(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 603 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 32 B 18/00
C 04 B 35/52
C 04 B 35/58
C 04 B 35/64

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 32 B / 343 948 0	(22)	11.09.90	(44)	16.01.92
(31)	89/12389	(32)	21.09.89	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Broursand, Daniel; Chane-Ching, Jean-Ives, FR
(73) Rhone-Poulenc Chimie, 25 quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, FR
(74) Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt, Räderscheidtstraße 1, W - 5000 Köln 41, DE

(54) Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4-SiC-Verbundstoffs

(55) Si_3N_4-SiC-Verbundstoff; Rohstück; Additiv vom Organopolysilazan-Typ; Sinterung
(57) In einem Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4-SiC-Verbundstoffs wird zunächst ein Rohstück hergestellt, dieses mit einem Additiv des Organopolysilazan-Typs getränkt und dann das Produkt gesintert.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4-SiC-Verbundstoffes, in dem man ein Rohstück herstellt und sintert, **dadurch gekennzeichnet,** daß man als Additiv für diese Herstellung ein Organopolysilazan verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß man das Rohstück mit dem Organopolysilazan tränkt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß man das Rohstück, ausgehend von einer Siliciumnitrid und -Carbid enthaltenden, Aufschlämmung herstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß man das Rohstück durch Belassen in einer Lösung aus dem Organopolysilazan in einem Lösungsmittel unter partiellem Vakuum tränkt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß man als Organopolysilazan ein Reaktionsprodukt wenigstens eines Organohalogensilans oder wenigstens eines Organohalogendisilans mit einer wenigstens eine NH_2- oder NH-Gruppe aufweisenden organischen Verbindung oder Organosilylverbindung verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß man ein Organopolysilan verwendet, das aus der vorgenannten Umsetzung stammt, worin das oder die Organohalogensilane aus der Gruppe der Alkylhalogensilane ausgewählt sind.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß man ein Organopolysilazan in Form eines harzartigen oder verzweigten Polymeren verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß man ein harzartiges Polymeres verwendet, das aus der Ammonolyse eines Gemisches aus einem Dialkyldichlorsilan (D) und einem Alkyltrichlorsilan (T) in einem Molverhältnis T/D zwischen 0,1 und 9 und vorzugsweise zwischen 1 und 4 stammt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß man als Additiv ein Produkt verwendet, daß aus der Polymerisation oder der Umlagerung der vorgenannten Organopolysilazanmoleküle stammt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4-SiC-Verbundstoffs.
Es ist bekannt, daß Siliciumnitrid eine große Härte, hohe Festigkeit und ausgezeichnete Thermoschockbeständigkeit aufweist. Das Sintern des Si_3N_4 erfordert jedoch üblicherweise eine zweite Zwischkornphase, wobei die Gegenwart dieser Phase leider die Eigenschaften des Si_3N_4 für seine Verwendung bei erhöhter Temperatur verschlechtert. Man beseitigt diese Problem, indem man in das Si_3N_4 SiC einbaut.
Die Herstellung solcher Si_3N_4-SiC-Verbundstoffe weist jedoch einige Probleme auf.
So verwendet man üblicherweise im Fall der Herstellung von Verbundstoffen mit einer durch SiC verstärkten Si_3N_4-Matrix SiC in Form von Whiskern. Jedoch ist die Handhabung dieser Whisker schwierig und verursacht Sicherheits- und Hygieneprobleme.
Andererseits ergibt die Herstellung von Si_3N_4-SiC-Verbundstoffen durch Mischen von Pulvern dieser Bestandteile oder ihrer Vorstufen und anschließendem Sintern mit oder ohne Umsetzung im allgemeinen Materialien ungenügender Dichte. Darüber hinaus wird dieses Sintern üblicherweise unter Druck durchgeführt, was dieses Verfahren vom industriellen Standpunkt aus kompliziert und seine Wirtschaftlichkeit verringert.
Der Erfindung liegt demzufolge die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem nach dem Sintern insbesondere herkömmlichen Sintern einen Si_3N_4-SiC-Verbund hoher Dichte erhält.
Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4-SiC-Verbundstoffs derart gelöst, daß man ein Rohstück herstellt, dieses sintert und als Additiv ein Organopolysilazan verwendet.
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man gesinterte Produkte, die eine Dichte von 95% der theoretischen aufweisen.
Weitere Merkmale und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden durch die Beschreibung und die Beispiele verdeutlicht.
Organopolysilazane sind bekannt und einfach herzustellen. Insbesondere kann man als Erzeugnis dieses Typs das Reaktionsprodukt wenigstens eines Organohalogensilans oder wenigstens eines Organohalogendisilans mit einer wenigstens eine NH_2- oder NH-Gruppe aufweisenden organischen oder Organosilylverbindung verwenden.
Im allgemeinen ist das Organohalogensilan aus den Verbindungen der Formel (I)

$$R_aX_{4-a}Si \qquad (I)$$

ausgewählt, worin X ein Halogen und die gleichen oder voneinander verschiedenen Reste R bezeichnet, die aus Wasserstoff, einem gegebenenfalls halogenierten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, einem Cycloalkylrest, einem Arylrest wie dem Phenyl- und Naphthylrest, einem Arylalkyl- oder Alkylarylrest, einem Alkenylrest wie dem Vinyl- oder Allylrest, einem Alkinylrest wie dem Ethinyl- oder Propinilrest ausgewählt sind und der Index a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.

Bevorzugt verwendet werden Organohalogensilane aus der Gruppe der Alkylhalogensilane.
In der Formel (I) sind als Beispiele der Alkylreste R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylrest, als Beispiel des Cycloalkylrests R der Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylrest, als Beispiel des Arylalkylrests R der Benzyl- und Phenylethylrest und als Beispiel des Alkylarylrests der Toloyl- und Xylylrest zu nennen.
Beispiele für ein allein oder im Gemisch einsetzbare Organohalogensilane sind:

CH_3HSiCl_2, H_2SiCl_2, $(CH_3)_2HSiCl$, $HSiCl_3$
$(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, CH_3SiCl_3, $SiCl_4$
$(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2$, $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, $CH_3Si(CH_2Cl)_3$
$(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)(CH_3)SiCl_2$, $C_6H_5SiCl_3$
$(CH_3)(CH_3CH_2)SiCl_2$, $(CH_3)(CH_2=CH)SiCl_2$
$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiCl$, $(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiCl$
$(C_6H_5)(CH_2=CH)SiCl_2$, $CH_3(C_6H_5)(CH_2=CH)SiCl$.

Verbindungen mit wenigstens einer NH_2- oder NH-Gruppe sind insbesondere Ammoniak, die primären oder sekundären Amine, die Silylamine, die Amide, die Hydrazine und Hydrazide.
Beispiele dafür sind Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Cyclopropylamin, Hydrazin, Methylhydrazin, Ethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, Anilin, Methylanilin, Diphenylamin, Toluidin, Guanidin, Aminoguanidin, Harnstoff, Hexamethyldisilazan, Diphenyltetramethyldisilazan, Tetraphenyldimethyldisilazan, Tetramethyldivinyldisilazan, Dimethyldiphenyldivinyldisilazan und Tetramethyldisilazan.
Die zum Ende der Reaktion erhaltenen Organopolysilazane umfassen insbesondere:
1. Die geradkettigen Polymeren der Formeln

$$H_2N\,(R_2SiNH)_p\,SiR_2\,NH_2 \qquad \text{(II) und}$$
$$R_3SiNH(R_2SiNH)_{p'}\,SiR_3 \qquad \text{(III)},$$

worin R die für Formel (I) gegebene Bedeutung hat und p und p' ganze Zahlen zwischen 1 und 1000, bevorzugt zwischen 3 und 300 sind.
Die Polymeren der Formel (II) können durch Kontaktieren von Diorganodichlorsilanen mit Ammoniak und die der Formel (III) durch Umsetzung von Ammoniak mit einem Triorganochlorsilan oder einem Gemisch aus Diorganodichlorsilan und Triorganochlorsilan (s. FR-A-1086932 und US-A-2564674) hergestellt werden.
In allgemeiner Form ist die Umsetzung des Organohalogensilans mit einem organischen Amin in den amerikanischen Patentschriften US-A-3853567 und 3892583 und die Umsetzung des Organohalogensilans mit einem Disilazan in der BE-A-888787 beschrieben.
2. Die cyclischen Polymeren der Formel

$$(R_2SiNH)_n \qquad \text{(IV)},$$

worin n zwischen 3 und 10 und im allgemeinen n = 3,4 ist und R die für die obige Formel (I) gegebene Bedeutung hat. Sie sind insbesondere in der GB-A-881178 beschrieben.
3. Harzartige oder verzweigte Polymere, die aus den Resten der Formeln $R_3SiNH_{0,5}$, R_2SiNH, $RSiNH_{1,5}$ und $Si(NH)_2$ aufgebaut sind.
Diese harzartigen Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendet.
Sie werden vorteilhaft durch Kontaktieren der entsprechenden Organochlorsilane oder deren Gemische mit Ammoniak, vorzugsweise im organischen Lösungsmittelmilieu (s. FR-A-1379243, FR-A-1392853 und FR-A-1393728) hergestellt.
Diese harzartigen Polymeren umfassen in überwiegender Menge Si-NH-Si-Bindungen und in geringerer $SiNH_2$-Bindungen und weisen mitunter außer den vernetzten Polymeren geradkettige und cyclische Polymere auf, wobei sich letztere nur bilden können, wenn sich unter den Ausgangsorganochlorsilanen Diorganodichlorsilane befinden.
Vorzugsweise verwendet man harzartige Polymere, die aus der Ammonolyse eines Gemischs eines Dialkyldichlorsilans (D) mit einem Alkyltrichlorsilan (T) in einem Molverhältnis T/D zwischen 0,1 und 9 und insbesondere 1 und 4 stammen.
Darüber hinaus ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, Organopoly(disilyl)silazane zu verwenden, die ebenfalls an sich bekannte und einfach herzustellende Produkte sind. Insbesondere können sie durch Einwirkung der zuvor erwähnten organischen Verbindung oder Organosilylverbindung auf wenigstens ein Organohalogendisilan der Formel

$$R_bX_{3-b}Si\,Si\,R_cX_{3-c} \qquad \text{(V)}$$

hergestellt werden, worin die gleichen oder verschiedenen Reste R dieselbe Bedeutung wie zuvor haben und b gleich 0, 1, 2 oder 3 und c gleich 0, 1 oder 2 und x ein Halogen, im allgemeinen Chlor ist.
Beispielhaft für Verbindungen der Formel (V) sind

$(CH_3)_2\,ClSiSi\,(CH_3)_2\,Cl$,
$(CH_3)_2Cl\,SiSi\,CH_3\,Cl_2$
$CH_3\,Cl_2\,SiSi\,CH_3\,Cl_2$

zu nennen.
Als Beispiele für wenigstens eine NH_2- und NH-Gruppe aufweisende Verbindungen, die zur Synthese der Poly(disilyl)silazane verwendbar sind, sind dieselben Verbindungen, wie die oben für die Aminolyse der Organohalogenmonosilane erwähnten, zu nennen.

In allgemeiner Form ist die Halogendisilanumsetzung, gegegebenenfalls in Gegenwart von Halogensilan, mit Ammoniak in der EP-A-75826 beschrieben. Die Umsetzung des Halogendisilans mit einem Disilazan ist in der FR-A-2497812 beschrieben.
Darüber hinaus ist es weiterhin im Rahmen der Erfindung möglich, Organopoly(disilyl)silazane-Silazane zu verwenden, die, wie in der EP-A-75826 beschrieben, durch Umsetzung der zuvor genannten Aminoverbindungen mit Gemischen halogenierter Produkte der obigen Formeln (I) und (V), hergestellt sind.
Die ausgehend von Ammoniak hergestellten Ausgangspolysilazane werden im allgemeinen Ammonolysate und die ausgehend von einer obigen Aminoverbindung hergestellten Ausgangspolysilazane werden Aminolysate genannt, die deshalb die Ammonolysate einschließen.
Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es auch möglich als Polysilazane solche zu verwenden, die aus oben beschriebenen Aminolysereaktionen stammen und einer Polymerisation und/oder einer Copolymerisation und/oder einer Molekülumlagerung mit dem Ziel der weiteren Erhöhung ihres Molekulargewichts unterworfen worden sind, jedoch immer unter Wahrung der Eigenschaften bezüglich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln der erhaltenen Polysilazane.
Diese Polymerisation oder Umlagerung kann durch bekannte katalytische Behandlungen erfolgen.
Die Verfahrensbedingungen solcher katalytischer Behandlungen sind in den folgenden Patentschriften, beschrieben: US-A-3007886, US-A-3187030, FR-A-2577933 und FR-A-2590584.
Insbesondere beschreibt die FR-A-2577933 eine Behandlung, die das Umlagern und Übervernetzen des Aminolysatnetzes durch Einsatz der Säuren $HClO_4$ und CF_3SO_3H gestattet.
Es ist ebenfalls möglich für Polysilazane Silan-Silazan-Copolymere, die im Lösungsmittelmilieu und in Gegenwart eines Alkalimetalls, insbesondere des Natriums, durch Polykondensation von chlorierten Silanen und chlorierten Disilazanen erhalten wurden, wie in der französischen Patentanmeldung 8708091 beschrieben, oder Polycarbosilazane zu verwenden, die durch Thermolyse obiger Copolymerer erhalten werden, welche vorzugsweise unter inerter Atmosphäre und bei einer Temperatur zwischen 250°C und 550°C durchgeführt wird.
Vorzugsweise arbeitet man mit Ausgangspolysilazanen, die pro Molekül wenigstens eine ≡Si–NH-Gruppe aufweisen.
Das Organopolysilazan kann erfindungsgemäß zu verschiedenen Zeitpunkten des Herstellungsverfahrens des Si_3N_4-SiC-Verbundstoffes und sogar in verschiedenen Verfahren seiner Herstellung eingesetzt werden.
So kann es einem Gemisch aus Si_3N_4- und SiC-Pulver, das anschließend gesintert, oder einem Gemisch aus SiC- und Si-Pulver, das anschließend einer Nitrierung unterworfen wird, zugefügt werden.
Für das Verfahren, worin der Si_3N_4-SiC-Verbundstoff nach Herstellung einer Aufschlämmung, Erhalt eines Rohteils und anschließendem Sintern dieses Teils hergestellt ist, eignet sich die Erfindung besonders gut.
In diesem Fall stellt man das Rohstück her und tränkt es anschließend mit dem Organopolysilazan.
Bevor dieses Verfahren detaillierter beschrieben wird, sei daran erinnert, daß die Aufschlämmung auf eine an sich bekannte Weise erhalten wird. Es kann sich beispielsweise um eine wäßrige Aufschlämmung handeln, die durch eine Suspension aus Si_3N_4- und SiC-Pulver hergestellt wurde. Zu dieser Aufschlämmung kann man auch klassische Sinteradditive wie beispielsweise allein oder im Gemisch eingesetztes Al_2O_3, Y_2O_3 oder AlN zugeben.
Was die Eigenschaften der Pulver betrifft, so geht man vorzugsweise von einem α-Si_3N_4-Pulver aus, das einen Gehalt an Sauerstoff von kleiner als 2%, an Kohlenstoff von kleiner als 0,3%, eine Partikelgröße in der Größenordnung eines Mikrometers und üblicherweise eine spezifische Oberfläche in der Größenordnung von 20 m^2/g hat.
SiC kann man sowohl in der alpha- als auch in der beta-Modifikation verwenden. Vorzugsweise verwendet man SiC mit einem Sauerstoffgehalt von kleiner als 2%, insbesondere kleiner als 1%, einer Partikelgröße in der Größenordnung von 1 bis 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von kleiner als 20 m^2/g.
Bezüglich der Anteile der Bestandteile dieser Aufschlämmung pro 100 Gew.-Teile Si_3N_4 verwendet man vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-Teile SiC, im allgemeinen zwischen 5 und 30, und wenigstens 4 Gew.-Teile, im allgemeinen zwischen 6 und 20, der Sinteradditive.
Auf eine an sich bekannte Weise kann man zu der Aufschlämmung ein Dispergiermittel vom Typ der Carbonsäuresalze oder Phosphorsäureester zugeben.
Obwohl es sich nicht um eine bevorzugte Ausführungsform handelt, ist es ebenfalls ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen möglich, zur Herstellung der Aufschlämmung SiC in Form von Faserkristallen (Whisker), d.h. von nadelförmigen Partikeln mit beispielsweise 0,1 bis 10 µm Durchmesser und 50 bis 200 µm Länge zu verwenden. Was zuvor Form und chemische Reinheit betreffend gesagt wurde, gilt auch hier.
In einer an sich bekannten Weise erhält man nach Verdünnen eine in der chemischen Zusammensetzung homogene Aufschlämmung. In einer zweiten Stufe erhält man das Rohteil. Der Übergang zum Rohteil kann durch jedes dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man die Aufschlämmung in eine Form gießen oder sie beispielsweise durch Versprühen trocknen, wobei das so getrocknete Gemisch in bekannter Weise (Spritzen, Pressen, Extrudieren) geformt werden kann. Im allgemeinen arbeitet man unter solchen Bedingungen, daß man ein Rohstück einer Dichte zwischen 40 und 65% der theoretischen erhält.
Das Durchdringen kann unter Beibehalten des Rohstücks, das von eventuellen Formadditiven befreit ist, in einer Lösung des Organopolysilazans in einem Lösungsmittel vonstatten gehen. Als Lösungsmittel wählt man ein Mittel, das ein Organopolysilazanlösungsmittel ist und auch ein gutes Durchdringen gewährleistet.
Beispielsweise kann dieses Lösungsmittel aus den aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Cyclohexan und Methylcyclohexan und den aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol ausgewählt sein. Im Gegensatz dazu sind Phenole zu vermeiden. Das Lösungsmittel kann auch aus der Gruppe der chlorierten Lösungsmittel wie Trichlorethylen und Tetrachlorkohlenstoff und aus der der Ketone oder Acetate ausgewählt sein.
Die Konzentration an Organopolysilazan in diesem Lösungsmittel, und insbesondere für den Fall, daß dieses Hexan ist, liegt zwischen 10 und 60 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%.
Das Durchdringen erfolgt vorzugsweise unter partiellem Vakuum beispielsweise unter einem Druck zwischen 300 und 700 mm Quecksilbersäule (40 und 93,3 kPa). Die Zeit wird so angepaßt, daß man ein Durchdringen bis zum Kern des zu behandelnden Teils erreicht.

Das Organopolysilazan wird in solchen Mengen eingesetzt, das nach dem Sintern die Masse des Materials, ausgedrückt als SiCN und herbeigeführt durch das Organopolysilazan, zwischen 1 und 5% und insbesondere zwischen 6 und 13%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt.
Nach dem Tränken trocknet und entschlackt man unter inerter Atmosphäre. Anschließend kann man das Sintern beispielsweise im Pulverbett unter Stickstoffatmosphäre oder in einem Druckbehälter unter geringem Stickstoffdruck von etwa 10bar durchführen.
Das Sintern erfolgt in einer an sich bekannten Weise. Üblicherweise wird das Sintern bei einer Temperatur zwischen 1700 und 1850°C durchgeführt.
Die Erwärmungsgeschwindigkeiten sind beispielsweise 20 bis 400°C/h, die Sinterstufe kann zwischen 1 und 4 Stunden variieren und die Abkühlungsgeschwindigkeiten sind gleich denen der Erwärmung.
Auch ein druckloses Sintern durchzuführen, ist nach erfindungsgemäßen Verfahren möglich.
Das hergestellte Produkt liegt in polykristalliner Form vor und ist aus α-, β- Si_3N_4- und α-, β-SiC-Körnern zusammengesetzt.
Die Mikrostrukturanalyse durch Rasterelektronenmikroskopie zeigt das Vorhandensein von anisotropen Körnern der Größe kleiner als 6µm und insbesondere in der Größenordnung von 1 bis 2µm Länge und 0,2 bis 0,5µm Dicke.
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1
Man stellt eine wäßrige Aufschlämmung her, die 60g Si_3N_4 der Fa. UBE, Qualität SNE 10, 3g Al_2O_3, 3g Y_2O_3, 6g α-SiC der Fa. Lonza (Qualität UF 15) und 105g Wasser enthält. Sowohl Si_3N_4 als auch SiC haben einen mittleren Durchmesser von etwa 0,3µm. Nach einer Stunde Auflösen in einem Rundkolben wird die Aufschlämmung in eine Gipsform gegossen. Nach dem Trocknen werden die homogenen Probekörper aus Keramikpulver isostatisch mit 1t/cm² nach verdichtet. Es werden zwei zylindrische Teile A und B mit einer Masse von etwa 4g erhalten.
Anschließend setzt man ein Polysilazan ein, das durch Coammonolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ und CH_3SiCl_3 im Lösungsmittelmilieu in folgender Weise hergestellt wurde.
In ein doppelwandiges 3-l-Reaktionsgefäß, das mit einem mechanischen Rührwerk, einem Gaseintrittsrohr und einem Kühler ausgestattet ist, gibt man unter trockenem Stickstoff:
0,25mol $(CH_3)_2SiCl_2$ und 0,75mol CH_3SiCl_3 in Gegenwart von 1,1 Liter Isopropylether. Das Gemisch wird auf 3°C abgekühlt und bei dieser Temperatur während der NH_3-Gaszufuhr – die Reaktion verläuft gering exothermisch – gehalten. Der Durchsatz der NH_3-Zufuhr wird auf etwa 6ml Gas/s gehalten, dabei findet die Addition innerhalb von 6 Stunden statt.
In Verlauf des Versuches bilden sich bedeutende Ammoniumchlorhydratmengen, die die Lösung verdicken. Am Ende des Versuches filtriert man das gebildete NH_4Cl durch eine Glasfritte (mittlerer Porendurchmesser 10µm). Der Niederschlag wird mehrere Male mit trockenem Lösungsmittel gewaschen. Die gewonnene Lösung ist durchsichtig. Die Lösungsmittel werden unter Vakuum (25mbar bei 70°C) verdampft und die letzten Lösungsmittelspuren unter 2mbar bei 70°C entfernt.
Man erhält ein Coammonolysat, das aus den Resten:

$$D^N = (CH_3)_2\text{-}Si(N<)(N<) \quad \text{und} \quad T^N = CH_3\text{-}Si(N<)(N<)(N<)$$

im Verhältnis 25/75 aufgebaut ist.
Das so erhaltene Coammonolysat wird anschließend mit Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H (4500ppm) behandelt. Das Polymerisationsmilieu besteht aus 40% des Produktes in Isopropylether. Die Polymerisationsdauer beträgt 6 Stunden und die Temperatur 120°C. Man erhält ein festes Produkt mit einem Verhältnis T^N/D^N von 75/25, durch ^{29}Si-NMR bestimmt.
Das Stück A bleibt 5 Stunden lang in einer Lösung aus 56Gew.-% des oben erhaltenen Polysilazans in Hexan unter partiellem Vakuum von etwa 400mm Quecksilbersäule (53,3kPa). Dieser Probekörper wird danach getrocknet, unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) bei bis zu 700°C nach folgender Kennlinie: Temperaturerhöhung um 25°C/h bis zu 700°C und 1 Stunde lang Halten bei 700°C, gereinigt. Nach dem Reinigen bemerkt man eine Massezunahme von etwa 12%, bezogen auf die Anfangsmasse. Das Sintern wird danach im Pulverbett (Al_2O_3 10Gew.-%, Y_2O_3 10Gew.-%/Si_3N_4 40Gew.-% – BN 40Gew.-%) in einem BN-Schmelzofen unter Stickstoffatmosphäre bei 1780°C nach folgender Kennlinie durchgeführt: Temperaturerhöhung um 100°C/h bis zu 1780°C, 4 Stunden Halten bei 1780°C. Der gesinterte Probekörper A weist eine Dichte von 3,07 auf, was 95% der theoretischen Dichte entspricht.
Nach Sintern, das auf vergleichbare Weise mit dem Vergleichsprobekörper B durchgeführt wurde, der nicht einem Durchdringen (Tauchtränkung) unterzogen worden war, wurde eine Sinterdichte von 2,58 erhalten.
Das Material zeigt eine Mikrostruktur, die anisotrope Körner mit einer Länge von 1,5µm und einer Dicke von 0,2µm aufweist.

Beispiel 2
Man stellt eine Aufschlämmung wie in Beispiel 1 her, die jedoch 12g SiC enthält.
Danach verfährt man wie in Beispiel 1 und erhält zwei Probekörper C und D.
Der Probekörper C wird derselben Tränkungsbehandlung wie der Probekörper A in Beispiel 1 unterzogen. Man reinigt und sintert anschließend die Probekörper C und D in derselben Weise wie im obigen Beispiel beschrieben, jedoch bei einer Temperatur von 1830°C.
Nach dem Entschlacken beobachtet man beim Probekörper C einen Massezuwachs um 11,30%. Im Anschluß an das Sintern bei 1830°C, beträgt die Dichte von C 3,0, das sind 92% der theoretischen.
Die Dichte des Probekörpers D beträgt 2,74, das sind 84% der theoretischen.