

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Literaturübersicht	6
2.1 Polysiloxane	6
2.1.1 Herstellung von Polysiloxanen	6
2.1.2 Vernetzungsmechanismen funktioneller Gruppen in reaktiven Polysiloxanen	10
2.1.3 Thermische Depolymerisation von Polysiloxanen	14
2.1.4 Strukturelle Analyse des keramischen Rückstandes von Polysiloxanen	16
2.2 Das Reaktionspyrolyseverfahren	18
3 Experimentelle Durchführung	22
3.1 Polymere und Füllstoffe	22
3.2 Herstellung von Prüfkörpern und Bauteilen	24
3.3 Untersuchungsmethoden	31
3.3.1 Gefügecharakterisierung und Phasenanalyse	31
3.3.2 Thermische und chemische Analyse	32
3.3.3 Spektroskopische Methoden	33
3.3.4 Mechanische Eigenschaften	36
3.3.5 Thermische und elektrische Eigenschaften	37
3.4 Thermodynamische Modellrechnung	39

4 Ergebnisse	41
4.1 Pyrolyse der Polysiloxane	41
4.1.1 Charakterisierung der Vernetzungsstruktur	42
4.1.2 Thermogravimetrie und massenspektroskopische Gasanalyse der Polymerzersetzung	46
4.1.3 Spektroskopische Untersuchung der Keramisierung	51
4.1.4 Schwindungs- und Dichteentwicklung ungefüllter Polysiloxane während der Pyrolyse	62
4.2 Reaktionspyrolyse von Polymer/Füller-Mischungen	64
4.2.1 Phasenentwicklung, keramische Ausbeute und Schwindung im System CrSi ₂ /Polysiloxan	64
4.2.1.1 Pyrolyse unter Inertgasatmosphäre (Ar)	64
4.2.1.2 Pyrolyse unter Reaktivgasatmosphäre (N ₂)	69
4.2.2 Füllstoffumsatz in den Systemen MoSi ₂ /Polysiloxan, TaSi ₂ /Polysiloxan und TiSi ₂ /Polysiloxan unter Reaktivgasatmosphäre (N ₂)	76
4.2.3 Gefüge und Porositätsentwicklung	80
4.3 Werkstoffeigenschaften	95
4.3.1 Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur	95
4.3.2 HT-Kriechverhalten	103
4.3.3 Thermische Eigenschaften	108
4.3.4 Elektrische Eigenschaften	110
4.3.5 Oxidationsverhalten	115
5 Diskussion	123
5.1 Keramisierung der Polysiloxane	123
5.1.1 Umordnungsreaktionen	123
5.1.2 Transformationsreaktionen	128

5.2 Reaktionsmechanismen der Werkstoffsynthese	132
5.2.1 Füllstoff-Karburierung	132
5.2.2 Katalytische Nitridierung	136
5.2.3 Mikrostrukturentwicklung	140
5.2.4 Einfluß des N ₂ -Gasdruckes (PN ₂)	147
5.3 Schwindung und Porosität	149
5.3.1 Entwicklung der Porenstruktur des Polymerprekursors	149
5.3.2 Polymerinduzierte Schrumpfung	151
5.3.3 Einfluß der Füllstoffphase auf die Schwindung der Verbundkeramik	158
5.4 Werkstoffeigenschaften	160
5.5 Wirtschaftlichkeit und Anwendungspotential polymer abgeleiteter Verbundkeramik	163
6 Zusammenfassung	169
7 Anhang	173
8 Literatur	175