

Übersichtsartikel • Review Article

Nichtoxidkeramik aus siliciumorganischen Polymeren

Eberhard Müller und Hans-Peter Martin

Freiberg, Technische Universität Bergakademie, Institut für Keramische Werkstoffe

Eingegangen am 30. Oktober 1996 bzw. 26. Februar 1997

Non-Oxide Ceramics from Silicon-Organic Polymers

Abstract. The aim of this paper is to complement the subject of the recent chemical review articles of *Auner* [1] and *Sartori & Habel* [2] by aspects of material sciences. After a short introduction demonstrating the general advantages of a polymer route for preparing non-oxide ceramics, in chapter 2 we consider the different objectives of this route in dependence on the dimensionality of the aimed materials (nanoscaled powder particles, fibres, coatings, sintered ceramics and composites). In chapter 3 a short review about the most important

polymers and ceramic systems, respectively, here considered is given. In chapter 4 the different steps of the transformation of silicon organic polymer to ceramic material (modifying of the polymers, curing, pyrolysis, formation of an inorganic amorphous network, crystallization) are illustrated, whereas examples of applications of such materials, especially our own results in the development of ceramic fibres are represented in chapter 5.

1 Einleitung

Mit der technischen Entwicklung der letzten Jahrzehnte stiegen die Anforderungen an die verschiedensten Eigenschaften der Werkstoffe ständig. Ebenso initiierten neue Werkstoffe wie beispielsweise Hochtemperatursupraleiter Technologieentwicklungen, die ohne solche Werkstoffe undenkbar gewesen wären. Einen besonders hohen Nachholbedarf in ihrer Entwicklung haben keramische Werkstoffe, deren vorhandenes Eigenschaftspotential im Vergleich zu den metallischen und polymerorganischen Materialien gegenwärtig noch ungenügend genutzt wird [3, 4]. Ursachen für diese Situation sind [5, 6]: aufwendige Herstellungstechnologien keramischer Hochleistungswerkstoffe, das Fehlen ausgereifter präziser Formgebungstechnologien für geometrisch anspruchsvolle Produkte, häufig inhomogene und nicht genau reproduzierbare Werkstoffzusammensetzungen und das ungünstige Versagensverhalten von Keramikbauteilen.

Demgegenüber stehen unbestreitbare Vorteile wie: die konkurrenzlos hohe thermische Belastbarkeit, die theoretisch erreichbaren Festigkeiten, extrem hohe E-Moduli, ausgezeichnete Kriechbeständigkeit selbst bei ho-

hen Temperaturen, sehr gute chemische Beständigkeit in aggressiven sauren und basischen Medien, eine Vielzahl stoffspezifischer funktionaler Eigenschaften hinsichtlich des elektrischen, magnetischen und optischen Verhaltens.

Ein vielversprechender Weg zur Überwindung der Schwierigkeiten beim Einsatz keramischer Werkstoffe ist der sogenannte Precursor-Weg [7, 8, 9]. Als Precursoren werden Vorläuferverbindungen bezeichnet, die in späteren thermischen Prozessen in Keramiken überführt werden können. Hierbei spielen polymere silicium- und elementorganische Verbindungen eine dominierende Rolle. Die Vorteile insbesondere von Polymeren wie Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane und Polysilazane lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen [9, 10]:

- kontrollierbarer Aufbau von Molekülstrukturen (Moleküldesign)
- gute Formgebungseigenschaften (Fasern, Schichten herstellbar)
- weitere stoffliche und/oder verarbeitungsorientierte Modifizierung möglich
- vergleichsweise geringe Prozeßtemperaturen für die Werkstoffsynthese.

Eine Reihe von die Precursorkeramik betreffenden Fragen ist zur Zeit noch unbeantwortet. Zum einen gibt es eine große Breite verschiedener polymerer silicium- und auch elementorganischer Verbindungen, deren Nutzbarkeit als keramisches Ausgangsmaterial noch nicht umfassend untersucht wurde. Zum anderen existieren erst in Ansätzen Kenntnisse über den Zusammenhang von molekülchemischer Struktur und keramischer Mikro- bzw. Nanostruktur der Werkstoffe [5, 7, 11–15]. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden für die Stoffsysteme Si–C [5, 16–23], Si–C–O [24–29], Si–N [16, 30–33], Si–C–N [34, 35, 36], Si–N–O [37] und Si–C–N–O [38, 39] publiziert. Weiterhin gibt es Untersuchungen zu zusätzlich Ti [40–47], Zr [41, 46], Al [46, 48, 49] oder B [41, 50–53] enthaltenden Verbindungen der o.g. Systeme.

Ziel dieses Übersichtsartikels ist es, anhand des Beispiels siliciumorganischer Polymere die besonderen Möglichkeiten zu demonstrieren, die die Polymerroute für die Herstellung keramischer Materialien eröffnet. Dabei konzentrieren wir uns bewußt auf werkstoffwissenschaftliche Aspekte, da die chemischen Grundlagen der zu betrachtenden Stoffklasse erst jüngst durch Übersichtsartikel von *Auner* [1] bzw. *Sartori* und *Habel* [2] ausführlich dargestellt wurden.

2. Ziele der Polymerroute

Die sogenannte Polymerroute wird zur Herstellung von keramischen Pulvern, Keramikfasern, keramischen Schichten, Matrixwerkstoffen für Keramik/Keramik-Verbundwerkstoffe und Preß- oder/und Sinterhilfsmittel für konventionelle Keramikpulver genutzt. Auf die speziellen Anforderungen und Zielsetzungen für die oben genannten Produkte soll im folgenden eingegangen werden.

Problematisch bei der Herstellung von kompakten großvolumigen Keramikwerkstoffen aus Polymerprecursoren ist die Umwandlungsphase vom Precursor zur Keramik, da i. a. gasförmige Komponenten aus dem Precursor freigesetzt werden. Damit sind Masseverluste, Erhöhung der Materialdichte, Bildung von Poren und Schwindungsprozesse verbunden [54, 55]. Je nach Zielprodukt ist ein solches Verhalten mehr oder weniger störend.

Für die Zielsetzungen an die verschiedenen Produkte ergeben sich somit unterschiedliche Anforderungen an die Precursoren.

2.1. Keramische Pulver (0-dimensionale Materialien)

Die Polymerroute bietet generell folgende Vorteile für eine Pulversynthese:

- niedrige Prozeßtemperaturen auch für schwierig zu erhaltende Materialien (SiC, Si₃N₄, B₄C, BN)
- hohe Reinheit und Homogenität der Produkte

- amorphe oder nanokristalline Feinstpartikel realisierbar.

Die Prozeßtemperatur ist wichtig, wenn eine maximale Temperatur nicht überschritten werden soll, um beispielsweise eine bestimmte Kristallmodifikation zu erhalten, die nur bei tieferen Temperaturen gebildet wird [33]. Hierzu kann die Synthese von β -Siliciumcarbid genannt werden [56]. Weiterhin ist eine tiefe Temperatur von Bedeutung, wenn nanokristalline bzw. nanoskalige Pulver hergestellt werden sollen, um eine hohe Sinteraktivität der Pulver zu erreichen [9, 57, 58].

Für verschiedene Anwendungen kann auch der Ausschluß von Verunreinigungen wichtig sein [59]. Der Einsatz von genau definierten und in der Zusammensetzung kontrollierbaren Polymerprecursoren gestattet die Herstellung von hochreinen Pulvern [9, 46]. Auch die Homogenität ist bis in den molekularen Bereich realisierbar. Perspektivisch wäre sogar eine gezielte Verteilung der Materialkomponenten in den Pulverteilchen vorstellbar [11, 60, 61]. Kern-Mantelstrukturen oder Schichtstrukturen im Nanometerbereich der Einzelkörner [62] sollten zu neuen Effekten in Keramikwerkstoffen führen, die nicht nur die Bruchzähigkeit verbessern, sondern auch für elektronische, optische und thermische Anwendungen interessant sein können.

Die bei Nutzung der Polymerroute auftretenden Masseverluste, Dichteänderungen und Schwindungsprozesse sind bei der Pulversynthese nicht die entscheidenden Kriterien für die Eignung eines Polymers als Precursor, da für das Einzelpulverteilchen während der Umwandlung in keiner der drei Raumrichtungen Restriktionen gegenüber einer Formänderung bestehen. Vorteilhaft ist in jedem Fall eine hohe keramische Ausbeute, um den Aufwand bei der Synthese niedrig zu halten. Die Ausbeuten können bis zu 90% betragen [31, 34, 63, 64], liegen aber bei den meisten Precursoren zwischen 50 und 80% [9, 21, 25, 43, 65, 66].

Die aus Precursoren gewonnenen Pulver zeichnen sich in der Regel durch sehr kleine Kristallite aus, die in Agglomeraten fest miteinander verbunden sind. Eine Sinterung solcher Pulver ist häufig mit Schwierigkeiten verbunden [66], und nicht immer gelingt eine vollständige Verdichtung des Materials. *Riedel* u. a. gelang die Herstellung von SiCN-Pulvern aus einem Polymethylsilazan und deren Sinterung zu Keramikkörpern [9]. Dieser Weg ist insbesondere interessant, wenn damit homogene Verteilungen von mehreren Komponenten bis in den Nanometerbereich gelingen. Eine Herstellung von Keramiken über Pulver aus Precursorpolymeren ist nur gewinnbringend, wenn nanokristalline Körper hergestellt werden sollen, die sich durch eine Fülle spezifischer Eigenschaften auszeichnen können [35, 62, 66]. Andernfalls ist die klassische keramische Pulverroute immer einfacher und kostengünstiger als ein Polymerweg.

Tab. 1 Zusammensetzung der Zielsetzungen von Precursor und Keramikeigenschaften

Produkt	Gewünschte Produkteigenschaft	Anforderung an Precursor
Pulver	⇒ nanokristallin	– niedrige Umwandlungstemperatur (Si-/Element-organisch → anorganisch)
	⇒ sinteraktiv	
	⇒ hochrein	
	⇒ homogene Verteilung verschiedener Komponenten	– definierte Zusammensetzung – latente Reaktivität
Fasern	⇒ temperaturstabiles Stoffsystem	– hohe keramische Ausbeute
	⇒ hohe Festigkeit	– Erspinnbarkeit aus der Schmelze oder Lösung
	⇒ hoher E-Modul	– Vernetzbarkeit, Modifizierbarkeit
	⇒ keine Reaktivität gegenüber Matrix	– hohe keramische Ausbeute
	⇒ geringe Dichte	– definierte Struktur und Zusammensetzung
Schichten	⇒ definierte Oberflächeneigenschaften	
	⇒ gute Haftung auf dem Substrat	– Schmelzbarkeit, Löslichkeit
	⇒ Reißfreiheit nach der Pyrolyse	– niedrige Pyrolysetemperatur
	⇒ stabiles Stoffsystem der Schicht	– einstellbare Reaktivität zum Substrat
	⇒ gute Oxidationsbeständigkeit	
	⇒ hohe Härte	
Kompaktkeramik	⇒ einstellbare elektrische, magnetische, optische Eigenschaften	
	⇒ definierte Rohdichte	– hohe keramische Ausbeute
	⇒ hohe Festigkeit	– strukturell und chemisch modifizierbar
	⇒ gute Bruchzähigkeit	– reaktiv zu Aktivfüller
	⇒ homogene Verteilung der Werkstoffkomponenten	– vernetzbar bis zur Unschmelzbarkeit
	⇒ gute thermische und korrosive Beständigkeit	– pulvertechnologisch oder plastisch verarbeitbar – moderate Gasentwicklung während der Pyrolyse
Binder, Sinterhilfsmittel	⇒ gute Verpreßbarkeit	– modifizierbar für keramische Pulversysteme
	⇒ hohe Dichte	– plastische Wirkung, Gleitwirkung
	⇒ hohe Sinterfähigkeit	– homogene Verteilbarkeit im Pulver
	⇒ vermindertes Kriechen bei hohen Temperaturen	– hohe keramische Ausbeute – Reaktivität, labile Stoffsysteme

2.2 Fasern (1-dimensionale Materialien)

Die Anforderungen an Precursoren für keramische Fasern beziehen sich hauptsächlich auf folgende Eigenschaften:

- geeignetes rheologisches Verhalten der Polymer-schmelzen
- Teilvernetzbarkeit der Polymere vor der Pyrolyse
- hohe keramische Ausbeute
- temperaturstabile und oxidationsbeständige keramische Produkte.

Die Polymerschmelze muß ein rheologisches Verhalten aufweisen, das eine Verspinnung ermöglicht [6, 67, 68].

Die so erhaltenen Polymerfasern müssen nachfolgend einem Vernetzungsschritt unterzogen werden, um sie vor der Keramisierung (Pyrolyse) unschmelzbar zu machen. Damit eine Vernetzung möglich ist, muß das Polymer eine latente Reaktivität bewahrt haben [6, 8, 68]. Das heißt, die Moleküle können über die Einbringung zusätzlicher Gruppen – O=, OH-, NH= oder NH₂- [29, 32,

69, 70] – durch die Erzeugung von Radikalen wie Si•, C• [23, 71–75] als Folge von Bestrahlung mit Elektronen, γ -Strahlung oder durch eingebaute Mehrfachbindungen (C=C, C≡C) [2, 19, 76, 77] miteinander vernetzen. Als Alternative zum Vernetzen wird ein Lösungs-spinnverfahren unschmelzbarer Precursoren in [63, 78, 79] beschrieben.

Eine anschließende Umwandlung vom Precursor zum keramischen Material erfolgt unter inerten Bedingungen (Argon, Stickstoff) und sollte i.a. möglichst hohe Ausbeuten liefern. Hierbei können aber auch geringere Ausbeuten toleriert werden [70], da die Fasern im Querschnitt nur kleine Dimensionen aufweisen und somit auch starke Schwindungen und Masseabgaben ohne nachhaltige Schädigungen ertragen.

Häufig enthalten aus Polymerprecursoren hergestellte Keramiken einen hohen Anteil an freiem Kohlenstoff [24, 80, 81]. Dieser verschlechtert die Oxidationsbeständigkeit der Fasern und begrenzt ihre Einsatztemperatur [27, 82–88]. Daraus ergibt sich die Forderung nach

Ausgangszusammensetzungen, die zu einer Stöchiometrie führen, die der Zusammensetzung der gewünschten Keramik möglichst nahe kommt (vgl. auch 3.2.3.).

2.3 Schichten (2-dimensionale Materialien)

Die Herstellung von Schichten kann für elektrische bzw. elektronische Anwendungen [59, 89], als Filtrationsschicht und als Schutz vor Oxidation/Korrosion [50, 58] oder für mechanische Beanspruchungen [90] von Bedeutung sein. Die Anforderungen an Design und Eigenschaften der Polymere sind weitgehend denen analog, die für die Faserbildung relevant sind. Wichtig ist hier vor allem eine gleichmäßige Bedeckung des Substrates, was eine niedrige Viskosität und gutes Benetzungsvermögen voraussetzt.

Für einen mechanischen oder oxidativen Schutz ist eine möglichst geschlossene und stabile Schicht erwünscht. Dieses wird durch eine hohe Ausbeute begünstigt. Eine Anwendung als Filter verlangt dagegen Poren definierter Größe, was über die keramische Ausbeute neben anderen Faktoren kontrolliert werden kann. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollten nicht zu stark differieren, damit auch nach der Keramisierung der aufgetragenen Precursorschicht eine rißfreie Keramikschicht erhalten bleibt.

Die Herstellung von Schichten auf Substraten ist bisher in vergleichsweise wenigen Fällen untersucht worden [9, 50, 59, 89, 90]. Insbesondere elektrische Anwendungen spielen bei diesen Arbeiten eine Rolle. Das Halbleiterverhalten von Siliciumcarbid (speziell bei hohen Temperaturen) macht es für derartige Werkstoffentwicklungen [89, 123] interessant. Die thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit und die Einstellung der spezifischen Leitfähigkeit über den Pyrolyseprozeß ist leicht möglich. Dabei ist ein sehr breites Gebiet des spezifischen elektrischen Widerstandes einstellbar [123].

2.4 Herstellung von 3-dimensionalen Keramikkörpern

Die Herstellung geometrisch ausgedehnter keramischer Bauteile aus Polymerprecursoren ist wegen der bereits genannten Probleme nur schwer realisierbar. Dennoch gibt es Beispiele, in denen gezeigt wurde, daß es prinzipiell möglich ist [9, 55, 57, 91–93]. Gemildert wird das Problem der Porenbildung, der Risse und der unvollständigen Verdichtung, wenn lediglich Infiltrationen von Faserrovings [4, 94–96] oder porösen Körpern [97] vorgenommen werden sollen. Allerdings werden auf diesem Weg nicht in jedem Fall dichte Keramikkörper, sondern gegebenenfalls auch poröse Materialien oder Preforms angestrebt [98, 99].

Die Herstellung von geometrisch ausgedehnten Keramikkörpern aus Polymerprecursoren erfordert hochvernetzte Strukturen, die eine sehr hohe keramische

Ausbeute gestatten und während der Pyrolyse nur leicht diffundierende Gase abgeben [57]. Diese Forderungen können nur wenige Precursoren, z.B. das Methylhydridopolysilazan [34], das Perhydropolysilazan [4], oder das Hydridopolycarbosilan [95] erfüllen. Die geeigneten Precursoren erlauben die Nutzung der plastischen Formgebung und damit die Herstellung komplizierter Werkstücke [9, 91, 100, 101].

Ein gangbarer Weg zur Beherrschung der Schwindungs- und Gasbildungsprobleme wurde von Greil und Mitarb. entwickelt [54, 55, 102]. In den Arbeiten werden aktive Füller genutzt, die die Pyrolysegase teilweise abfangen, selbst Carbide oder Nitride bilden und ihr Volumen damit vergrößern.

Werden die Polymere zur Infiltration genutzt, müssen sie flüssig oder schmelzbar sein und ein gutes Benetzungsverhalten gegenüber dem Fasermaterial oder dem porösen Körper zeigen. Auch in diesem Fall ist eine hohe keramische Ausbeute wünschenswert [4, 95, 103, 104, 105]. Eine Wiederholung von Infiltration und nachfolgender Pyrolyse ist meistens notwendig, um brauchbare Werkstoffe zu erhalten.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Formkörpern soll auch der Einsatz polymerer Precursoren als Binder für keramische Pulver und/oder als Sinterhilfsmittel erwähnt werden. Hier ist der Anteil der polymeren Precursoren am Gesamtwerkstoff gering, hat aber einen nicht zu unterschätzenden Effekt auf die Werkstoffeigenschaften [100, 106, 107]. Vorteilhaft ist insbesondere die Möglichkeit einer homogenen Verteilung des Polymers im Pulver mit Hilfe von Lösungsmitteln. Auch bleibt der keramische Rückstand der Precursoren in der Keramik erhalten und kann zusätzlich das Sinterverhalten verbessern [106]. Dadurch ist es möglich, den Binderanteil soweit zu erhöhen, daß eine plastische Formgebung möglich wird [101, 108].

3. Ausgewählte Stoffsysteme

3.1 Edukte

3.1.1 Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane, Polysiloxane

Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane und Polysiloxane sind die meistgenutzten Precursoren für nicht-oxidische keramische Werkstoffe [7, 8, 10]. Eine große Anzahl von Varianten solcher Verbindungen wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen synthetisiert und untersucht z.B. [12, 16, 21, 25, 32, 34, 36, 37, 40, 49, 51, 57, 59, 68, 77, 89, 95, 109–114]. Detaillierte Beschreibungen zu den Synthesen sind in den originalen Arbeiten gegeben. Umfassende Überblicke sind in [2, 6, 10, 68] gegeben. Tab. 2 zeigt einige Beispiele von synthetisierten Polymerprecursoren mit den dazugehörigen Literaturangaben.

Tab. 2 verschiedene Precursorvarianten zur Herstellung nichtoxidischer Keramikmaterialien

Polymer-Typ	Beispiel	Ref.
Polysilane -Si-Si-	Methylchloropolysilan, $((\text{CH}_3\text{Si})_{1,0}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_{5,7}\text{Cl}_{1,7}$	[16]
	$((\text{CH}_3\text{SiH})_x(\text{CH}_3\text{Si})_y)_n$	[21]
	Polymethylsilan, $(\text{CH}_3\text{SiH})_{0,67x}(\text{CH}_3\text{Si})_{0,33x}$	[79]
	Methylchloropolysilan, $((\text{CH}_3\text{Si})(\text{CH}_3)\text{Si})\text{Cl}$	[128]
Polycarbosilane -Si-CH ₂ -	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiH}_2((\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2)_n((\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}_2)_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}_3))$	[59]
Polysilazane -Si-NH-, (-Si-CH ₂ -)	$((\text{CH}_3)_2\text{Si}_2)_{0,6}((\text{CH}_3)_3\text{RSi}_2)_{0,4}((\text{CH}_3)_4\text{Si}_2)_{0,1}(\text{NH})_{1,5}(\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3)_{0,4}$	[16]
	Methylhydridopolysilazan, $((\text{CH}_3\text{SiH}(\text{NH}))_a(\text{CH}_3\text{SiN})_b)_n$	[34]
Polysiloxane -Si-O-	Polycarbosilazan, $-((\text{CH}_3)_2\text{Si})_{1-x}((\text{CH}_3)\text{SiH}-\text{NH}-(\text{CH}_3)\text{SiH})_x-$	[36]
Co-Polymere	Polysilsesquioxan, $\text{RSiO}_{1,5}$	[112]
Polymere mit Ti, B	Poly(methyl-co-styrol)carbosilan $((\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_x$	[109]
	Silylene-Acetylene, $(\text{RR}'\text{SiC}\equiv\text{C})_n$; (R, R' - Aryl, Alkyl)	[77]
	Poly(silylen)-diacetylen $(-\text{SiR}^1\text{R}^2)_m(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_n$; R ¹ , R ² - CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₆ H ₅	[41]
	Polytitanocarbosilan, $\text{SiC}_{2,96}\text{Ti}_{0,15}\text{H}_{7,07}\text{O}_{0,5}$	[40]
	Polyborosilazan, $\text{SiN}_{1,0}\text{B}_{0,35}\text{O}_{0,39}\text{H}_{4,1}$	[31]
	Polyborosilazane, $\text{Si}_2\text{B}_2(\text{NH})_2(\text{NHCH}_3)(\text{NCH}_3)_4$	[50]

3.1.2 Alkoxysilane

Diese Substanzklasse wird als Edukt für Sol-Gel-Prozesse vor allem zur Herstellung oxidischer Materialien angewandt, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Darüber werden Alkoxysilane gelegentlich auch zur Darstellung von nichtoxidischen Keramiken genutzt [26, 115]. Der Vorteil hier ist vor allem die relativ breite Palette an zugänglichen Verbindungen, die auch den Einbau weiterer Metalle in Precursor und Keramik gestatten. Nachteilig für die Darstellung nichtoxidischer Verbindungen sind allerdings die vorhandenen Metall-Sauerstoffbindungen, die während der Pyrolyse reduziert werden müssen.

3.2 Keramische Systeme

3.2.1 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid ist der gegenwärtig am meisten genutzte nichtoxidische keramische Werkstoff. Es zeichnet sich durch hohe Festigkeiten bei hohen Temperaturen aus. Auch die Oxidationsbeständigkeit an Luft ist bis etwa 1500 °C über einen langen Zeitraum gegeben. Gegenüber vielen Stoffen ist Siliciumcarbid beständig.

Es kommt in zwei Modifikationen, dem β -SiC (kubisch, 3C) und dem α -SiC, das in zahlreichen Polytypen auftritt (2H, 4H, 6H, 15R u.a.), vor.

Siliciumcarbid läßt sich aus den verschiedenen Polysilanen und Polycarbosilanen durch Pyrolyse unter inerten Bedingungen darstellen. Auch der Einsatz von Polysiloxanen zur Darstellung von Siliciumcarbid wird beschrieben [115].

Die Möglichkeit der Siliciumcarbidherstellung aus siliciumorganischen Polymeren ist seit längerem bekannt. Große Beachtung fand dieser Syntheseweg, nach-

dem Verbeck [28] und Yajima [29] über die Herstellung von Siliciumcarbidfasern berichteten. Das von Yajima genutzte Polymer ist ein Polycarbosilan, welches über die Metall-Kondensation von Dichlordimethylsilan und nachfolgende Kumada-Umlagerung erhalten wird [25]. Die heute kommerziell erhältlichen NICALON®-Fasern basieren auf diesem Verfahren.

Ein wichtiger Parameter für die Siliciumcarbidsynthese ist die keramische Ausbeute. Sie hängt von der Precursorstruktur und den Pyrolysebedingungen ab. Bei nicht optimierten Precursoren wurden Ausbeuten nach der Keramisierung von weniger als 5% beobachtet [10]. Hasegawa u.a. konnten mit verschiedenen Polycarbosilanen des Yajima-Typs keramische Ausbeuten zwischen 60 und 75% erreichen [25]. Hinsichtlich der Ausbeute optimierte Systeme erreichen Werte von mehr als 75% [5, 16, 21, 59, 79, 95, 103]. 85% keramische Ausbeute ergab sich z.B. aus einem von Seyferth u.a. synthetisierten Polysilan nach Zugabe eines Zr-haltigen Katalysators [21]. Ebenso konnten Corriu u.a. die keramische Ausbeute eines Polysilans durch Zugabe eines titanhaltigen Katalysators von ca. 30 auf fast 80% steigern [5].

Weiterhin ist die Stöchiometrie des erhaltenen SiC für eine Anwendung wichtig. Bei vielen Polycarbosilanen und Polysilanen findet man nach der Pyrolyse Kohlenstoff in Submikrobereichen [15, 18, 24, 78, 116–118]. Die Oxidationsbeständigkeit der so strukturierten Produkte ist dadurch vermindert [86, 87, 119–121].

3.2.2 Siliciumnitrid

Ebenso wie das Siliciumcarbid gehört Siliciumnitrid zu den weit verbreiteten nichtoxidischen Keramikmaterialien. Auch hier ist eine Herstellung von keramischen

Materialien nicht unproblematisch. Oxidische Sinterhilfsmittel sind in der Regel erforderlich, die die Hochtemperatureigenschaften verschlechtern.

Beim Siliciumnitrid existieren zwei Kristallmodifikationen, α - und β -Siliciumnitrid. α -Siliciumnitrid ist reaktiver und demzufolge leichter sinterbar als β -Siliciumnitrid. β -Siliciumnitrid zeichnet sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften aus, was aus der Nadelform der Kristallite resultiert.

Die Herstellung von Siliciumnitrid aus siliciumorganischen Polymeren gelingt durch Pyrolyse von Silazanen. Als Pyrolyseatmosphäre sollte Stickstoff oder Ammoniak gewählt werden. Dabei ist die Anwendung einer Ammoniakatmosphäre während der Pyrolyse hinsichtlich der keramischen Ausbeute und der Stoffreinheit vorteilhaft [33, 122]. Mit Hilfe von Ammoniak gelingt die Synthese von Siliciumnitrid auch aus Polysilanen [59].

3.2.3 Ternäre und quaternäre Systeme

War das von *Yajima* [29] genutzte Stoffsystem technologiebedingt unfreiwillig ternär [Si-C-O], so zeigten sich später deutliche Vorteile gerade solcher Stoffsysteme. Sie können einen oder mehrere der folgenden für die Werkstoffanwendung interessanten Effekte zeigen [26, 48, 50, 52, 57, 112, 123]: hohe Oxidationsbeständigkeit, veränderte chemische Reaktivität, verändertes Benetzungsverhalten, Änderung der thermischen Ausdehnung, Verringerung der Dichte, Hemmung der Kristallisation bis zu hohen Temperaturen.

Untersucht wurde eine Vielzahl solcher Systeme, wobei für Werkstoffentwicklungen folgende Kombinationen aussichtsreich erscheinen: Si-C-O [25, 29, 124], Si-N-O [14, 37], Si-N-C [61, 71, 123], Si-N-C-O [38, 39], Si-B-N-C [9, 50, 51, 57], Si-Ti-C [45].

Auch weitere Kombinationen mit Zr, W, Al oder Hf erscheinen aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht interessant [21, 41]. Als schwierig erweist sich häufig die Einbindung der verschiedenen Metalle. Dieses geschieht durch metallorganische Monomere, wobei entsprechende Edukte an Polysilane oder Polycarbosilane gebunden werden [31, 40, 42, 46, 47, 48, 50, 62, 114]. Ein anderer Weg wird von *Corriu* u.a. beschrieben, der Metalloxide reaktiven Polymeren zusetzt, so daß sich bei der Pyrolyse Mischcarbide bilden [41]. *Seyferth* u.a. [21] geben katalytisch wirksame Zr- bzw. Ti-Verbindungen zu Polysilanen, was die keramische Ausbeute erhöht und einen geringen Gehalt von ZrC bzw. TiC im Pyrolyseprodukt ergibt.

4. Vom Polymer zur Keramik

4.1. Anwendungsspezifische chemische Modifizierung

In diesem Abschnitt soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie Polymere an spezielle Anforderungen ei-

ner Anwendung angepaßt werden können. Hier liegt ein Schwerpunkt der in Freiberg durchgeführten Untersuchungen [58, 67, 68, 70, 125, 126].

Aus der Textilfaserherstellung ist bekannt, daß eine Verspinnung von Polymeren eine genaue Einstellung der Rheologie erfordert. Das rheologische Verhalten hängt insbesondere von der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung, der Molekülstruktur (Ketten, Ringe, räumliche Strukturen), dem Vernetzungsgrad, der Reaktivität der Moleküle und der Temperatur ab. Für die Verspinnung ist ein bestimmtes Verhältnis von Viskosität zu Elastizität notwendig, welches sich nur begrenzt vorhersagen läßt und mit der speziellen Struktur und den weiteren Eigenschaften des Polymers im Zusammenhang steht. In jedem Fall ist nichtnewtonsches Fließverhalten der Polymerschmelze bzw. Polymerlösung für eine Erspinnung erforderlich [6]. Zur Bestimmung des geeigneten Temperaturbereiches sind empirische Versuche üblich, die über Kapillarviskosimetrie oder Rotations- und Oszillationsversuche den viskosen und elastischen Anteil der Polymerschmelze oder der Polymerlösung ermitteln [127, 128, 129]. Alle aufgeführten Faktoren, außer der Temperatur, werden vom Polymer selbst bestimmt und fordern vom Syntheschemiker entsprechende Einstellungen [64, 77]. Von *Toreki* u.a. [78] wurde beschrieben, wie aus einem Polycarbosilan eine gewünschte Molekülfraktion zur Herstellung von Fasern über ein Lösungsspinnverfahren genutzt wird, die eine günstige Weiterverarbeitung gestattet. Neben den Molmassenverteilungen sind auch die chemischen Strukturen und Verknüpfungsstellen von Bedeutung, die zum einen durch die gewählten Syntheseparameter variierbar sind und zum anderen von den Reaktionssystemen bestimmt werden. Eine Steuerung ist insbesondere durch Copolymerisation mit Aromaten möglich [2, 77].

Probleme, die nach unseren Erfahrungen bei der Erspinnung auftreten und mit den o.g. Einflußfaktoren des Precursorzustandes in Zusammenhang stehen, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

4.2 Vernetzung (Härtung) der Polymere

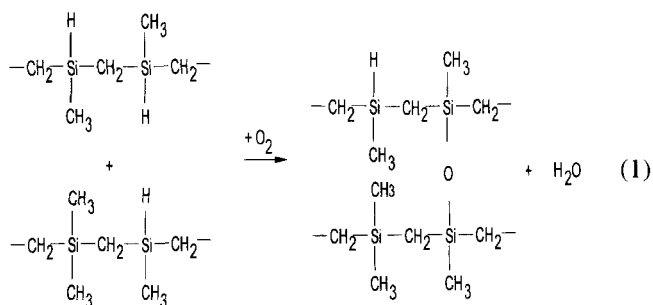
Sieht man von Lösungsspinnverfahren [63, 78] ab, erfordert die Weiterverarbeitung der Fasern in der Regel einen Vernetzungsschritt vor der Pyrolyse.

Der klassische *Yajima*-Weg nutzt die Reaktion von in den Polycarbosilanen vorhandenen Si-H Bindungen mit Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Ozon zum Aufbau von Si-O Brücken, die zu einem hochvernetzten unschmelzbaren Polymer führen [25]. Formelbild 1 zeigt das Prinzip der Vernetzung. Dieser Weg wird zur Herstellung der NICALON®-Fasern beschritten.

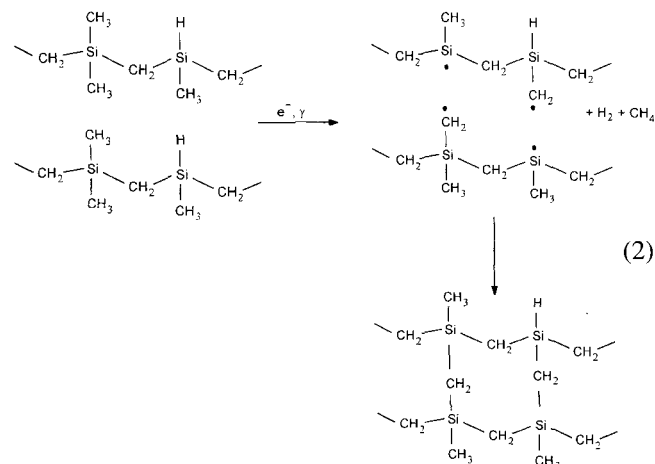
Eine Entwicklung der letzten Jahre nutzt statt Sauerstoff die Wirkung von Elektronenstrahlen auf das Polymer [23]. In [73, 74] wird beschrieben, wie sich als Folge

Tab. 3 Mögliche polymerbedingte Ursachen für Störungen beim Spinnprozeß

Problem	mögliche Ursachen
kein Ausfluß aus der Düse	<ul style="list-style-type: none"> – stark vernetztes Polymer, hochviskos – inhomogenes Polymer, breite Molmassenverteilung, nicht aufgeschmolzene Bereiche – ungünstige Molekülstrukturen, die ein Fließen verhindern – hohe Reaktivität, Vernetzen beim Aufschmelzen, Reaktionen mit dem Düsenmaterial
Auslaufen aus der Düse	<ul style="list-style-type: none"> – sehr schmale Molmassenverteilung, rapider Abfall der Viskosität bei einer Temperatur – geringe Vernetzung des Polymers
Tropfenbildung, keine Fasern	– zu geringer elastischer Anteil der Schmelze, Vernetzungsgrad und/oder Molmassenverteilung ungeeignet
starke Aufweitung der Fasern nach der Düse	– zu hoher elastischer Anteil der Schmelze, Vernetzungsgrad und/oder Molmassenverteilung ungeeignet

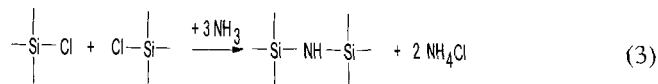


der Elektronenbestrahlung Si- und C- Radikale bilden, die zur Vernetzung des Polymers führen. Fehlen funktionelle reaktive Gruppen im Polycarbosilan, ist entweder die unerwünschte Oxidation der Fasern oder eine aufwendige rigorose Radikalbildung bestimmter Gruppen erforderlich.



Andere Entwicklungen zeigen, daß die Modifizierung des zur Fasererspinnung genutzten Polymers ebenfalls zu sauerstofffreien Keramikfasern führt, ohne aufwendige Vernetzungsschritte zu beanspruchen. So wird in [79] das Einbringen eines Vernetzers in das Polymer beschrieben, der nach der Verspinnung durch moderate

thermische Behandlung schnell zu einem unschmelzbaren Precursor führt. Ebenfalls erweist sich der Einbau von Mehrfachbindungen in den Keramikprecursor als für die Vernetzung hilfreich [2, 19, 65, 76, 77]. Auch lassen sich chlorhaltige Polysilane leicht durch chemische Einbindung von NH_x -Gruppen vernetzen [70]. Hierauf wird unter 5. noch detaillierter einzugehen sein.



4.3 Pyrolyse

Die Überführung der vernetzten und damit unschmelzbaren Fasern in die Keramik (Siliciumcarbid, Siliciumnitrid u.a.) erfolgt über eine Pyrolyse unter inerte oder reaktiver Atmosphäre.

Wichtige Parameter der Pyrolyse der Precursoren mit Einfluß auf Ausbeute und Produkteigenschaften sind die Pyrolysetemperatur und die Pyrolyseatmosphäre.

Die Beobachtungen des Pyrolysefortschritts erfolgt i.a. durch TG, DTA und gasanalytische Untersuchungen [25, 63, 124]. Prinzipiell zeigen Polysilane und Polycarbosilane drei Phasen bei der Masseabgabe während der Pyrolyse.

- Verdampfen niedermolekularer Bestandteile
- Abspaltung von funktionellen Gruppen
- Abspaltung von Wasserstoff aus Si-H und C-H Bindungen.

Die Phasen 2 und 3 führen zu einer Vernetzung des Precursors. Eigene Untersuchungen [58] mithilfe der IR-Spektroskopie demonstrieren diesen Prozeß anhand der Vernetzungsreaktionen Cl-haltiger Polysilan-/carbocarbosilanverbindungen. Dabei wurde die IR-Bande im Bereich zwischen 1000 und 1190 cm^{-1} , die für die Si-CH₂-Si wagging-Schwingungen des Polycarbosilans charakteristisch ist, in drei Teilbereiche entfaltet. Eine größere effektive Masse des untersuchten Moleküls sollte eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bewirken. Mit

Erhöhung der Pyrolysetemperatur konnte eine solche Verschiebung beobachtet werden, so daß die Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsprozesses verfolgt werden konnte.

Weiterhin konnte *Richter* [128] den Vernetzungsprozeß und die Umwandlung des Polysilans zum Polycarbosilan mithilfe von ^{29}Si CP/IRCP MAS-NMR-Untersuchungen beschreiben. Hier zeigte sich, daß insbesondere tertiäre Siliciumeinheiten eine bis zu hohen Temperaturen von 600 °C dominante Struktureinheit darstellen, die bereits bei relativ tiefen Temperaturen unter Reaktion der Si-Cl Bindungen vernetzen.

Neben niedermolekularen siliciumorganischen Spaltprodukten, deren Verdampfung durch das Pyrolysergime auf ein Minimum beschränkt werden muß, wurden in jedem Fall Methan und Wasserstoff im Pyrolysegas gefunden [81]. Zusätzlich können auch höhere Kohlenwasserstoffe auftreten oder, bei Vorhandensein von Chlor, Chlorwasserstoff [16, 58]. Werden Polymere mit stöchiometrischen Si/C-Verhältnis und stark vernetzter Si-C Struktur pyrolysiert, dominiert Wasserstoff als Pyrolysegas [5, 95]. Der größte Teil der Masseabgabe ist bei etwa 700 °C abgeschlossen [15, 25]. Geringe Wasserstoffanteile werden in den festen Pyrolyseprodukten auch noch nach 1190 °C Pyrolysetemperatur gefunden [15, 22]. Abb. 1 zeigt von uns während des Aufheizens von Polysilan aufgenommene Gaschromatogramme der Ofenatmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur.

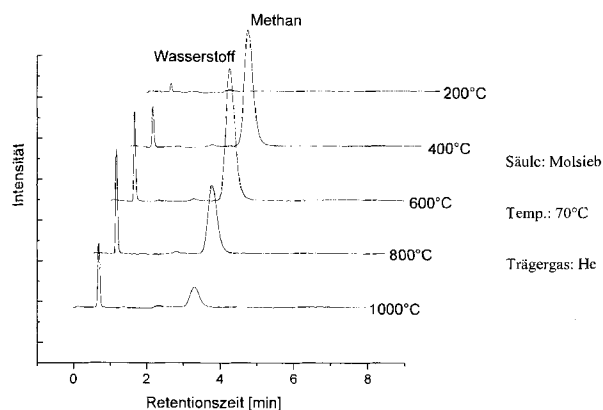


Abb. 1 Gaschromatogramme der Ofenatmosphäre während der Pyrolyse von Polysilan bei verschiedenen Temperaturen

Insbesondere im Falle von Fasern kann infolge der bereits durchgeführten Vernetzung der Polymerfasern die keramische Ausbeute gegenüber dem Ausgangspolymer erheblich gesteigert werden.

4.4 Amorphes anorganisches Netzwerk

Das unmittelbare Produkt einer vollständigen Pyrolyse stellt ein amorphes anorganisches Netzwerk dar, das im

allgemeinen durch Restgehalte an beispielsweise Wasserstoff oder überschüssigem Kohlenstoff in seiner amorphen Struktur stabilisiert wird. Insbesondere ein solcher Strukturzustand des Materials erweist sich für die Festigkeit der Fasern als günstig [81]. Es werden dadurch die festigkeitsmindernden Einflüsse von Korngrenzen und inneren Oberflächen ausgeschlossen. Dieses zeigte sich ganz deutlich an den von *Baldus* u.a. vorgestellten Ergebnissen zu Fasern aus einem Si-B-N-C Material [50, 51]. Dieses Material ist bis 1800 °C amorph und bewahrt seine Festigkeit bis mindestens 1600 °C. Auch *Mocaer* u.a. zeigten an Si-C-N-Fasern, daß eine Stabilisierung des amorphen Zustandes bei Temperaturen über 1190 °C infolge der ternären Zusammensetzung des Siliciumcarbonitrids zu beobachten ist [71]. *Bill* u.a. berichten von einer kristallisationshemmenden Wirkung von Bor in den Pyrolyseprodukten eines Polyborocarbosilans [57].

Ebenfalls zeigte sich an den Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen an den bekannten Fasern, wie Nicalon® und Tyranno®, daß der amorphe Zustand des keramisierten Fasermaterials günstige Eigenschaften hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit aufweist [20, 30, 42, 44, 82, 83, 84, 113]. Dieses wurde an aus chlorhaltigen Polysilanen hergestellten Material ebenfalls gefunden [58]. Die amorphe Matrix kann überstöchiometrische Anteile an Kohlenstoff einbinden und verhindert die Oxidation des Kohlenstoffs, der nach erfolgter Kristallisation in größeren Bereichen ungeschützt vorliegt.

4.5 Kristallisation

Kommt es ab Temperaturen von etwa 1000 °C zur Kristallisation, so sind die Kristallite der aus Polysilanen und Polycarbosilanen erhaltenen Siliciumcarbidmaterialien zunächst extrem klein [13] und in eine amorphe Si-C Matrix eingebettet [15, 118]. Die aus Röntgenpeakverbreiterungen gefundenen Sehnenlängen der Kristallite sind stark von der Pyrolysetemperatur abhängig. Die meisten untersuchten Systeme besitzen nach einer Pyrolyse bei 1100 °C Kristallite zwischen 1 und 2 nm. Diese Größen ändern sich bis 1400 °C nicht wesentlich. Bei 1500 °C setzt ein deutliches Kristallitwachstum ein. Die Kristallitgrößen betragen dann etwa 10 nm. Noch höhere Temperaturen führen zu einem Wachstum auf mehr als 50 nm [13, 39, 72, 81]. Insbesondere stöchiometrisches Siliciumcarbid neigt bei hohen Temperaturen zu Kristallitvergrößerungen [17]. Ein vorhandener Kohlenstoffüberschuß wirkt dagegen hemmend auf das Kristallitwachstum, genau wie Wasserstoff, Chlor oder Stickstoff aus dem Precursorpolymer [35, 61, 69, 123, 130].

Das Kristallisationsverhalten der Fasern hängt somit stark von den durch das Polymer vorgeprägten Struktu-

ren und Zusammensetzungen ab. Abb. 2 zeigt exemplarisch eigene Untersuchungen der Unterschiede in den Temperaturabhängigkeiten der Kristallitgrößenverteilung in SiC, das aus nicht vorvernetztem bzw. mit NH₃ vernetztem chlorhaltigen PCS pyrolysiert wurde.

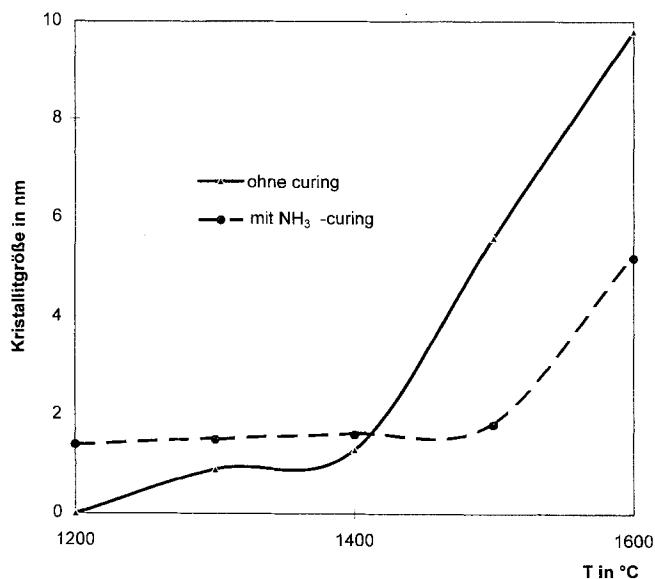


Abb. 2 Kristallitgrößen von pyrolysiertem Polysilan mit und ohne vorheriger Ammoniakbehandlung

5. Ausgewählte Anwendungsbeispiele polymerabgeleiteter Werkstoffe

5.1 Keramische Fasern

Die Anwendung von Polymerprecursoren als Rohstoff für Werkstoffsynthesen befindet sich gegenwärtig noch weitgehend in der Forschungs- und Entwicklungsphase. In den letzten Jahren wurden insbesondere verbesserte Siliciumcarbidfasern mit geringem Sauerstoffgehalt erhalten [8]. Für die Sauerstofffreiheit der Fasern ist der Vernetzungsprozeß entscheidend. Es lassen sich drei Vernetzungsprinzipien alternativ zur Sauerstoffvernetzung unterscheiden.

- Nutzung bereits vernetzter Polymere zur Verspinnung in einer Lösung [32, 78]
- energiereiche Bestrahlung des Polymers unter inerter Atmosphäre [23, 71, 72, 75]

- Nutzung reaktiver vernetzbarer Polymere [50, 67, 69, 77, 79].

Zusätzlich existiert der von Lipowitz u.a. vorgestellte Weg zur Gewinnung von sauerstofffreien Siliciumcarbidfasern [17, 130]. Hier werden die Polymerfasern mittels NO₂ vernetzt und mit BCl₃ modifiziert. Die Pyrolyse erfolgt bei so hohen Temperaturen, daß es zu einer Reduktion der Si–O Bindungen kommt und anschließend eine Verdichtung der Fasern mit Hilfe des Sinterhilfsmittels Bor erfolgt.

Kommerziell erhältlich sind die HiNicalon[®]-Fasern und deren Weiterentwicklung als S–Hi-Nicalon[®] Faser der Firma Nippon Carbon sowie eine Weiterentwicklung der Tyranno[®]-Fasern der Firma Ube, die als Lox-M Tyranno[®]-Fasern beschrieben werden [121]. Nachteilig für eine Anwendung sind die hohen Kosten solcher Fasern.

Der Weg der Nutzung reaktiver Polymere wurde ebenfalls von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. In [2, 19, 77] wird auf die Möglichkeit der Verspinnung von Polycarbosilanen mit Mehrfachbindungen hingewiesen. Solche Polymere lassen sich leicht mittels UV-Bestrahlung oder thermischer Behandlung vernetzen. Weiterhin ergeben sich Möglichkeiten zur Vernetzung mit reaktiven Gasen. Dieses beschreibt z.B. Hasegawa mit der Vernetzung des klassischen reaktionsträgen Yajima-Polymers mittels ungesättigter Kohlenwasserstoffe [76]. Ebenso ist das Si–B–N–C Polymer der Firma Bayer den reaktiven Polymeren zuzuordnen [50, 51].

Auch das chlorhaltige Polymer der Freiburger Arbeitsgruppe (Roewer und Mitarbeiter) zeichnet sich durch reaktive Si–Cl Bindungen aus, die eine leichte Vernetzung mittels Ammoniak zulassen [68, 126]. Abb. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit Ammoniak vernetzten und anschließend bei 1100 °C unter Argon pyrolysierten SiC-Fasern.

5.2 Faserverstärkte Verbundwerkstoffe

Anwendungen von Fasern als Komponenten von Verbundwerkstoffen stehen im Mittelpunkt vieler neuerer Arbeiten. Dabei wurden vor allem die kommerziell erhältlichen Nicalon[®]-Fasern und Tyranno[®]-Fasern genutzt [43, 62, 94, 96, 116]. Es liegen auch bereits verschiedene Arbeiten zu den jüngst entwickelten HiNicalon[®]-Fasern vor [120]. Neben Arbeiten, die sich auf für

Tab. 4 Kommerziell erhältliche nichtoxidische Fasern der neuen Generation

Eigenschaft	Hi-Nicalon [®] , [75]	S-Hi-Nicalon [®] , [75]	Lox-M-Tyranno [®] , [44, 113]
Zugfestigkeit (GPa)	2,8	2,6	3,0/3,4
E-Modul (GPa)	270	420	190
Dichte (g cm ⁻³)	2,74	3,10	2,37
C/Si	1,39	1,05	1,57
Sauerstoff (mol%)	0,5	0,2	6/12

Tab. 5 Zusammenfassung der Eigenschaften von Fasern aus Poly(methylchlorsilan) (Freiberger Entwicklung, Stand Oktober 1996)

Eigenschaft	Freiberg-Faser
Zugfestigkeit (GPa)	1,2–2,1
Dichte (g cm^{-3})	2,7
C/Si	1,1
Sauerstoff (mol%)	0,9

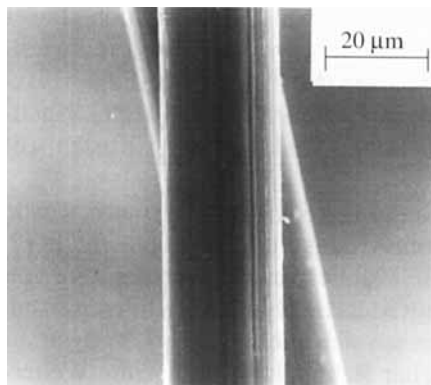


Abb. 3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von aus chlorhaltigen Polysilanen über Ammoniakvernetzung und anschließender Pyrolyse unter Argon hergestellten SiC-Fasern

die Kompositherstellung relevante Daten wie die Festigkeit, den E-Modul [12, 30, 42] und die Kriechfestigkeit bei verschiedenen Temperaturen [131] beziehen, existieren Untersuchungen zur chemischen und thermischen Beständigkeit [23, 38, 82–84, 88, 86, 114, 116, 120, 121].

Auch die Nutzung von Precursormaterialien zur Infiltration von faserverstärkten Kompositen ist umfangreich untersucht worden. Nachteilig ist, daß mehrere Tränkungszyklen notwendig sind, um eine ausreichende Verdichtung zu erzielen [4, 95, 96]. Eine vollständige Verdichtung läßt sich allein mit der Infiltration von Polymerschmelzen nicht erreichen. Deshalb werden auch kombinierte Verfahren von Tränkung und CVI (chemical vapour infiltration) angewandt [94].

Außer über einen Infiltrationsprozeß von Faserpreforms mit Precursorpolymeren können langfaserverstärkte Keramikmatrixkomposite mit Hilfe der Polymerroute auch über Faserimprägnierung und anschließende Wickel- oder Laminationsprozesse hergestellt werden. Dabei werden zur Verringerung der späteren Schwindungsprozesse dem gelösten oder geschmolzenen Polymer feine Pulver des zu erzeugenden keramischen Matrixmaterials als passive Füllstoffe zugesetzt. Derartige Faser-Prepregs werden i.a. in einem Autoklaven (200–300 °C, 1–2 MPa) vernetzt, bevor das Ma-

trixpolymer bei 1100–1400 °C drucklos zur Keramik pyrolysiert wird [132, 133].

Während unter den Matrixmaterialien für SiC-faserverstärkte Komposite unter den bisher zitierten Arbeiten SiC dominierte (s. auch [94, 96]), kommen auch oxidische Keramiken wie Al_2O_3 [43] zum Einsatz. Darüber hinaus spielen heute ebenso Gläser und glaskeramische Systeme eine große Rolle.

Daß auch Metalle als Matrixmaterialien für SiC-faserverstärkte Komposite sehr bedeutungsvoll sind, soll hier nur am Rande erwähnt werden, da hierfür i.a. nicht die diskutierten polymerabgeleiteten Fasern zum Einsatz kommen.

Mit Hilfe der Fasern lassen sich bei keramischen Matrixen die Bruchtoleranz (K_{Ic}) und Festigkeit deutlich verbessern, wenn es gelingt, die Faser/Matrix-Grenzfläche entsprechend zu optimieren. Unter dieser Bedingung sind heute für SiC-langfaserverstärkte Gläser (Duran[®]) und Keramiken (SiC) K_{Ic} -Werte von 25...30 $\text{MPa m}^{1/2}$ erreichbar.

6. Abschließende Betrachtungen

Keramische Precursoren auf der Basis siliciumorganischer Polymere sind ein Schlüssel zur Entwicklung moderner keramischer Werkstoffe. Entscheidend für ihre Qualität als Werkstoffvorstufe ist ihre Struktur und daraus folgende Eigenschaften wie Schmelzbarkeit bzw. Löslichkeit, wie rheologisches und Benetzungsverhalten sowie Vernetzbarkeit. Gegenwärtig sind die Zusammenhänge zwischen Precursorstruktur und Werkstoffeigenschaften noch nicht hinreichend geklärt. Eine Optimierung der Precursoren ist eine Aufgabe für die Zukunft.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor G. Roewer und seinen Mitarbeitern, allen voran Herrn Dr. R. Richter, am Institut für Anorganische Chemie dieser Hochschule, die für die diesen Ergebnissen zugrundeliegenden gemeinsamen Projekte den entscheidenden chemischen Teil bearbeitet haben. Für diese stets kollegiale Zusammenarbeit sei an dieser Stelle nachdrücklich gedankt.

Literatur

- [1] N. Auner, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 79
- [2] P. Sartori, W. Habel, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 197
- [3] F. Aldinger, H.-J. Kalz, Angew. Chem. **99** (1988) 381
- [4] H. Morozumi, K. Sato, A. Tezuka, H. Kaya, T. Isoda, in: Proc. VIII CIMTEC, Florenz 28.6.–4.7.1994, Adv. Sci. Tech. Vol. 7: Structural fiber composites, (ed. P. Vincentini), Techna 1995, 403
- [5] R. J. P. Corriu, M. Enders, S. Huille, L. Lutsen, J. E. Moreau, in: Applications of Organometallic Chemistry

- in the Preparation and Processing of Advanced Materials, 185 (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers (1995)
- [6] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mat.* **5** (1993) 260
- [7] F. Babonneau, in: Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials, 103 (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers (1995)
- [8] R. M. Laine, Z.-F. Zhang, K.W. Chew, M. Kamnisto, C. Scotto, in: *Ceram. Trans.* **51**, (1995) *Ceramic Proc. Sci. and Tech.* (eds. H. Hausner, G. L. Messing, Shin-ichi-Hirano) publ. Am. Ceram. Soc. 179
- [9] R. Riedel, A. Kienzle, M. Frieß, in: Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers 1995, p. 155
- [10] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1443
- [11] J. Bill, A. Jalowieki, F. Aldinger, in: Proc. Werkstoffwoche 1996 (Stuttgart), Symp. 7, im Druck
- [12] M. Birot, J.-P. Pillot, in: Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials, 141 (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers 1995
- [13] C. Laffon, A. M. Flank, P. Lagarde, E. Bouillon, *Physica B* **158** (1989) 229
- [14] J. Mayer, D. V. Szabó, M. Rühle, M. Seher, R. Riedel, *J. Europ. Ceram. Soc.* **15** (1995) 717
- [15] G. D. Soraru, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, *J. Non-Crystalline Solids* **106** (1988) 256
- [16] R. H. Baney, J. H. Gaul, Jr., T. K. Hilty, in: *Mat. Sci. Res.* **17** Emergent process methods for high-technology ceramics, plenum press, New York, London 1984 253
- [17] J. Lipowitz, J. A. Rabe, G. A. Zank, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **12** (1991) 1819
- [18] H.-P. Martin, G. Irmer, G. Schuster, E. Müller, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349** (1994) 160
- [19] A. Oelschläger, Diss., Univ. GH Duisburg, 1996
- [20] M. D. Sacks, A. A. Morrone, G. W. Scheiffele, M. Saleem, in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Proc 19th An. Conf. Comp. Adv. Ceram. Mat and Struct., Jan. 8-12, (1995), ed. G.N. Preudt, publ. by Am. Ceram. Soc., p. 25
- [21] D. Seyferth, T. G. Wood, H. J. Tracy, J. L. Robison, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1300
- [22] G. D. Soraru, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 3886
- [23] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Seguchi, K. Okamura, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **12** (1991) 1007
- [24] E. Bouillon, D. Mocaer, J. F. Villeneuve, R. Pailler, R. Naslain, M. Mothioux, A. Oberlin, C. Guimon, G. Pfister, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 1517
- [25] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mat. Sci.* **18** (1983) 3633
- [26] V. Raman, O. P. Bahl, N. K. Jha, *J. Mat. Sci. Lett.* **12** (1993) 1188
- [27] T. Shimoo, K. Ohata, M. Narisawa, K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **102** (1994) 952
- [28] W. Verbeck, D Pat.2218960 (Bayer AG), US Pat. 3853567 (1973); *Chem. Abstr.* **80** (1974) 98019
- [29] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* **9** (1975) 931
- [30] R. Bodet, N. Jia, R. E. Tressler, *J. Europ. Ceram. Soc.* **16** (1996) 653
- [31] O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, T. Isoda, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 717
- [32] T. Isoda, in: The Third International Conference on Composite Interfaces (ICCI III): Controlled Interphase Structures (ed. H. Ishida, New York (1990), Elsevier Sci. Publ., p. 255
- [33] M. Seher, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *J. Cryst. Growth* **137** (1994) 452
- [34] N. R. Dando, A. J. Perrotta, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1624
- [35] M. Friess, J. Bill, F. Aldinger, D.V. Szabó, R. Riedel, *Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 95
- [36] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslein, C. Richard, J. P. Pillot, J. Dunogues, C. Gerardin, F. Taulelle, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 2615
- [37] G.-E. Yu, J. Parrick, M. Edirisinghe, D. Finch, B. Ralph, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 4250
- [38] O. Delverdier, M. Monthioux, D. Mocaer, R. Pailler, *J. Europ. Ceram. Soc.* **14** (1994) 313
- [39] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslein, C. Richard, J. P. Pillot, J. Dunogues, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 2632
- [40] F. Babonneau, G. D. Soraru, J. D. Mackenzie, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 3664
- [41] R. J. P. Corriu, Ph. Gerbier, Ch. Guerin, B. Henner, *Angew. Chem.* **104** (1992) 1228
- [42] Y. Hasegawa, C.-X. Feng, Y.-C. Song, Z.-L. Tan, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 3657
- [43] F. E. Heredia, A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 2790
- [44] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 553
- [45] T. Shimoo, M. Takemura, M. Narisawa, K. Okamura, Y. Kurachi, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 389
- [46] G. D. Soraru, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **180** (1990) Better Ceramics through Chemistry 4, 815
- [47] S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, Y. Hasegawa, *J. Mat. Sci.* **16** (1981) 1349
- [48] F. Babonneau, G. D. Soraru, K. J. Thorne, J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1725
- [49] G. D. Soraru, A. Ravagni, R. Camprostrini, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2220
- [50] H.-P. Baldus, M. Jansen, J. Löffelholz, *Key Eng. Mat.* **75** (1994) 89
- [51] H.-P. Baldus, G. Passing, D. Sporn, A. Thierauf, in: *Ceram. Trans.* **58** (1995) ed. A. G. Evans, R. Naslain, publ. Amer. Ceram. Soc. 75
- [52] R. Riedel, A. Kienzle, V. Szabó, J. Mayer, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 3931
- [53] D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2131
- [54] P. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** [4] (1995) 835
- [55] M. Seibold, P. Greil, in: Advanced Materials Processing, Vol. 1 (eds. H. E. Exner, V. Schumacher) DGM Verlag 1990, 641
- [56] W. H. Atwell, D.M. Bartos, P. J. Harder, J. Lipowitz, C. K. Saha, US-Pat. 5 436 207 (1995)
- [57] J. Bill, M. Friess, F. Aldinger, R. Riedel, in: Procee-

- dings of the Materials Research Society, Spring Meeting, 1994, San Francisco, CA, Symposium "Better Ceramics through Chemistry"
- [58] H.-P. Martin, Diss. 1994, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Technische Wissenschaften
- [59] M. Scarlete, J. He, J. F. Harrod, I. S. Butler, in: Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers 1995, 125
- [60] A. Greiner, J. Bill, R. Riedel, in: Proceedings of the Materials Research Society, Spring Meeting, 1994, San Francisco, CA, Symposium "Better Ceramics through Chemistry VI", 611
- [61] A. Kienzle, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *Nanostruc. Mat.* **4** (1995) 1-4, 349
- [62] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, *Composites Part A* **27A** (1996) 717
- [63] O. Funayama, H. Nakahara, A. Tezuka, T. Ishii, T. Iso-da, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 2238
- [64] M. Narisawa, S. Kitano, K. Okamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 3405
- [65] F. I. Hurrwitz, T. A. Kacik, X.-Y. Bu, J. Masnovi, P. J. Heimann, K. Beyene, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 3130
- [66] H. Kodama, T. Miyoshi, *Adv. Ceram. Mat.* **3** (1988) 177
- [67] R. Richter, G. Roewer, E. Brendler, H. Krämer, H.-P. Martin, E. Müller, in: Proc. VIII CIMTEC, Florenz 28.6.-4.7. 1994, *Adv. Sci. Tech. Vol. 7: Structural fiber composites*, ed. P. Vincintini, Techna 1995, 45
- [68] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H.-P. Martin, E. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **11** (1997) 71-106
- [69] H.-P. Martin, E. Brendler, E. Müller, R. Richter, G. Roewer, in: Proc. VIII CIMTEC, Florenz 28.6.-4.7. 1994, *Adv. Sci. Tech. Vol. 7: Structural fiber composites* (ed. P. Vincintini) Techna 1995, 53
- [70] H.-P. Martin, R. Richter, E. Müller, E. Brendler, G. Roewer, in: Proc. ICCM-10, 14.-18. Aug. 1995 Whistler, Vol. 6: Microstructure, Degradation and Design, eds. A. Poursartip, K. Street, Woodhead Publishing 1995, 307
- [71] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain, C. Richard, J. P. Pilot, J. Dunogues, C. Darnez, M. Chambon, M. Lahaye, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 3049
- [72] M. Takeda, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.* (1994), Proc. 18th Ann. Conf. Comp. adv. Ceram. Mat., ed. K. V. Logan, 133
- [73] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1013
- [74] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1849
- [75] M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, Y. Imai, H. Ichikawa, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Proc 19th Ann. Conf. Comp. Adv. Ceram. Mat and Struct., Jan. 8-12, (1995), ed. G. N. Preudt, publ. by Am. Ceram. Soc., 37
- [76] Y. Hasegawa, *Comp. Sci. Tech.* **51** (1994) 161
- [77] K. M. Meyer, M. Akinc, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **12** (1991) 1019
- [78] W. Toreki, G. J. Choi, Ch. D. Batich, M. D. Sacks, M. Saleem, *Ceram. Eng. & Sci. Proc.* (1994), Proc. 18th Ann. Conf. Comp. adv. Ceram. Mat., ed. K. V. Logan, 198
- [79] Z.-F. Zhang, C. S. Scotto, R. M. Laine, in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* (1994), 18th Ann. Conf. Comp. Adv. Mat., ed. K.V. Logan, 152
- [80] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler. R. Naslain, F. Cruege, J. C. Sarthou, A. Depuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux. A. Oberlin, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 1333
- [81] Y. Hasegawa, *J. Mat. Sci.* **24** (1989) 1177
- [82] R. Bodet, N. Jia, R. E. Tressler, *J. Europ. Ceram. Soc.* **15** (1995) 997
- [83] Y. G. Gogotsi, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1439
- [84] P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin, *Brit. Ceram Trans.* **94** (1995) 177
- [85] P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin, *Brit. Ceram Trans.* **94** (1995) 185
- [86] Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 4237
- [87] T. Shimoo, H. Chen. K. Okamura, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 456
- [88] T. Shimoo, M. Takemura, K. Okamura, Y. Kurachi, M. Kajiwara, *J. Ceram Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 472
- [89] K. Thorne, S. J. Ting, C. J. Chu, J. D. Mackenzie, T. D. Getman, M. F. Hawthorne, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 4406
- [90] J. C. Pivin, P. Colombo, M. Tonidandel, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1967
- [91] P. Greil, M. Seibold, in: *Ceramic Transactions, 19, Advanced Composite Materials* (ed. M. D. Sacks) Amer. Ceram. Soc. Westerville, OH, (1991), p. 43
- [92] K. Jakubenas, H. L. Marcus, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 2263
- [93] J. Seitz, J. Bill, *J. Mat. Sci. Let.* **15** (1996) 391
- [94] M. F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, J. P. Disson, *J. Europ. Ceram Soc.* **15** (1995) 185
- [95] L. V. Interrante, S. W. Whitmarsh, W. Sherwood, H.-J. Wu, R. Lewis, G. Marciel, in: *Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials*, 173 (eds. J. F. Harrod, E. M. Laine) Kluwer Academic Publishers 1995
- [96] T. Tanaka, N. Tamari, I. Kendoh, M. Iwasa, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 2
- [97] K. S. Mazdiyasi, R. West, L. D. David, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 504
- [98] T. J. Fitzgerald, C. J. Michaud. A. Mortensen, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 1037
- [99] K. Langguth, *Ceram. Int.* **21** (1995) 237
- [100] H. Freimuth, V. Hessel, H. Kölle, M. Lacher, W. Ehrfeld, T. Vaahs, M. Brück, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1457
- [101] J. Semen, J. G. Loop, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **12** (1991) 1967
- [102] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 207
- [103] J. Lücke, M. Keuthen, G. Ziegler, in: *Ceram. Trans.* **51** (1995) (eds. H. Hausner, G. L. Messing, S.-ichi Hirano) publ. Am. Ceram. Soc., 205
- [104] K. Sato, H. Morozumi, A. Tezuka, O. Funayama, T.

- Isoda, in: *Ceram. Trans.* **58** (1995) (eds. A.G. Evans, R. Naslain) publ. Amer. Ceram. Soc., 199
- [105] D. Suttor, T. Erny, P. Greil, in: *Ceram. Trans.* **51** (1995) (eds. H. Hausner, G.L. Messing, S.-ichi Hirano) publ. Am. Ceram. Soc., 211
- [106] A. M. Hurtado, Z. Alkan, *Ceramics Int.* **19** (1993) 327
- [107] K. Oshima, M. Iwata, K. Sato, T. Suzuki, T. Isoda, *Proc. 2nd Jap. Int. SAMPE Symp.* (1991), 836
- [108] T. Zhang, J. R. Evans, J. Woodthorpe, *J. Europ. Ceram. Soc.* **15** (1995) 729
- [109] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemikerzeitung* **114** (1990) 309
- [110] G. Fritz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1150
- [111] W. Habel, Ch. Nover, P. Sartori, *Chemiker-Zeitung* **114** (1990) 305
- [112] F. I. Hurrwitz, P. Heimann, S. C. Farmer, D. M. Hembre, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 6622
- [113] M. Shibuya, T. Yamamura, *J. Mat. Sci.* **31** (1996) 3231
- [114] Y.-C. Song, C.-X. Feng, Y.-L. Liu, Y. Lu, Z.-L. Tan, *J. Mat. Sci. Let.* **11**(1992) 899
- [115] V. Raman, O. P. Bahl, U. Dhawan, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 2686
- [116] K. Matsusunaga, T. Ishikawa, S. Kajii, T. Hogami, Y. Kohtoku, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 292
- [117] Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 4243
- [118] Y. Xu, A. Zangvil, J. Lipowitz, J. A. Rabe, G. A. Zank, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 3034
- [119] T. Shimoo, T. Hayatsu, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Seguchi, K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **102** (1994) 1144
- [120] T. Shimoo, T. Hayatsu, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Seguchi, K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.* **103** (1995) 618
- [121] C. Vahlas, M. Monthieux, *J. Europ. Ceram. Soc.* **15** (1995) 445
- [122] O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 4883
- [123] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslein, C. Richard, J. P. Pilot, J. Dunogues, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 2639
- [124] R. Campostrini, G. D'Andrea, G. Carturan, R. Ceccato, G. D. Soraru, *J. Mat. Chem.* **6** (1996) 585
- [125] H.-P. Martin, R. Richter, E. Müller, E. Brendler, G. Roewer, in: *Proc. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde* (Hsg. G. Ziegler), DGM Verlag 1996, 351
- [126] R. Richter, F. Babonneau, H.-P. Martin, G. Roewer, E. Müller: *Annu. Conf. Am. Ceram. Soc.* 30.04.-04.05. 1995 Cincinnati (USA, Ohio)
- [127] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mat. Sci.* **21** (1986) 321
- [128] R. Richter, *Diss, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik* (1995)
- [129] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, in: *Mat. Sci. Res. Vol. 17 Emergent process methods for high-technology ceramics*, plenum press, New York, London, 1984, p. 263
- [130] J. Lipowitz, T. Bernard, D. Bujalski, J. Rabe, G. Zank, A. Zangvil, Y. Xu, *Comp. Sci. Tech.* **51** (1994) 156
- [131] J. A. DiCarlo, H. M. Yun, G. N. Morscher, J. C. Goldsby, in: *Ceram. Trans.* **58** (1995) (eds. A. G. Evans, R. Naslain) publ. Am. Ceram. Soc. 343
- [132] T. Haug, *BMFT-Symp. Materialforschung, Würzburg* 1994, 101
- [133] A. Mühlratzer, in *Proc. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, (Hsg.: G. Ziegler) DGM-Verlag 1996, p. 385

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. E. Müller
Technische Universität
Bergakademie Freiberg
Institut für Keramische Werkstoffe
Gustav-Zeuner-Str. 3
D-09596 Freiberg/Sa.