkeren Vernetzung herabgesetzte Beweglichkeit der Siliciumatome und/oder auf eine größere Varianz der chemischen Umgebungen im auspyrolysierten Netzwerk zurückgeführt werden. Besonders die zweite Pyrolysestufe bei etwa 600 °C, in deren Verlauf unter Bruch von Bindungen Methan und Ammoniak aus dem Netzwerk freigesetzt werden, tritt in ähnlicher Weise auch bei anderen Polymeren auf, so bei Polysilazanen^[17] oder Polyborosilazanen, die nicht aus Einkomponentenvorläufern hergestellt wurden.^[23, 36] Der Abbau von Polysilazan erfolgt hingegen nicht in derart ausgeprägten Stufen, sondern gleichmäßig zwischen 200 und 800 °C.^[37] Die Vorgänge während der ersten Pyrolysestufe sind von der Art des Polymers abhängig: so findet Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff,^[37] Ammoniak^[38] oder trimethylsilylhaltigen Gruppen statt.^[36a] In den wenigen Fällen, in denen thermogravimetrische Untersuchungen über 1000 °C hinaus durchgeführt wurden, konnte auch eine Wasserstoffabspaltung bei Temperaturen um 1100 °C nachgewiesen werden.^[36b]

Die IR-spektroskopischen Befunde variieren stärker. So sind im Borazin-modifizierten Hydridopolysilazan bei 550 °C keine N-H- und C-H-Valenzschwingungen mehr festzustellen.^[37] Viele Polymere enthalten schon bei tiefen Temperaturen Si-H-Gruppen, deren IR-Absorption bei 600 °C verschwunden^[36b, 39] oder noch bei 1200 °C deutlich zu erkennen ist.^[40]

²⁹Si-NMR-spektroskopisch wurde der Anstieg der Halbwertsbreite mit zunehmender Pyrolysetemperatur als eine scheinbar allen Pyrolysaten gemeinsame Eigenschaft festgestellt.^[41]

Tabelle 3. Übersicht über einige ausgewählte, anwendungsreife Polymerrouten.

System	Literatur	Reaktionssequenz			keramisches Produkt
Si/C	[16]	Me ₂ SiCl ₂	$\xrightarrow{\text{Na}}$ [−Si(Me) ₂ −] _n	$\xrightarrow{450^\circ\text{C}}$ [−Si(Me) ₂ −CH ₂ −] _n	$\xrightarrow{\Delta T}$ SiC(kristallin)
Si/N	[17, 20]	2 H ₃ SiCl + 3 NH ₃	$\xrightarrow{-2 \text{NH}_4\text{Cl}}$ NH(SiH ₃) ₂	\longrightarrow N(SiH ₃) ₃	$\xrightarrow[1200^\circ\text{C}]{\text{Autoklav}}$ Si ₃ N ₄ (kristallin)
B/N	[43]		$\xrightarrow{\text{NH}_3}$ H ₂ NB-CH(NH)-NH-BNH ₂	\longrightarrow Polymer	$\xrightarrow{900-1200^\circ\text{C}}$ h-BN(kristallin)
Si/B/N	[44]	(−SiH ₂ −NH−) _n + B(NHR) ₃	\longrightarrow	Polymer	\longrightarrow Si/B/N(teilkristallin)
Si/Al/N	[23]	Si(NHMe) ₄ + AlH ₃ −NR ₃	\longrightarrow	Polymer	\longrightarrow Si/Al/N(Nanocomposit)
Si/Ti/N	[24]	Si(NHMe) ₄ + Ti(NMe ₂) ₄	$\xrightarrow{\text{NH}_3}$	Polymer	\longrightarrow Si/Ti/N(Nanocomposit)
Si/Ti/N/C	[45]	Me ₃ SiCl + MeHSiCl ₂	$\xrightarrow{\text{NH}_3}$ Polysilazan	$\xrightarrow{\text{Ti(NMe}_2)_4}$ Polymer	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ Si/Ti/N/C(teilkristallin)
Si/B/C	[25]	Si(CH=CH ₂) ₄ + H ₃ B−NR ₃	\longrightarrow	Polymer	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ Si/B/C(Nanocomposit)
Si/B/N/C	[26]	Cl ₂ Si(Me)(CH=CH ₂)	$\xrightarrow{\text{H}_3\text{B} - \text{SR}_2}$ B(CH ₂ −CHSi(Me)Cl ₂) ₃	$\xrightarrow{\text{NH}_3}$ Polymer	$\xrightarrow{1200^\circ\text{C}}$ Si/B/N/C(Nanocomposit)
Si/B/Ti/N	[28]	Ti(NMe ₂) ₃ (Me ₂ N) ₃ Si—N—B(NMe ₂) ₂	$\xrightarrow{\text{NH}_3}$	Polymer	\longrightarrow Si/Ti/B/N (Nanocomposit)
Si/C/N	[46, 47]	Me ₃ Si—NCN—SiMe ₃	$\xrightarrow{\text{SiCl}_4}$	Polymer	\longrightarrow Si/N/C(teilkristallin)
Ti/Al/N	[48]	Ti(OrBu) ₄ + Al(OrBu) ₃	$\xrightarrow{\text{Furfural}}$	Polymer	$\xrightarrow{600-1250^\circ\text{C}}$ Ti/N/AlN(Composit)
Si/B/N/C	[22]	Cl ₃ Si—NH—BCl ₂	$\xrightarrow{\text{MeNH}_2}$	Polymer	$\xrightarrow{1500^\circ\text{C}}$ SiBN ₃ C(amorph)
Si/M/N/C (M=Ti/Zr/Hf/Al/V/Nb)	[49]	[−(SiR ₂) _m −C≡C−C≡C−] _n + TiO ₂			$\xrightarrow[\text{CO}]{\text{N}_2/1400^\circ\text{C}}$ SiC/TiN(Composit)
Si/Al/N/C	[50]	[(SiMe ₃) _{0.8} −SiMe] _{1.0} (MeHSi) _{0.33}] _n + (R ₂ AlNH ₂) ₃	$\xrightarrow[−\text{N}_2]{170^\circ\text{C}}$	Polymer	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ SiC/AlN(Composit)

5. Eine Übersicht über einige anwendungsreife Polymerrouten

Über die Synthese, Vernetzung und Pyrolyse von präkeramischen Polymeren zur Gewinnung von Siliciumcarbid-, -nitrid und -carbonitrid gibt es eine Reihe guter Übersichtsartikel,^[34, 42] z. B. eine sehr detaillierte, kürzlich erschienene Arbeit von Birot et al.^[32] Die dort angeführten Systeme werden hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Das Hauptaugenmerk wird auf die Heterometall-Keramiken gelegt, die neben oder statt Silicium andere Metalle oder Halbmetalle enthalten. Eine Übersicht von Polymerrouten mit Anwendungspotential gibt Tabelle 3.

Als Klassiker anzusehen sind die von Yajima et al. und Seyferth et al. ausgearbeiteten Routen zu SiC und Si₃N₄.^[16, 17] Unter den vielen Varianten zur SiC-Herstellung über modifizierte Polycarbosilane weisen die Ansätze von Harrod et al.^[51] und von Röwer et al.^[52] Vorteile für die industrielle Umsetzung auf. Die Gewinnung von Methylpolysilan durch Dehydrokondensation von Monomethylsilan scheint attraktiv wegen des geringen Massenverlusts bis zum Polymer,^[51] die katalytische Disproportionierung von Chlor(methyl)disilanen^[52] ist günstig, weil die Ausgangsmoleküle durch die Rochow-Müller-Synthese kostengünstig zur Verfügung stehen.

Zur Gewinnung von Si₃N₄ aus Polysilanen entwickelten Seyferth et al.^[17, 20] aufbauend auf Arbeiten von Aylett^[53] lagerfähige Polysilazane mit geringer Flüchtigkeit, die sich durch Pyrolyse unter Ammoniak oder Hydrazin in Siliciumnitrid-Pulver oder auch -Fasern überführen lassen. Ein alternativer Zugang über die monomere Zwischenstufe Si(NHCH₃)₄ liefert hochreines Si₃N₄ (Abschnitt 3). Allerdings fehlt bei diesem Prozeß eine polymere Zwischenstufe mit den entsprechenden Verarbeitungs-

möglichkeiten.^[21] Die Addukte Pyridin- oder Piperazin-Boran liefern bei der Pyrolyse unter Argon Boridcarbidnitride mit graphitartiger, turbostratischer Struktur.^[54]

In frühen Versuchen zur Herstellung von Heterometall-Nitriden oder Carbidnitriden über polymere Vorstufen wurden Oligomere oder Monomere miteinander vernetzt, die die kationischen Komponenten jeweils in verschiedenen Molekülen oder Makromolekülen enthalten. Seyferth et al. polymerisierten oligomere Cyclosilazane mit Boranaddukten, wobei unter Wasserstoffentwicklung die Si-N-B-Verknüpfung aufgebaut wurde.^[36c, 55] Aus Perhydrosilazan vernetzt mit Trimethoxyboran entstehen amorphe Si/B/N/O-Keramiken mit homogener Elementverteilung, die allerdings stöchiometrische Mengen an Sauerstoff enthalten und bei 1800 °C unter hohem Gewichtsverlust unter CO-Abspaltung in α - und β -Si₃N₄ sowie amorphes BN übergehen.^[56] Nach allen bisherigen Erfahrungen sollten solche Oxidnitride den Nitriden oder Carbidnitriden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften unterlegen sein. Über die Hydroborierung von C-C-Doppelbindungen eines Vinylsilazans sind polymere Borsilazane zugänglich, die sich je nach Vernetzungsart in Nitrid- oder Carbidnitrid-Keramiken überführen lassen.^[25, 26]

Im Hinblick auf den gezielten Aufbau ungeordneter (amorpher) Netzwerke weist der Zugang zu Mehrkomponentenkera miken über molekulare Vorläufer, die die Kationen in verschiedenen Molekülen enthalten, Nachteile auf. So läßt sich die Bildung silicium- und borreicher Zonen im Polymer nicht verhindern, was eine Phasentrennung während der Pyrolyse oder bei der Hochtemperaturanwendung begünstigt. Wir haben daher Einkomponentenvorläufer von Beginn an den Vorzug gegeben. Diese sollten die kationischen Komponenten im richtigen Verhältnis und in der im amorphen Netzwerk angestrebten Ver-

knüpfung enthalten. Wegen des zu erwartenden starken kovalenten Charakters der Bindungen zwischen Silicium und Bor einerseits und Stickstoff und Kohlenstoff andererseits schien uns die Systeme Si/B/N/C, Si/B/N und Si/B/C besonders geeignet zur Herstellung amorpher Keramiken, die auch unter hohen Belastungen beständig sind. Sehr leistungsfähig und zudem vielfältig einsetzbar ist TADB, das über wenige Syntheseschritte in hohen Ausbeuten gewonnen und nach Aminolyse durch Polykondensation vernetzt werden kann. Das B:Si-Verhältnis liegt vom Molekül bis zur Keramik exakt bei 1:1. Dies ist ein Hinweis darauf, daß während des ganzen Prozesses die B-N-Si-Brücken intakt bleiben. Durch Variation des molekularen Bausteins lassen sich andere Zusammensetzungen oder weitere Systeme erschließen. Beispiele sind Verknüpfungen von Bor und Silicium im Verhältnis 1:2^[22] oder die Verbrückung von B, Si und Ti über ein Stickstoffatom.^[28] Bei der Überführung dieser Einkomponentenvorläufer in Keramiken wird die Tendenz deutlich, daß Systeme mit geringerem kovalenten Bindungsanteil wie solchen, an denen Ti oder Al beteiligt sind, zur Ausscheidung der binären Komponenten in nano- bis mikrokristalliner Form neigen. Außerdem findet ein stark unterschiedlicher Austrag der Komponenten während der Überführung in die Keramik statt.

6. Eigenschaften, Anwendungspotential und industrielle Umsetzung am Beispiel eines Si/B/C/N-Systems aus $\text{Cl}_3\text{SiNHBCl}_2$

Am Beispiel der aus dem Einkomponentenvorläufer TADB zugänglichen Keramiken wird hier die Tragfähigkeit unseres Konzepts zur Steigerung der Leistungsmerkmale von Nicht-oxid-Keramiken durch Übergang zu multinären Systemen und durch den gezielten Aufbau amorpher Strukturen dargelegt. Die neue Stoffklasse der amorphen Siliciumboronitride und -carbonitride bietet wegen der gut verfügbaren Ausgangsverbindungen, des auch technisch beherrschbaren Herstellungsprozesses, des breiten Spektrums an Verarbeitungsmöglichkeiten und nicht zuletzt wegen der einzigartigen Eigenschaften vorzügliche Perspektiven für eine technische Umsetzung.

6.1. Herstellung des Polymers und des keramischen Pulvers

Alle Vorprodukte (Tabelle 2) sind großtechnisch herstellbar. Da die Syntheseschritte darüber hinaus nahezu quantitativ ablaufen und die Nebenprodukte bis zum Polymer (Trimethylchlorsilan und Methylammoniumchlorid) grundsätzlich wiederverwertbar sind, sollte die Produktion dieser multinären Nicht-oxid-Keramik hinsichtlich der jeweiligen Rohstoffe nicht wesentlich teurer sein als die eines binären Nitrides wie BN. Die Herstellung des Polymers im technischen Maßstab wird die in Abbildung 5 skizzierten Verfahrensabschnitte umfassen. Die erforderliche Technologie ist im Prinzip verfügbar, doch sollte der Aufwand für Realisierung und Optimierung nicht unterschätzt werden.

Vorteilhaft ist neben der hohen chemischen Reinheit des Polymers (eine Folge der Reinigungsschritte im Verlauf der Synthese des Oligomers), daß vom Molekül bis zur Keramik kein Aus-

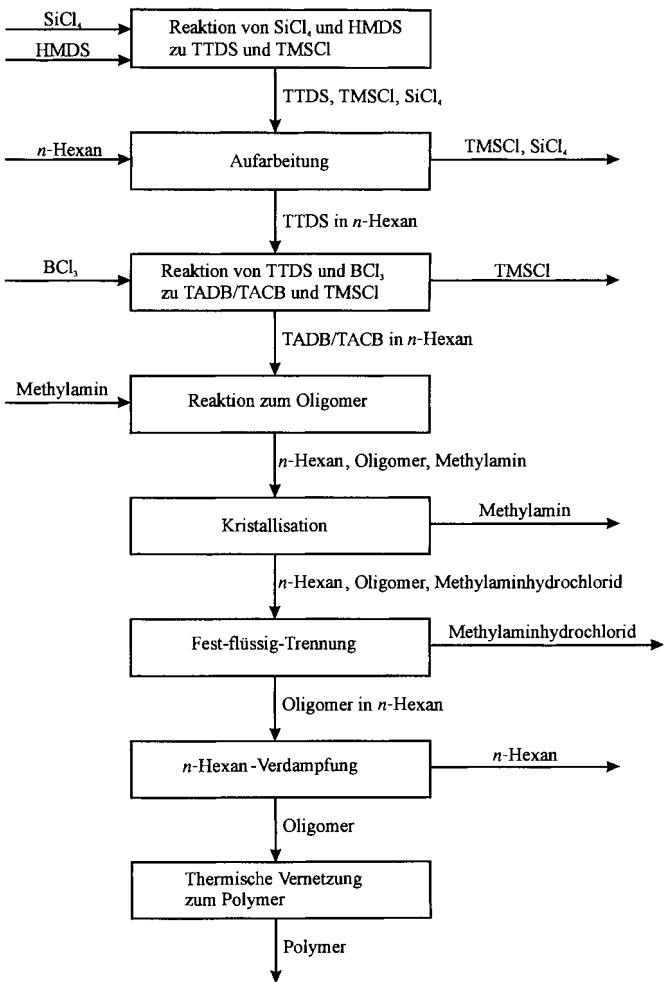


Abb. 5. Verfahren zur Herstellung von Polyborasilazan; HMDS: Hexamethyldisilazan, TTDS: Trichlortrimethyldisilazan, TMSCl: Trimethylsilylchlorid, TADB: Trichlorsilylaminodichlorboran, TACB: Bis(trichlorsilylamino)chlorboran.

trag der wertvollen Bor- oder Siliciumkomponenten stattfindet. Als Konsequenz dieses an sich positiven Aspekts läßt sich das Si:B-Verhältnis nicht ohne weiteres variieren, hierfür wären andere Einkomponentenvorläufer zu synthetisieren. Eine idealisierte Massenbilanz^[57] für die Herstellung von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und SiBN_3C ist recht positiv; pro kg $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ sind 8.5 kg an Ausgangsstoffen einzusetzen, an wiederverwertbaren Nebenprodukten entstehen 6.8 kg. Im Verlauf der Pyrolyse tritt ein Massenverlust von 0.7 kg auf. Für SiBN_3C sind die entsprechenden Daten: 7.0 kg Ausgangsverbindungen, 5.3 kg wiederverwertbare Nebenprodukte und 0.7 kg Massenverlust während der Pyrolyse.

Zwar ist die Gesamtstoffbilanz relativ günstig, doch ist die im letzten Schritt (Pyrolyse des Polymers) erzielbare Ausbeute an Keramik mit maximal 70 % für die Herstellung monolithischer Bauteile aus den polymeren Vorstufen (Gefahr der Bildung makroskopischer Risse und Poren) wahrscheinlich noch zu gering.

6.2. Eigenschaften des Polymers

Die thermische Vernetzung des nach der Ammonolyse erhaltenen oligomeren *N*-Methylborasilazans verläuft unter Methyl-

aminabspaltung und wird zwischen 150 und 220 °C durchgeführt. Die Viskosität des Polymers kann stufenlos zwischen ca. 50 mPas und dem nichtschmelzbaren Zustand eingestellt werden. Ein mittlerer Vernetzungsgrad führt zu glasartigen, löslichen und schmelzbaren *N*-Methylpolyborasilazanen (Schmp. ca. 140 °C, Viskosität bei 180 °C ca. 60 Pas, Molarmasse ca. 20 000–30 000 g mol⁻¹, Glaspunkt 45 °C). Diese können mit einer Ausbeute von 70 oder 63% (Pyrolyse unter N₂ bzw. NH₃) in die Keramik umgewandelt werden. Polymere mit diesem Vernetzungsgrad sind wegen ihrer Schmelzbarkeit zur Herstellung von Fasern oder als Matrixmaterial in CFC(carbonfaserverstärkter Kohlenstoff)- und CMC(faserstärkte Keramik)-Compositen besonders geeignet. Ein hoher Vernetzungsgrad (Glastemperatur >60 °C) führt zu einem Verlust der Schmelzbarkeit, allerdings auch zu einer höheren Ausbeute an Keramik bei der Pyrolyse (>75%). Hochvernetztes, nichtschmelzbares, aber lösliches *N*-Methylpolyborasilazan eignet sich insbesondere für Anwendungen, die zweckmäßigerweise aus Lösung durchgeführt werden (wie Beschichten), oder für die Herstellung von monolithischen Formkörpern über die Polymerroute. Qualitative Laborversuche ergaben, daß die Vernetzung des Polymers zum nichtschmelzbaren, harten Duromer zwischen 210 °C (180 min) und 260 °C (60 min) erfolgt.

Die viskosen Eigenschaften des Polymers werden stark durch die Parameter der Vorvernetzung wie Dauer und Temperatur beeinflußt (Tabelle 4). Wird die Vorvernetzung des Oligomers bei konstanter Temperatur (245 °C) mit jeweils um 10 min gesteigerten Haltezeiten zwischen 10 und 60 min durchgeführt, ergeben sich bei verhältnismäßig geringen Massenverlusten von maximal 2% dramatische Änderungen der Erweichungs- und damit der Spinntemperaturen. Die Bruttozusammensetzung (C 27.5, H 7.18, O 0.7, N 38.6, Cl 0.06, B 6.87, Si 17.9%) liefert die empirische Formel Si₂B₂(NH)₂(NHCH₃)₄-(NCH₃)₃.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Spinnparameter von der thermischen Vorbehandlung des Polymers (*t* = Dauer der Vorvernetzung bei 245 °C, *T* = Spinntemperatur, *t*₁ = Spindauer).

<i>t</i> [min]	<i>T</i> ± 10 [°C]	<i>t</i> ₁ [min] bei <i>T</i>
10	140	240
20	170	150
30	190	80
35	200	60
40	230	15
50	250	5
60	nicht verspinnbar	nicht verspinnbar

6.3. Eigenschaften der keramischen Pulver

Je nach Pyrolysebedingungen sind aus TADB sowohl Si₃B₃N₇ als auch SiBN₃C zugänglich. Das ternäre Nitrid kann entweder durch Ammonolyse des molekularen Vorläufers mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak und anschließender Pyrolyse oder durch Pyrolyse von *N*-Methylpolyborasilazan (Produkt der Aminolyse mit Methylamin) im NH₃-Strom bei 1000 °C hergestellt werden. Auf beiden Wegen werden amorphe Keramiken der Zusammensetzung Si₃B₃N₇ mit homogener Elementverteilung erhalten. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Teilchengrößenverteilungen und der spezifischen Oberflächen. Die Pyrolyse von *N*-Methylpolyborasilazan unter Stickstoff (Aufheizgeschwindigkeiten 20–1800 Grad h⁻¹; maximale Temperatur 1650 °C) führt zu schwarzem, amorphem SiBN₃C in einer Ausbeute von 67 %.

Beide Keramiken sind amorph und zeigen weder gegenüber Röntgen- noch gegenüber Elektronenstrahlung (Transmissions-elektronenmikroskopie TEM, 300 kV) Beugungsphänomene. Die Elementverteilung ist bis zu einer lateralen Auflösung von 10 Å homogen. Nach ²⁹Si- und ¹¹B-MAS-NMR-Spektroskopie liegen diese beiden Elemente ausschließlich in tetraedrischer bzw. trigonal-planarer Stickstoffumgebung vor (Abb. 6). Die

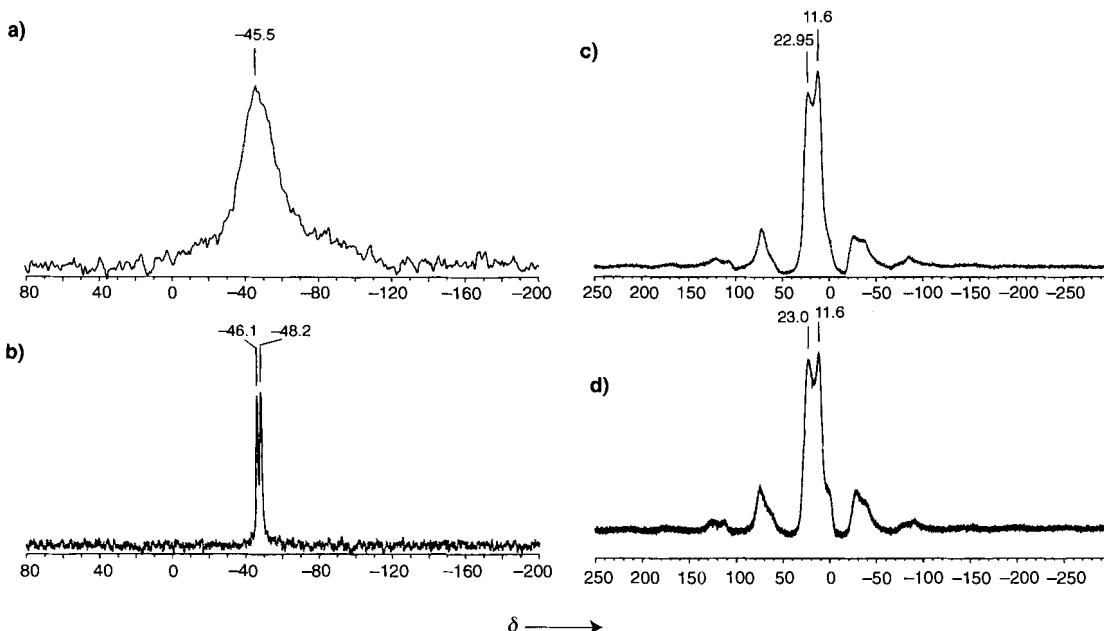


Abb. 6. ²⁹Si-Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektren von a) SiBN₃C und b) α -Si₃N₄ sowie ¹¹B-MAS-NMR-Spektren von c) SiBN₃C und d) h-BN.

¹³C-MAS-NMR-Spektroskopie an SiBN₃C liefert eine chemische Verschiebung, wie sie für sp²-hybridisierten Kohlenstoff charakteristisch ist. Die Ergebnisse von ESCA-Untersuchungen zeigen C-N-Bindungen an (Abb. 7).

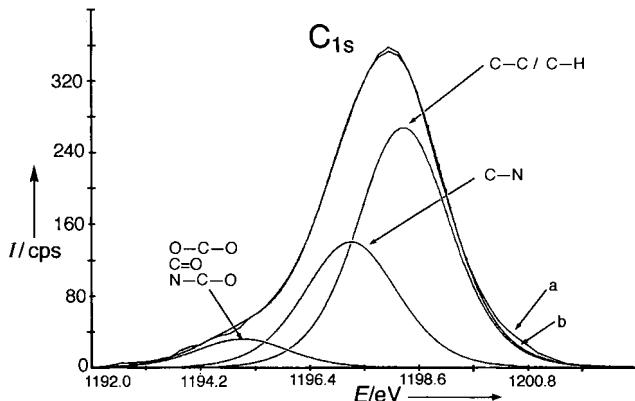


Abb. 7. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) an C_{1s} in SiBN₃C belegt die Anwesenheit von C-N-Verknüpfungen (a gemessene Kurve; b angepaßte Kurve); I: Intensität.

Die neuen amorphen Keramiken zeichnen sich durch herausragende Stoffeigenschaften aus. So weist amorphes Si₃B₃N₇ eine um mehr als 150 Grad höhere Zersetzungstemperatur als kristallines Si₃N₄ oder ein Si₃N₄/BN-Composit auf (Abb. 8). Nochmals deutlich besser ist die thermische Belastbarkeit von SiBN₃C. Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abb. 9) ergaben,

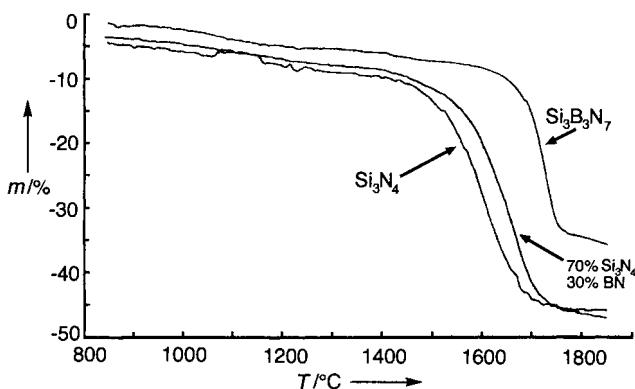


Abb. 8. Thermischer Abbau von Si₃B₃N₇ (amorph), von α -Si₃N₄ und von einem Composit aus Si₃N₄ und BN; m: Massenverlust.

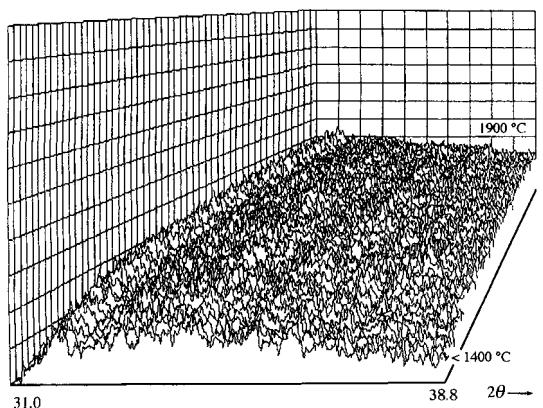


Abb. 9. Röntgenpulverdiffraktogramme von SiBN₃C zwischen 1400 und 1900 °C (Cu_{Kα}-Strahlung).

dass im Temperaturbereich 1400–1900 °C keine Zersetzungsscheinungen auftreten und bis 1900 °C der röntgenamorphe Charakter unverändert erhalten bleibt.

Hier scheint die Grenze der thermischen Belastbarkeit des Materials zu liegen. Während die amorphe Struktur bei 1800 °C unter N₂ über längere Zeit erhalten bleibt (Abb. 10), liegt nach

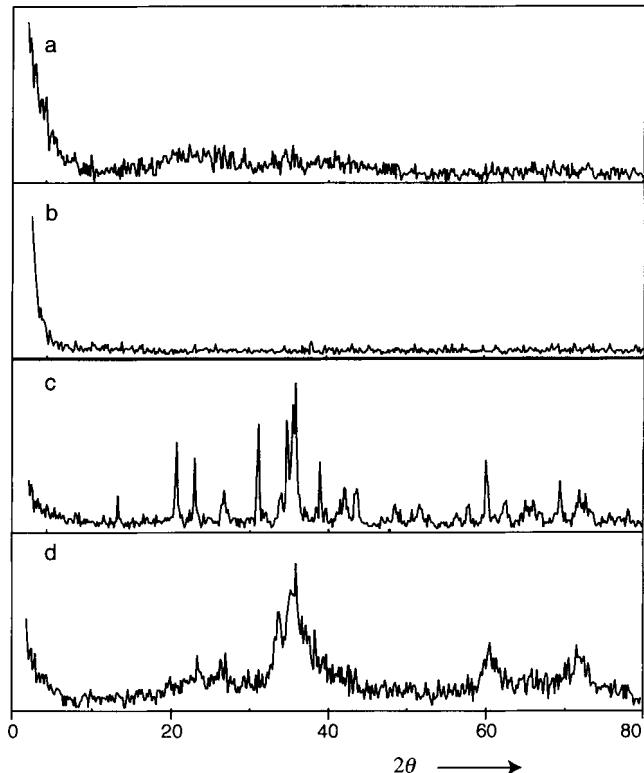


Abb. 10. Röntgenbeugung von Keramiken nach Temperaturbelastung: a) SiBN(C) [22]/1800 °C – Erhaltung der amorphen Struktur; b) SiBN(C) [22]/1400 °C – vollständig amorph; c) SiN(C)/1800 °C – vollständige Kristallisation; d) SiN(C)/1400 °C – Bildung eines mikrokristallinen Gefüges.

60 h Auslagerung bei 1940 °C unter N₂ nanokristallines Siliiumnitrid vor (reines Si₃N₄ zersetzt sich unter 1 bar N₂ bereits bei 1850 °C!). Bis zur Zersetzungstemperatur (2000 °C) kann weder kristallines BN noch SiC oder B₄C nachgewiesen werden, oberhalb 2000 °C findet vollständige Zersetzung in N₂, SiC und BN statt.

Die Oxidationsbeständigkeit, ein notorischer Schwachpunkt von Nichtoxid-Keramiken, ist für SiBN₃C unerwartet hoch. Dieses Material ist Si₃N₄ und BN deutlich überlegen (Abb. 11). Isotherme Untersuchungen der Massenveränderungen bei Auslagerung über mehrere Tage ergaben, daß der Gewichtsverlust bis zu Temperaturen von 1520–1550 °C (Abdampfen von B₂O₃) zunächst parabolisch zunimmt und der Gesamtsauerstoffgehalt sich einem niedrigen Grenzwert nähert. Diese Ergebnisse deuten auf einen diffusionskontrollierten, kinetisch stark gehemmten Oxidationsvorgang hin. Einen Erklärungsansatz liefern Tiefenprofiluntersuchungen der äußeren Schicht einer an Luft bei 1520 °C ausgelagerten SiBN₃C-Probe mit SNMS (Abb. 12).

Die sauerstoffhaltige Deckschicht ist 1.2–1.4 μm dick. An der eigentlichen Oberfläche liegt SiO₂ neben wenig Bor und Kohlenstoff vor, das mit zunehmender Eindringtiefe in eine Si/B/N/O-

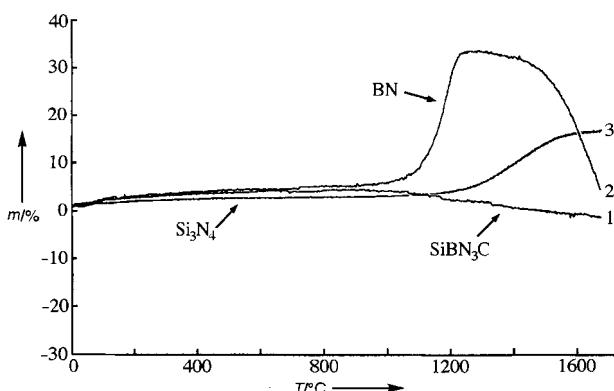


Abb. 11. Oxidationsverhalten von SiBN_3C , Si_3N_4 und BN (m: Massenverlust).

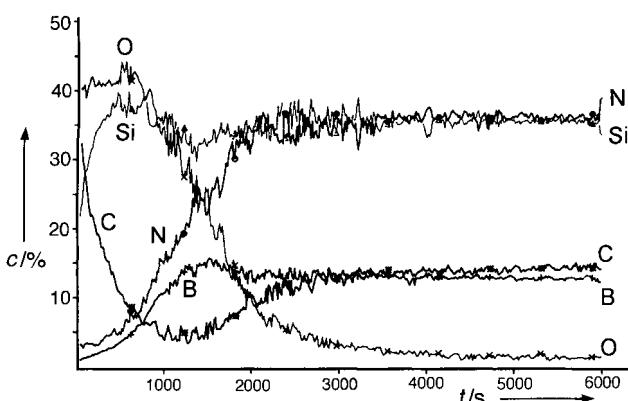


Abb. 12. Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) einer bei 1500°C oxidierten Oberfläche von SiBN_3C (bis 3000 s ist eine Schicht von etwa $2\ \mu\text{m}$ abgetragen); c = relative Konzentration.

Phase mit Tendenz zur Anreicherung von Bor übergeht, bevor die Zusammensetzung der Keramik erreicht wird. Diese Zweischichtstruktur erkennt man ebenfalls deutlich auf REM-Abbildungen von SiBN_3C , das bei 1500°C (48 h) oxidiert wurde (Abb. 13).

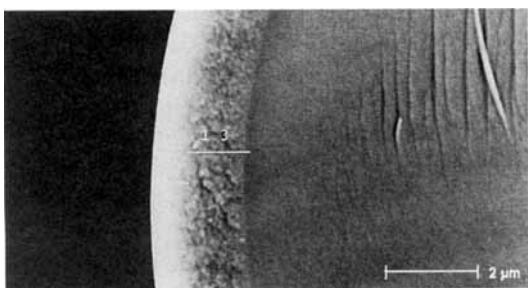


Abb. 13. Rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahme einer 50 h an Luft bei 1500°C ausgelagerten SiBN_3C -Faser; Bruchfläche, Spannung 12.0 kV, Vergrößerung $10000\times$.

Das hier vorgestellte Eigenschaftsspektrum ist ohne Präzedenz. Während sich beispielsweise die geringe Dichte des Materials oder seine geringe Wärmeleitfähigkeit zwangsläufig aus der Zusammensetzung oder der amorphen Struktur erklären lassen, waren die herausragende thermische Stabilität und die hohe Oxidationsbeständigkeit der im thermodynamischen Sinne me-

tastablen Si/B/N/C-Systeme a priori nicht zu erwarten. Nach jetzigem Kenntnisstand gibt es abgesehen von SiBN_3C kein anderes Material, das den amorphen Zustand bis zu derart hohen Temperaturen beibehält. Für die Bildung einer kristallinen Struktur im Si/B/N/C-System wäre wegen unterschiedlicher koordinativer Anforderungen der beteiligten Elemente ein vielfaches Öffnen, Umorientieren und Schließen von Bindungen erforderlich. Da diese kovalenten Bindungen sehr stark sind, werden die Vorgänge kinetisch stark gehemmt. Ein solches Merkmal ist ausgesprochen wichtig für das Werkstoffpotential der Keramik, weil sich die mechanischen Eigenschaften und damit die der Mikrostruktur von Bauteilen, die in sicherheitsrelevanten Bereichen bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, unter Anwendungsbedingungen nicht verändern dürfen. Dies gilt insbesondere für keramische Fasern, da sie in kritischen Situationen als lastaufnehmende Komponente dienen müssen.

6.4. Herstellung und Eigenschaften keramischer Formkörper

Formkörper ausreichender Verdichtung und damit mechanischer Festigkeit können noch nicht über die Polymerroute aus $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Pulver gewonnen werden. Hier bewirkt die hohe thermische Stabilität des Materials eine nur schwach ausgeprägte Sinterfähigkeit. Allerdings kann der Zerfall in die binären Komponenten bei Temperaturen oberhalb 1800°C genutzt werden, um $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Formkörper-Composite herzustellen. Beim konventionellen Zugang ausgehend von Pulvergemengen aus Si_3N_4 und BN gibt es eine Reihe ungünstiger Faktoren: Insbesondere erhält man hochwertige, dichte Keramiken nur durch teure Fertigungsverfahren wie Heißpressen oder heißisostatisches Pressen.^[58] Bei Verwendung von einphasigem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ kann stattdessen auf druckloses Sintern unter N_2 zur Herstellung von $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Formkörpern zurückgegriffen werden: Wird ein Gemenge aus Si_3N_4 und einem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Pulver (im Gemenge formal 7 Gew.-% BN) mit einer spezifischen Oberfläche von $1\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ unter Zusatz von je 5 Gew.-% Al_2O_3 und Y_2O_3 als Sinterhilfsmittel vermahlen, kaltisostatisch verpreßt und drucklos bei 1900°C gesintert, erhält man keramische Formkörper, die gleiche oder bessere Festigkeitswerte aufweisen als die durch das aufwendigere Hochdrucksintern hergestellten (Biegefestigkeit ca. 1000 MPa, Vickers-Härte bis zu 14 GPa).^[59] Die nach dem Sintern gebildete Mikrostruktur ist sehr bemerkenswert. Sie weist Bereiche auf, in denen nanokristalline BN-Teilchen intragranular in einer Si_3N_4 -Matrix vorliegen (Abb. 14). Derartige Mikrostrukturen ähneln den von Niihara et al.^[58] beschriebenen Mikro-/Nanogefügen, die sich beim Sintern von Si_3N_4 mit nanokristallinem BN-Pulver bilden und außerordentlich gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

6.5. Keramische Beschichtungen und Infiltrationen

Bei der Herstellung von größeren Formkörpern aus polymeren Vorstufen ist das Auftreten makroskopischer Risse und Poren bislang unvermeidbar. Die damit verbundenen Schwierigkeiten lassen sich verringern, wenn auf Materialstärken im Submillimeterbereich übergegangen wird.

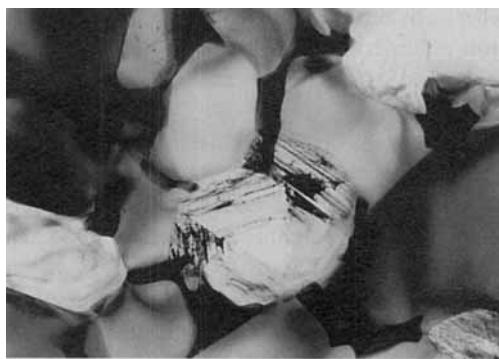


Abb. 14. Elektronenmikroskopische(EM-) Aufnahme eines $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Gefüges, hergestellt aus $\text{Si}_3\text{B}_2\text{N}_9$ und Si_3N_4 . Es liegen Si_3N_4 - und BN-Kristallite (Teilchengröße 400–500 nm) nebeneinander vor.

Bauteile aus Graphit, CFC oder Kohlenstofffasern werden anwendungstechnisch vielfältig genutzt. Die geringe Oxidationsbeständigkeit von Kohlenstoff bildet jedoch für viele Anwendungen eine Grenze. Um C-haltige Materialien oberhalb der Grenztemperatur von ca. 500 °C einsetzen zu können, werden derzeit vorzugsweise multifunktionale Schichten auf SiC-Basis aufgebracht. Diese sind jedoch für Langzeitanwendungen nicht geeignet, da kristallines SiC bei cyclischer Temperaturbelastung zur Rißbildung neigt und schon unterhalb 1200 °C eine zu geringe Oxidationsbeständigkeit aufweist. Mit Beschichtungen aus SiBN_3C sollte sich diese Beschränkung überwinden lassen. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiBN_3C und von Kohlefasern stimmen weitgehend überein, so daß bei Beschichtungen von CFC keine thermischen Spannungen zu erwarten sind. Erste Versuche hierzu sind vielversprechend (Abb. 15). Am Beispiel von kohlefaser verstärkten Verbundwerk-

Vapor Infiltration, CVI) trotz mehrerer erforderlicher Infiltrations- und Pyrolysecyclen kostengünstig, weist jedoch Defizite hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Bauteile auf. Die im infiltrierten Körper enthaltenen Risse und Poren führen zu einer Gesamtporosität von ca. 10%. Daher müssen die kohlefaser verstärkten Verbundkörper derzeit durch eine äußere Schutzschicht gegen Oxidation bei hohen Temperaturen geschützt werden. Für eine weitere Verbesserung des Langzeitoxidationsschutzes ist darüber hinaus ein innerer Oxidationsschutz sehr wünschenswert. Wenn jede einzelne Kohlefaser gegen Oxidation geschützt wird, sind die Folgen von Rissen z. B. in der äußeren Schutzschicht weniger gravierend. Für diesen inneren Oxidationsschutz ist Poly-borasilazan oder eine $\text{Si}/\text{B}/\text{N}/\text{C}$ -Keramik sehr gut geeignet. Die $\text{Si}/\text{B}/\text{N}/\text{C}$ -Schichten bilden eine rißfreie Schutzschicht und gewährleisten somit einen inhärenten Oxidationsschutz auch im Inneren des Verbundwerkstoffes. Erste Versuche hierzu ergaben, daß insbesondere über das niedrigviskose Borasilazan-Oligomer der innere Oxidationsschutz deutlich verbessert werden kann.

6.6. Keramische Fasern

Keramische SiBN_3C -Fasern lassen sich aus schmelzbarem *N*-Methylpolyborasilazan gewinnen. Dazu werden aus vorverdichteten Polymeren mit Schmelzpunkten zwischen 100 und 120 °C Grünfasern als Multifilamente (bis zu 200 Einzelfasern) erponnen, durch einen Curingsschritt nichtschmelzbar gemacht und kontinuierlich bei 1500 °C zu keramischer SiBN_3C -Faser pyrolysiert. Die so hergestellten Fasern weisen glatte Oberflächen und sehr konstante Durchmesser auf (Abb. 16 und 17); ihr Sauerstoffgehalt liegt unter 1 Gew.-%.

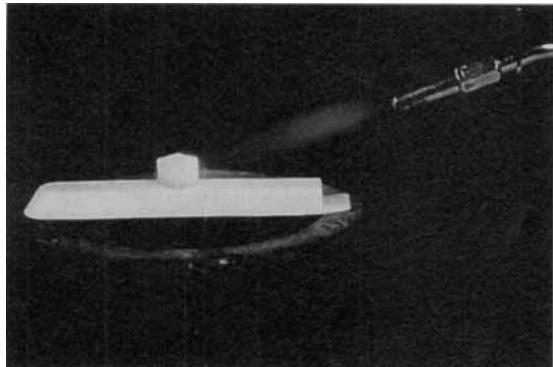


Abb. 15. SiBN_3C -beschichteter Graphitwürfel in einer Knallgasflamme.

stoffen aus C/C oder C/SiC (versehen mit $\text{Si}/\text{B}/\text{N}/\text{C}$ -Schutzschichten), deren Abbrandverhalten deutlich besser ist als das von Schutzschichten aus SiC oder SiNC, wurde das Potential von $\text{Si}/\text{B}/\text{N}/\text{C}$ -Beschichtungen für den Oxidationsschutz kürzlich bestätigt.^[60]

Eine wichtige Herstellungsmethode für kohlefaser verstärkte Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix ist die Polymerinfiltration mit präkeramischen Polymeren (Polysilazane, Polycarbosilane), die nach einem Pyrolyseschritt in refraktäre Materialien (SiC, SiNC) umgewandelt werden. Die Polymerinfiltration ist im Vergleich zu anderen Infiltrationsmethoden (Chemical



Abb. 16. Bündel aus SiBN_3C -Fasern (40% verkleinert).

Der amorphe Zustand bleibt bis mindestens 1800 °C erhalten und unterliegt bis zu dieser Temperatur keiner Veränderung in der Mikrostruktur. Dies führt zu einer Hochtemperaturkriechfestigkeit, die mindestens so gut ist wie die der derzeit kriechbeständigsten SiC-Faser (Hersteller: Carborundum). Auch die Oxidationsbeständigkeit, die im wichtigen Temperaturbereich von 1000–1500 °C deutlich größer ist als die der Nichtoxid-Standardkeramiken SiC und Si_3N_4 , bleibt erhalten. Eindrucksvoll wird dies durch den Vergleich der Bruchbilder einer SiBN_3C - und einer Hi-Nicalon-SiC-Faser deutlich, die 50 bzw. 15 h bei 1500 °C an Luft ausgelagert wurden (Abb. 13 und 18).

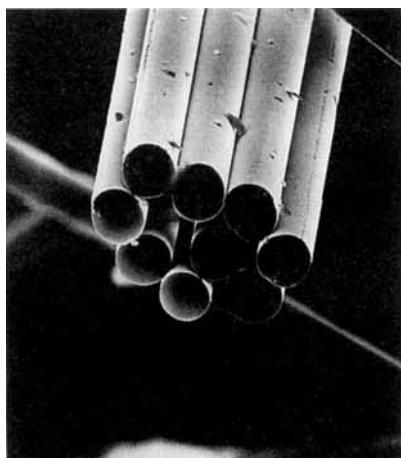


Abb. 17. REM-Aufnahme von SiBN₃C-Fasern; Spannung 25.0 kV, 20 µm.

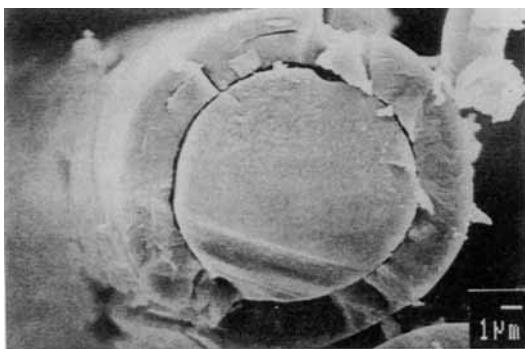


Abb. 18. REM-Aufnahme einer 15 h an Luft bei 1500 °C ausgelagerten Hi-Nicalon-Faser [61].

Während sich bei der SiC-Faser eine dicke, rissige, kristalline Schicht aus Cristobalit gebildet hat und die Festigkeit gegen Null geht, weist die SiBN₃C-Faser nur eine dünne, amorphe, glatte und rißfreie SiO₂-Schicht auf. Die Zugfestigkeit der oxidierten Faser ist innerhalb der Fehlergrenzen genauso groß wie die der nichtoxidierten. Der bedeutende Fortschritt gegenüber den bisher verfügbaren SiC-Fasern verschiedener Hersteller wird deutlich, wenn die beiden für den Hochtemperatureinsatz unter starker mechanischer Belastung wichtigsten Parameter (Kriechbeständigkeit und maximale Anwendungstemperatur an Luft) verglichen werden. Kürzlich hat eine Gruppe der wichtigsten potentiellen Anwender keramischer Fasern (europäische

Triebwerkshersteller) sehr ehrgeizige Zielvorgaben für die Fasern der 3. Generation publiziert. Diese werden nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand von der vorgestellten Faser erfüllt (Tabelle 5).

Derzeit erfüllen nur die aus dem molekularen Einkomponentenvorläufer TADB über die Polymerroute zugänglichen Si/B/N/C-Fasern die notwendigen Voraussetzungen für den technischen und wirtschaftlichen Durchbruch einer keramischen Faser der 3. Generation: Oxid-Fasern (z. B. α -Al₂O₃) weisen selbst in optimierter Form keine ausreichende Hochtemperaturbeständigkeit auf, für SiC-Fasern zeichnet sich eine maximale Einsatztemperatur von 1300 °C an Luft ab, und es sind noch keine Konzepte etwa für die Herstellung von einkristallinen Fasern mit gerichteter Mikrostruktur bekannt, wie sie für die Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften nötig wären. Allerdings bedarf die Herstellung von Faser-Matrix-Verbünden noch intensiver Entwicklungarbeit, und die Auswirkung von realen Brennkammeratmosphären (unter erhöhtem Druck), hoher Gasgeschwindigkeit sowie dynamisch wechselnden Belastungen auf das Material sind noch nicht bekannt.

7. Schlußbemerkung

Neben der herkömmlichen Pulverroute hat sich der Zugang zu keramischen Materialien über molekulare und polymere Vorstufen als eine gleichwertige und gleichberechtigte Alternative entwickelt. Für manche Anwendungsfelder (Fasern und Beschichtungen) ist sie die einzige Option. Hier wurden die wesentlichen Entwicklungen der letzten 20 Jahre dieses von nachhaltiger Dynamik geprägten Arbeitsgebietes beschrieben. Dabei wird deutlich, welche geradezu unüberschaubare Vielfalt an Möglichkeiten durch die zugrundeliegende Molekül- und Polymerchemie erschlossen wird. Trotz der immer noch relativ einfach zusammengesetzten Keramiken (binär, ternär, selten quaternär) und der drastischen thermischen Bedingungen der abschließenden Pyrolyse hat die Vorgeschichte des Materials in den molekularen und polymeren Stufen Auswirkungen auf die Eigenschaften und Strukturen der fertigen Keramik. Beispielsweise kann durch die Wahl der molekularen Vorläufer ein kristalliner oder amorpher (glasartiger) Zustand eingestellt werden. Von den drei bis zur Keramik zu durchlaufenden Stufen, Molekülsynthese, Polymerisation und Pyrolyse, profitiert die erste vom hohen Entwicklungsstand der Hauptgruppenmolekülchemie und ist am weitesten fortgeschritten. Die Vorgänge

Tabelle 5. Eigenschaften der besten zur Zeit in der Entwicklung befindlichen Fasern und die Zielvorgabe durch potentielle Anwender (europäische Triebwerkshersteller) [61, 62].

Eigenschaft	Zielvorgabe	SiBN(C) [a]	SiC [b]	SiC [c]	SiCTiO [d]
max. Einsatztemperatur an Luft [°C]	1500–2000	1500	1300	1200	1000
Zugfestigkeit bei RT [GPa]	3.0	3–4	3–4	3	ca. 3.2
Zugfestigkeit bei 1500 °C [GPa]	2.5	2.3	–	–	–
E-Modul bei RT [GPa]	300	200–350	420	300	200
E-Modul bei 1400 °C [GPa]	250	80–90 % des RT-Werts	–	–	–
Bruchdehnung [%]	1	0.7–1.5	0.6	1.0	1.5
Ausdehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]	3–5	3.5	4	3.3	4.5
Dichte [g cm^{-3}]	< 5	< 2	3.1	2.74	2.5
Durchmesser [μm]	10–150	8–14	10	14	12
Verwebbarkeit (Biegsamkeit)	gut	gut	mittel	gut	gut

[a] Bayer, Universität Bonn. [b] Dow Corning. [c] Hi-Nicalon, Nippon Carbon. [d] Tyranno Lox E, Ube Industries.

bei der Polymerisation und Pyrolyse sind in den meisten Fällen noch nicht einmal erfaßt, von einem Verständnis oder gar von gezielten Eingriffen kann keine Rede sein.

Bei den zahlreichen Parallelentwicklungen beginnt sich bei der Übertragung in die industrielle Praxis die Spreu vom Weizen zu trennen. Die hier vorgestellte, gezielt entwickelte, hochtemperaturstabile amorphe Si/B/N/C-Keramik gehört in nahezu jeder Beziehung zu den leistungsstärksten derzeit bekannten Konzeptionen, die ohne weiteres das Potential für einen technischen und ökonomischen Durchbruch aufweist:

- Der Einkomponentenvorläufer kann in wenigen, nahezu quantitativ ablaufenden Schritten aus großtechnisch zugänglichen Rohstoffen hergestellt werden. Bis zur beginnenden Pyrolyse sind alle Nebenprodukte im Prinzip wiederverwertbar.
- Die erforderliche Verfahrenstechnik ist anspruchsvoll, steht jedoch grundsätzlich zur Verfügung.
- Der Einkomponentenvorläufer kann vielfältig eingesetzt werden.
- Zusammensetzung und viskoelastische Eigenschaften des Polymers können in weiten Grenzen variiert werden, womit alle klassischen Polymertechnologien für die Weiterverarbeitung herangezogen werden können.
- SiBN_3C ist die oxidationsstabilste bekannte Nichtoxid-Keramik, ist unter inerten Bedingungen bis 1900°C thermisch belastbar und bleibt dabei amorph.
- Weitere günstige Eigenschaften von SiBN_3C sind die niedrige Dichte (1.8 g cm^{-3}), der kleine thermische Ausdehnungskoeffizient ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), die geringe Wärmeleitfähigkeit (0.4 W m K^{-1} bei 1500°C), die extrem hohe Thermoschockbeständigkeit, die große Härte (ähnlich der von Korund) und die hohe mechanische Belastbarkeit.

Einige andere Materialien erreichen hinsichtlich einzelner Eigenschaften bessere Leistungsdaten (SiC weist unter inerten Bedingungen eine deutlich höhere Zersetzungstemperatur auf, Oxide sind oxidationsbeständiger), in der aufgeführten Kombination ist jedoch SiBN_3C bislang einzigartig. Es scheint, als lägen Bor (unterdrückt die Kristallisation) und Kohlenstoff (erhöht die thermische Belastbarkeit) gerade im richtigen Verhältnis vor. Auch war die Entwicklung dieses Systems von glücklichen Umständen begleitet, denn die hohe Oxidationsstabilität und die Bildung der doppelten Deckschicht waren nicht vorhersehbar. An diesem System wird deutlich, daß auch die Polymerroute, die auf den ersten Blick teurer und aufwendiger zu sein scheint als die Pulverroute, ökonomisch wettbewerbsfähig sein kann, wenn effiziente Synthesen zu einem Material mit attraktiven Eigenschaften führen.

Die Tatsache, daß man von einem neuartigen Festkörper nur die Bruttozusammensetzung und einige makroskopische Eigenschaften kennt, wirkt auf einen Wissenschaftler der Gegenwart ernüchternd. Er ist es gewohnt, von einer neu hergestellten Verbindung auch sogleich die atomare Struktur zu kennen. Festkörper ohne Translationssymmetrie und kristalline Stoffe stehen gleichwertig nebeneinander; erstere verdienen es genauso, bezüglich ihrer Strukturen und Bindungsverhältnisse aufgeklärt zu werden, wie letztere. Hier liegt noch ein weites, wenn auch sicherlich schwieriges Betätigungsgebiet für die Grundlagenforschung.

Wir danken dem BMBF (Projekt-Nr. 40013), der Bayer AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung, den im Literaturverzeichnis bei den eigenen Arbeiten namentlich benannten Projektpartnern und Mitarbeitern für ihre engagierte Mitarbeit und insbesondere Dipl.-Chem. Hardy Jüngermann, Dipl.-Chem. Matthias Kroschel und Dipl.-Chem. Utz Müller für ihre Mitwirkung bei der Erstellung des Manuskriptes.

Eingegangen am 29. Juli 1996 [A 181]

- [1] a) *Vorgeschichte und frühe Hochkulturen* (Hrsg.: G. Mann, A. Heuß), Propyläen, Berlin, 1986, Bd. 1; b) G. W. Phelps, J. B. Wachtman in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A6 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Ramsaville, G. Schulz), 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1991, S. 1–41.
- [2] U. Hofmann, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 397–406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 341–350.
- [3] P. Fischer, *Chem. Ztg.* **1959**, *83*, 541–546.
- [4] F. Harders, S. Kienow, *Feuerfestkunde*, Springer, Berlin, 1960.
- [5] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1857**, *102*, 317–318.
- [6] W. H. Bolmain, *J. Prakt. Chem.* **1842**, *27*, 422–430; *ibid.* **1844**, *32*, 494–495.
- [7] J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* **1817**, *5*, 101–102.
- [8] P. Schützenberger, A. Colson, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1881**, *92*, 1508–1511; P. Schützenberger, *ibid.* **1892**, *114*, 1089–1093.
- [9] a) O. Ruff, *Die Chemie der hohen Temperaturen*, C. Bermejo, Madrid, 1935; b) O. Ruff, G. Lausche, *Z. Anorg. Chem.* **1916**, *97*, 73–112; O. Ruff, *ibid.* **1923**, *133*, 187–192; O. Ruff, J. Moczala, *ibid.* **1923**, *133*, 193–219; O. Ruff, W. Goebel, *ibid.* **1923**, *133*, 220–229; R. Schwarz, *Chem. Ind. (Berlin)* **1930**, *49*, 271–272.
- [10] E. Gugel, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **1963**, *40*, 533–543.
- [11] F. Aldinger, H. J. Kalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 381–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 371–381.
- [12] G. Petzow, W. A. Kaysser, *Mater. Sci. Monogr.* **1984**, *25*, 51–70.
- [13] H. R. Allcock, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 106–115.
- [14] H. Dislich, *Glastech. Ber.* **1971**, *44*, 1–8; *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 428–435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 363–370.
- [15] G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann (Bayer AG), DE 3892583, 1975 [*Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 126134]; H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606–1625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579–1597.
- [16] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* **1975**, 931–934.
- [17] D. Seyferth, G. H. Wiseman, *Ultrastruc. Process. Ceram. Glasses Compos. Proc. Int. Conf.* **1984**, 265–271; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1984**, *25*, 10–12.
- [18] G. Petzow, H. Schubert, M. J. Hoffmann, *Tagungsband Fertigungsmechanik Kolloquium*, Springer, Stuttgart, 1994, S. 228–258.
- [19] a) J. P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 166–173; b) K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2790–2801; c) T. Gasparis, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 357–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 326–327; H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2517–2530; G. Fritz, H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 39–47; G. Fritz, H. Burdt, *ibid.* **1962**, *314*, 35–52; G. Fritz, S. Lauble, M. Breining, A. G. Breitz, A. M. Galminas, E. Matern, H. Goessmann, *ibid.* **1994**, *620*, 127–135; U. Wannagat, *Organometallics* **1963**, *225*–278; U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt, M. Schulze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *381*, 288–311; U. Wannagat, E. Bogusch, *Monatsh. Chem.* **1971**, *102*, 1806–1816; U. Wannagat, T. Blumenthal, G. Eisele, A. König, R. Schächter, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1479–1485; U. Wannagat, B. Böttcher, P. Schmidt, G. Eisele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 149–159; A. Stock, K. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 740–759.
- [20] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'hommes, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, C13–C14.
- [21] U. Wannagat, A. Schervan, M. Jansen, H. P. Baldus, A. Eiling (Bayer AG), EP 0479050 A1, 1992 [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 93153].
- [22] H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 821–826; H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Key Eng. Mater.* **1994**, *89*, 75–80; O. Wagner, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1991; M. Jansen, H. P. Baldus, O. Wagner (Bayer AG), EP 0502399 A2, 1992 [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 256745].
- [23] J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 289–292; (Bayer AG), DE 4241288 A1, 1994 [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 15909].
- [24] J. Löffelholz, Dissertation, Universität Bonn, 1994; N. Perchenek, H. P. Baldus, J. Löffelholz, M. Jansen (Bayer AG), EP 0623643 A2, 1994 [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 315441].
- [25] S. R. Ricciello, M. S. Hsu, T. S. Chen, US-A 890577, 1987 [*Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 181494].
- [26] R. Riedel, A. Kienzle, G. Petzow, M. Brück, T. Vaahs (Hoechst AG); DE 4320782 A1, 1994 [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115982]; DE 4320783 A1, 1994

- [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115981]; DE 4320784 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115982]; DE 4320785 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115979]; DE 4320786 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115978]; DE 4320787 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 115977].
- [27] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 845–850.
- [28] O. Wagner, M. Jansen, H. P. Baldus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 366–70; O. Wagner, Dissertation, Universität Bonn, **1994**; H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen (Bayer AG), DE 4241287 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 15596].
- [29] T. Hirai, T. Goto, *Mater. Sci. Res.* **1986**, 165–177.
- [30] P. Chantrell, E. P. Popper in *Special Ceramics* (Hrsg.: E. P. Popper), Academic Press, New York, **1964**, S. 87–103.
- [31] In der Regel wird mit dem „keramischen Verlust“ der Massenverlust im letzten Schritt der Pyrolyse angegeben. Für einen aussagekräftigen Vergleich verschiedener Routen ist eigentlich die Aufstellung einer Gesamtmasenbilanz erforderlich.
- [32] M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443–1477; D. Seyferth, C. Strohmann, H. J. Tracy, J. L. Robinson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *249*, 3–14; K. J. Wynne, R. W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 297–334.
- [33] R. Pailler (ONERA, Paris), persönliche Mitteilung.
- [34] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 398–404.
- [35] M. Kroschel, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1995**; M. Jansen, M. Kroschel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [36] a) T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2203–2212; b) O. Funayama, H. Nakahara, A. Tezuka, T. Ishii, T. Isoda, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2238–2244; c) D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 2131–2133.
- [37] K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 547–556.
- [38] D. Seyferth, C. Strohmann, N. R. Dando, A. J. Perrotta, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2058–2066.
- [39] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1156–1162.
- [40] H. N. Han, D. A. Lindquist, J. S. Haggerty, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 705–711.
- [41] R. H. Lewis, G. E. Maciel, *J. Mater. Sci.* **1995**, *3*, 5020–5030; J. L. He, M. Scarlete, J. F. Harrod, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 3009–3017.
- [42] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 260–279; K. J. Wynne, R. W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 297–334.
- [43] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73–91.
- [44] O. Funayama, M. Arai, H. Aoki, Y. Tashiro, T. Katahata, K. Sato, T. Isoda, T. Suzuki, I. Kohshi (Tonen Corp.), EP 0404503 A1, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 191 120].
- [45] J. Hapke, G. Ziegler, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 380–384.
- [46] A. Kienzle, Dissertation, Universität Stuttgart, **1994**.
- [47] H. Jügermann, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1994**.
- [48] Z. Jiang, W. E. Rhine, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1080–1086.
- [49] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. Henner, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 380–383.
- [50] C. L. Czekaj, M. L. J. Hackney, W. J. Hurley, Jr., L. V. Interrante, G. A. Sigel, P. J. Shields, G. A. Slack, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 352–357.
- [51] Z. F. Zhang, Y. Mu, F. Babonneau, R. M. Laine, J. F. Harrod, J. A. Rahn in *Inorganic Organometallic Oligomers and Polymers* (Hrsg.: J. F. Harrod, R. M. Laine), Kluwer, London, **1991**, S. 127–146.
- [52] G. Röwer, *Präkeramische Polysilane/-carbosilane für SiC-Fasern*, Arbeitskreis Polymerkeramik des DGM/DKG, Gemeinschaftsausschuß „Hochleistungskeramik“, Erlangen, **1996**; R. Richter, G. Röwer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller, *Appl. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [53] B. J. Aylett, *Organomet. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 151–172.
- [54] B. E. Walker, R. W. Rice, P. F. Becher, B. A. Bender, W. S. Coblenz, *Ceram. Bull.* **1983**, *62*, 916–923; R. Riedel, J. Bill, G. Passing, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 551–552; J. Bill, R. Riedel, G. Passing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 83–90.
- [55] D. Seyferth, H. Plenio, W. S. J. Rees, K. Büchner, *Report TR-33*, Best. Nr. AD-A236 410, **1991**; *Gov. Rep. Announce Index (U. S.)*, **1992**, *91*(20) [Abstr. Nr. 154569].
- [56] O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, T. Isoda, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 717–723.
- [57] Die Massenbilanz wurde aufgestellt unter der Annahme quantitativer Ausbeuten bei allen Zwischenschritten (die tatsächlichen Ausbeuten liegen bei über 90 %) und vollständiger Rückgewinnung der wiederverwertbaren Nebenprodukte.
- [58] T. Hirai, K. Niihara, T. Goto, *J. Am. Ceram. Soc.* **1980**, *63*, 419–424.
- [59] G. Passing, persönliche Mitteilung.
- [60] D. Heimann, J. Bill, F. Aldinger, *Kongreß und Ausstellung für Werkstoffe und Anwendungen Stuttgart, Kurzfassungen Vorträge/Poster*, **1996**, S. 234.
- [61] G. Cholion, Dissertation, Universität Bordeaux I, **1995**.
- [62] J. A. DiCarlo, *Compos. Sci. Technol.* **1994**, *51*, 213–222; R. Naslain, J. Lamon, D. Doumeigts, vorgelesen auf der 6th European Conference on Composite Materials EACM, Bordeaux, **1993**.