

# Polymerabgeleitete Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Aleksandr Mikhalskiy  
geb. am 12.03.1985 in Perm, Russland

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Scheffler  
Prof. Dr.-Ing. Joachim Bill

Promotionskolloquium am 09.07.2013

# Ehrenerklärung

“Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Verwendete fremde und eigene Quellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ich habe insbesondere nicht wissentlich:

- Ergebnisse erfunden oder widersprüchliche Ergebnisse verschwiegen,
- statistische Verfahren absichtlich missbraucht, um Daten in ungerechtfertigter Weise zu interpretieren,
- fremde Ergebnisse oder Veröffentlichungen plagiiert,
- fremde Forschungsergebnisse verzerrt wiedergegeben

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen das Urheberrecht Unterlassungs- und Schadensersatzansprüche des Urhebers sowie eine strafrechtliche Ahndung durch die Strafverfolgungsbehörden begründen kann.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Dissertation ggf. mit Mitteln der elektronischen Datenverarbeitung auf Plagiate überprüft werden kann.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.”

Magdeburg, 05.03.2013

(Aleksandr Mikhalskiy)

# Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 2009 bis März 2013 am Institut für Werkstoff- und Füge­technik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Scheffler angefertigt.

Für die Unterstützung im Rahmen meiner Tätigkeit möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. Michael Scheffler für die Überlassung des interessanten Themas, die fachliche Betreuung und die aufschlussreichen Hinweise bei der Erstellung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. Joachim Bill von der Universität Stuttgart für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats,

dem Land Sachsen-Anhalt für die finanzielle Förderung meines Promotionsvorhabens,

Herrn Dr. Thomas Konegger von der Technischen Universität Wien für die freundschaftliche Mithilfe bei der Probenherstellung und die Möglichkeit zur Nutzung der experimentellen Ausstattung seiner Arbeitsgruppe,

Herrn Dr. Michael Schwidder und Frau Dr. Alexandra Lieb für die Möglichkeit zur Durchführung der pyknometrischen und rheologischen Messungen und XRD-Untersuchungen der beschichteten Proben in ihrer Abteilung ICH/FVST,

Herrn Dr. Stefan Rannabauer für die Vielzahl der REM-Aufnahmen,

Frau Dr. Viola Wilker, Frau Christiane Ohl und Herrn Mathias Kappa von der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus für die Durchführung thermoanalytischer Untersuchungen,

Frau Karina Miedlig für die Hilfe bei der Korrektur der Arbeit,

allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Werkstoff- und Füge­technik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg für die kollegiale Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonders herzlicher Dank gilt meiner Frau Natalia und meiner Tochter Eva für ihre unermüdliche und geduldige Unterstützung während der Zeit meiner Promotion.

## Kurzfassung

Die Herstellung von Hochleistungskeramiken über konventionelle Verfahren wie Sintern bei hohen Temperaturen und unter hohen Drücken bedingen hohe Anlagenkosten und hohe Produktpreise. Als günstige Alternative dazu bieten sich Herstellungsverfahren mit präkeramischen Polymeren an. Durch Wärmebehandlung in inerter oder reaktiver Atmosphäre können diese Polymere in keramische Werkstoffe umgewandelt werden. Die Nutzung inerter oder reaktiver Füllstoffe, in diesem Falle Ta- und/oder TaC-Pulver ermöglichen dabei die Herstellung von Kompositkeramiken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Eigenschaften bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionswege und die sich bildenden Phasen des Systems Si-O-C(-N)-Ta während der Pyrolyse thermodynamisch abgeschätzt, experimentell untersucht und die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen und experimentellen Untersuchungen miteinander verglichen. Während die Verwendung von Ta als Füllstoff überwiegend zu  $Ta_xC$ -,  $Ta_xSi_y$ - und bei Pyrolyse unter Stickstoff zu  $Ta_yN$ -Phasen führte, verhielten sich TaC-Partikel während der Pyrolyse weitgehend inert. Die größten Werte für die Mikrohärtigkeit wurden bei TaC-gefüllten Proben nach Pyrolyse in Argon und in Ta-gefüllten Proben nach Pyrolyse in Stickstoff gefunden.

Auf Basis dieser Ergebnisse erfolgte die Entwicklung zweier Beschichtungssysteme - eines auf wässriger und eines auf Basis eines organischen Schlickers - mit denen Graphit als Hochtemperatursubstrat mittels eines Tauchbeschichtungsverfahrens beschichtet und charakterisiert wurde.

## Abstract

The manufacturing of high tech ceramics via the conventional processing routes under high pressure and at high temperatures, such as sintering processes, implies high costs of equipment and products. In some cases, an inexpensive alternative might be the processing with preceramic polymers in the presence of inert or of reactive atmosphere. The use of inert or even reactive fillers such as Ta and/or TaC opens up the feasibility to generate composite ceramics with varying compositions and properties, while the processing temperatures are comparatively low.

In this work the reaction pathways and the phases formed during pyrolysis were thermodynamically calculated and experimentally verified in the system Si-O-C(-N)-Ta, and a comparison of both was carried out. While the use of Ta as a filler lead to the formation of  $Ta_xC$ ,  $Ta_xSi_y$  and during pyrolysis in nitrogen, to the formation of  $Ta_yN$  phases, TaC particles showed a widely inert behaviour. The highest values of microhardness were found in samples filled with TaC after pyrolysis in argon and in Ta filled samples after pyrolysis in nitrogen.

On the basis of these findings slurries were developed for dip coating of high temperature stable graphite substrates: a water-based slurry and an organic based slurry. Graphite was coated and the properties of the coatings were investigated.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>11</b>
2.1 Polysiloxane . . . . .	11
2.1.1 Ausgangsstoffe . . . . .	11
2.1.2 Herstellung . . . . .	12
2.1.3 Vernetzung . . . . .	15
2.1.4 Thermische Depolymerisation . . . . .	18
2.2 Polymerabgeleitete Keramiken . . . . .	20
2.2.1 Inerte Füllstoffe . . . . .	20
2.2.2 Reaktive Füllstoffe . . . . .	21
2.2.3 Beschichtungen aus präkeramischen Polymeren . . . . .	21
2.3 Überblick über Tantal-Systeme . . . . .	23
2.3.1 System Ta-C . . . . .	24
2.3.2 System Ta-O . . . . .	25
2.3.3 System Ta-Si . . . . .	26
2.3.4 System Ta-N . . . . .	28
<b>3 Experimentelle Durchführung</b>	<b>30</b>
3.1 Thermodynamische Berechnungen . . . . .	30
3.2 Ausgangsstoffe . . . . .	30
3.3 Herstellung der Prüfkörper . . . . .	32
3.3.1 Herstellung der Polymer-Füller-Mischungen . . . . .	32
3.3.2 Formgebung . . . . .	33
3.3.3 Pyrolyse unter Luftausschluss . . . . .	33
3.4 Herstellung von Beschichtungen auf Graphitsubstrat . . . . .	34
3.4.1 Aufbereitung von Substraten und Schlickern . . . . .	34
3.4.2 Rheologische Charakterisierung der Beschichtungssysteme . . . . .	35
3.4.3 Schichtherstellung . . . . .	35
3.5 Charakterisierungsmethoden . . . . .	36
3.5.1 Thermische Analyse . . . . .	36
3.5.2 Dichte und Porosität . . . . .	37

3.5.3	Mikrostruktur und Phasenanalyse . . . . .	37
3.5.4	Mikrohärtemessung . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>40</b>
4.1	Thermodynamische Phasenstabilitätsbetrachtungen . . . . .	40
4.1.1	Einfluss der Füllstoffe . . . . .	40
4.1.2	Einfluss des präkeramischen Polymers . . . . .	44
4.1.3	Einfluss der Pyrolyseatmosphäre . . . . .	47
4.1.4	Schlussfolgerungen . . . . .	50
4.2	Homogenität der Grünkörper . . . . .	52
4.3	Polymerabgeleitete Keramiken . . . . .	52
4.3.1	Keramiken im System Ta/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix . . .	53
4.3.2	Keramiken im System TaC/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix . .	67
4.3.3	Keramiken im System Ta/TaC/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix	77
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse der Untersuchungen der polymer- abgeleiteten Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta . . . . .	89
4.4	Vergleich der berechneten Phasenanteile mit den experimentell ermittelten Phasenanteilen . . . . .	100
4.5	Zusammenfassung der Eigenschaften . . . . .	103
4.6	Schichtherstellung . . . . .	104
4.6.1	Schlickerentwicklung . . . . .	104
4.6.2	Charakterisierung der Schlicker . . . . .	105
4.6.3	Substratvorbereitung . . . . .	107
4.6.4	Beschichtung von Graphit-Substraten . . . . .	108
4.6.5	Charakterisierung der Beschichtungen . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>118</b>
	<b>Anhang</b>	<b>130</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Herstellung von Organosiloxanen . . . . .	13
2.2	Hydrosilylierung(Additionsvernetzung) . . . . .	18
2.3	Depolymerisations von PDMS . . . . .	19
2.4	Zustandsdiagramm Ta-C . . . . .	24
2.5	Zustandsdiagramm Ta-O . . . . .	26
2.6	Zustandsdiagramm Ta-Si . . . . .	27
2.7	Zustandsdiagramm Ta-N . . . . .	28
3.1	Prozessschema zur Prüfkörperherstellung . . . . .	32
3.2	Laborpresse mit Heizelement . . . . .	33
3.3	Verfahrensschemata zur Schlickerherstellung . . . . .	34
4.1	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMS/Ta in Ar . . . . .	41
4.2	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMS/TaC in Ar . . . . .	42
4.3	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMS/TaC in Ar . . . . .	42
4.4	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMS/Ta+TaC in Ar . . . . .	43
4.5	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMS/Ta+TaC in Ar . . . . .	43
4.6	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMPS/Ta in Ar . . . . .	44
4.7	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMPS/Ta in Ar . . . . .	45
4.8	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMPS/TaC in Ar . . . . .	45
4.9	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMPS/TaC in Ar . . . . .	46
4.10	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMPS/Ta+TaC in Ar . . . . .	46
4.11	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMPS/Ta+TaC in Ar . . . . .	47
4.12	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMS/Ta in N <sub>2</sub> . . . . .	48
4.13	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMS/Ta in N <sub>2</sub> . . . . .	49
4.14	Gleichgewichtsdiagramm der Festphasen des Systems PMPS/Ta in N <sub>2</sub> . . . . .	49
4.15	Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen des Systems PMPS/Ta in N <sub>2</sub> . . . . .	50
4.16	Grünkörper des gefüllten PMS-Polymers nach der Vernetzung . . . . .	52
4.17	Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 40 Vol.-% Ta gefüllten Proben . . . . .	53
4.18	Massenänderung und DTA-Signal von Ta unter Stickstoff . . . . .	54
4.19	Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre . . . . .	57
4.20	REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	59
4.21	REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	59

4.22 Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in N <sub>2</sub> -Atmosphäre .	60
4.23 REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	62
4.24 REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	63
4.25 Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre . . . . .	64
4.26 Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen, N <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	65
4.27 Vickers-Härte der Ta/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors . . . . .	66
4.28 Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 40 Vol.-% TaC gefüllten Proben	68
4.29 Röntgenbeugungsdiagramme der mit TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre .	70
4.30 Röntgenbeugungsdiagramme der mit TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in N <sub>2</sub> -Atmosphäre .	71
4.31 REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	72
4.32 REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	72
4.33 REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	73
4.34 REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	74
4.35 Porosität und Dichte der pyrolysierten TaC/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre . . . . .	75
4.36 Porosität und Dichte der pyrolysierten TaC/Polymer-Mischungen, N <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	76
4.37 Vickers-Härte der TaC/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors . . . . .	77
4.38 Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC gefüllten Proben . . . . .	78
4.39 Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta/TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre .	80
4.40 REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	82
4.41 REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	82
4.42 Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta/TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in N <sub>2</sub> -Atmosphäre .	83

4.43	REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	85
4.44	REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur . . . . .	86
4.45	Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/TaC/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre . . . . .	87
4.46	Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/TaC/Polymer-Mischungen, N <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	88
4.47	Vickers-Härte der Ta/TaC/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors . . . . .	89
4.48	BSE-Abbildung von 40 Vol.% Ta/PMPS-Probe nach Pyrolyse bei 1600 °C unter Argon (oben) und EDX-Spektren der markierten Stellen (unten) . . .	95
4.49	REM-Aufnahmen von 20 Vol.% Ta/20 Vol.% TaC/PMPS-Probe nach Pyrolyse unter Argon und EDX-Spektren der markierten Stellen a) bei 1400 °C b) bei 1600 °C . . . . .	98
4.50	Eigenschaften der auszugswisenden, pyrolysierten Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	103
4.51	Viskosität von Beschichtungssystemen in Abhängigkeit von der Scherrate .	106
4.52	Viskosität von PEO-Wasserlösungen mit eingemischtem Polymer ohne metallische Füllstoffe in Abhängigkeit von der Scherrate . . . . .	106
4.53	Kontaktwinkelmessungen von 4WP:Ta-Schlicker und destilliertes Wasser auf Graphitsubstrat sowie freie Oberflächenenergie von Graphitplättchen in Abhängigkeit vom Reinigungsverfahren . . . . .	108
4.54	Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung . . . . .	109
4.55	Schichtdicke des 4WP:Füller-Beschichtungssystems in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit . . . . .	110
4.56	Röntgenbeugungsdiagramme der beschichteten Graphitsubstrate in Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur und Füllstoffart in N <sub>2</sub> -Atmosphäre . . .	111
4.57	REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit 2WP:Ta- (oben) und 8WP:Ta- (unten) Beschichtungssystem nach der thermischen Behandlung bei 1000 °C und 1200 °C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s <sup>-1</sup> ) . . . . .	112
4.58	REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit dem 4WP-Beschichtungssystem mit unterschiedlichen Füllstoffen nach thermischer Behandlung bei 1000 °C und 1200 °C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s <sup>-1</sup> ) . .	113
4.59	REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit dem nichtwässrigen Beschichtungssystem mit unterschiedlichen Füllstoffen nach thermischer Behandlung bei 1000 °C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s <sup>-1</sup> ) . . . . .	114
1	Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	130
2	Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	130

---

3	Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	131
4	Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	131
5	Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	132
6	Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	132
7	Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	133
8	Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung . . . . .	133

## Tabellenverzeichnis

2.1	Baueinheiten der Organopolysiloxane . . . . .	14
2.2	Auszugsweise Eigenschaften von Tantal . . . . .	23
2.3	Eigenschaften von Tantalcarbiden . . . . .	25
2.4	Eigenschaften von Tantalpentoxid . . . . .	26
2.5	Eigenschaften von Tantalsiliziden . . . . .	28
2.6	Eigenschaften von Tantalnitriden . . . . .	29
3.1	Eingesetzte Polysiloxansysteme . . . . .	31
3.2	Eingesetzte Füllstoffpulver . . . . .	31
3.3	Ausgangsstoffe für die Beschichtungen . . . . .	31
3.4	Parameter der Pyrolysezyklen . . . . .	35
4.1	Überblick über die Phasen nach der thermodynamischen Berechnungen .	51
4.2	Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/Polymer- Mischungen unter Argon . . . . .	57
4.3	Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/Polymer- Mischungen unter Stickstoff . . . . .	61
4.4	Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/TaC/Polymer- Mischungen unter Argon . . . . .	80
4.5	Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/TaC/Polymer- Mischungen unter Stickstoff . . . . .	84
4.6	Schema für die Abschätzung der Phasenanteile . . . . .	101
4.7	Überblick über die Phasen in pyrolysierten Proben . . . . .	102
4.8	Hergestellte Systeme zur Beschichtung der Graphitsubstrate . . . . .	105
4.9	Verwendete Prüfflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie des Graphitsubstrats . . . . .	107

# 1 Einleitung

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts konnte sich kaum jemand einen bemannten Mondflug vorstellen; ob die Brüder Wright davon träumten, während sie ihren ersten kontrolliert gesteuerten Motorflug am 17. Dezember 1903 durchführten? Erst 65 Jahre später, am 21. Dezember 1968, erfolgte im Rahmen des amerikanischen Apollo-Programms der erste bemannte Flug zum Mond. Während dieser 65 Jahre entwickelten sich die Maschinen vom ersten primitiven Flugzeug zum technologisch komplizierten Raumschiff fortwährend, womit sich auch die Anforderungen an die Werkstoffe ständig erhöhten. Dieses Beispiel verdeutlicht die Geschwindigkeit des technischen Fortschritts im 20. Jahrhundert in beeindruckender Weise.

Eine besondere Stellung als Werkstoffklasse nehmen die technischen Keramiken ein, die im 20. Jahrhundert ihren großen Durchbruch erzielten. Besonders starke Impulse kamen aus solchen Bereichen wie der Luft- und Raumfahrt, in denen nicht nur widerstandsfähige, sondern auch leichte Bauteile benötigt werden. So nahmen beispielsweise die Funktionskeramiken ihre Entwicklung hin zu Anwendungen überwiegend in Elektronik und Elektrotechnik [1]. Bauteile wie Zündkerzen, Wälzlager, Düsen,  $\lambda$ -Sonden, Dieselfilter, Wärmeschutzsysteme u. a. sind heutzutage Stand der Technik [2]. Dies steht im Zusammenhang mit der ständigen Weiterentwicklung dieser Werkstoffklasse, der Beherrschung ihrer Herstellungsprozesse und ihrer vorteilhaften Eigenschaften gegenüber metallischen Werkstoffen wie ihre große Härte, Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit oder Kriechfestigkeit.

Konventionell werden keramische Bauteile durch Formgebung keramischer Pulver mittels unterschiedlicher Verfahren und anschließendem Sintern hergestellt [3]. Eines der technisch anspruchsvollsten Verfahren ist dabei das heißisostatische Pressen (HIP), bei dem Sintertemperaturen von bis zu 2200 °C und Drücke von bis zu 2000 bar angewandt werden können. Die Verbrauchs- und Wartungskosten für entsprechende Anlagen sind jedoch sehr hoch und die Anwendungen der damit hergestellten Keramiken bislang nur Spezialprodukten vorbehalten [2]. Als Alternative dazu bietet sich eine Prozessroute an, bei der oligomere oder polymere anorganische Moleküle, optional in Gegenwart partikulärer Füllstoffe, durch Wärmebehandlung in inerte oder reaktive Atmosphäre in keramische Werkstoffe umgewandelt werden. Solche als Präkursoren bezeichneten Moleküle werden durch chemische Synthesen hergestellt und zeichnen sich durch hohe Reinheit aus [4–7]. Durch Pyrolyse dieser Verbindungen können Carbide wie SiC, B<sub>4</sub>C, TiC und diverse Übergangsmetallcarbide, Nitride wie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN, Übergangsmetallnitride sowie zahlreiche Komposite in den Systemen Si-C-N,

Si-B-C-N, Si-C-Ti-O, Si-C-O hergestellt werden [8–14]. Wesentliche Vorteile der Prozessroute zur Herstellung dieser als polymerabgeleiteten Keramiken (engl.: PDCs; polymer-derived ceramics) bezeichneten Werkstoffe im Vergleich zu konventionellen Prozessen der Keramikherstellung sind:

- Nutzung vielfältiger Formgebungsmöglichkeiten der Kunststoffprozesstechnik; in Verbindung damit die Nutzung niedriger Vernetzungstemperaturen zur Konsolidierung des Grünkörpers nach Formgebung,
- Anwendung vergleichsweise niedriger Wärmebehandlungstemperaturen zwischen 800 °C und 1600 °C und
- die Steuerung der Mikrostruktur und der resultierenden Eigenschaften durch die Pyrolyseparameter Temperatur, Haltedauer und Art der Pyrolyseatmosphäre.

Mit der pyrolytischen Umwandlung geht eine Dichtezunahme bzw. Volumenschwindung von bis zu 50% und damit verbunden die Ausbildung von Rissen und Poren in der resultierenden Keramik einher. Im Verlauf der letzten etwa 10 Jahre kristallisierte sich zunehmend heraus, dass die Herstellung kompakter Bauteile aufgrund dieser Effekte äußerst schwierig ist. Deshalb erfolgte die Konzentration auf die Herstellung von kleindimensionalen Bauteilen wie Fasern, Schichten, Schäumen und mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) [15].

Die Einbringung von inerten Füllstoffen in Form von Pulvern, Plättchen oder Whiskern in das präkeramische Polymer führt während der Pyrolyse zur Reduzierung von Porosität und Schwindung. Inerte Füller reagieren mit der Polymer-Matrix während der Pyrolyse im angegebenen Temperaturbereich nicht oder in nur geringem Umfang; die Verringerung von Schwindung und Rissbildung wird durch die Reduzierung des Anteils an der Matrixphase im entstehenden Verbundwerkstoff erzielt [16]. Reaktive Füllstoffe nehmen hingegen an einer chemischen Reaktion mit den gasförmigen Zersetzungsprodukten, mit der Ofenatmosphäre oder mit den Komponenten der Matrix teil. Dabei können sich die Füllstoffe durch Reaktion und Bildung neuer Phasen ausdehnen und die unerwünschten Effekte von Schwindung und Porenbildung bis hin zur Nullschwindung kompensieren. Ist das Reaktionsgeschehen bekannt, so kann das Ausmaß der Schwindungsreduzierung abgeschätzt werden. Ein in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickeltes Verfahren ist die füllergesteuerte Reaktionspyrolyse, kurz AFCOP (Active Filler-controlled Pyrolysis) [17, 18]. Volumenzunahme durch Reaktion der Füllstoffe kann durch Carburierung oder durch Nitridierung erreicht werden. Als Füller können Übergangsmetalle wie Ti, Cr, Mo, Nb etc., Metalle (Al), Halbmetalle (B, Si) oder Silizide eingesetzt werden [15, 17].

Tantalcarbid zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt, große Härte sowie eine hohe chemische Stabilität aus und wird zur Beschichtung von

Triebwerksdüsen und Schneidwerkzeugen genutzt [19]. Diese Eigenschaften machen es als Bestandteil von Kompositkeramiken interessant für Hochtemperatur- und Werkzeuganwendungen. Die Herstellung kompakter Formkörper aus den Elementen ist jedoch mit großem Energieeinsatz verbunden. Als Alternative bietet sich hierfür die Verwendung präkeramischer Polymere an.

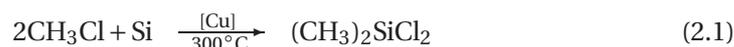
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktionswege und die sich bildenden Phasen des Systems Si-O-C(-N)-Ta im Sinne der füllergesteuerten Reaktionspyrolyse thermodynamisch abzuschätzen, experimentell zu validieren und die Ergebnisse aus Rechnung und Experiment miteinander zu vergleichen. Dazu wurden zwei präkeramische Polymere vom Polysiloxantyp - ein Polymer mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und ein hoch kohlenstoffhaltiges Polymer - mit metallischem Tantalpulver und/oder mit Tantalcarbid in Argon und in Stickstoff als Pyrolyseatmosphäre untersucht. Die Charakterisierung der Phasenbestandteile, der Porosität und thermischer Eigenschaften erfolgte mit Mitteln der Festkörperanalytik (Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Pyknometrie und Dilatometrie). Auf den Erkenntnissen dieser Untersuchungen aufbauend sollte die Entwicklung eines Beschichtungssystems erfolgen, das mittels Tauchbeschichtung auf Graphitsubstrate aufgebracht wird.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Polysiloxane

#### 2.1.1 Ausgangsstoffe

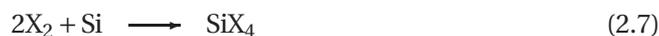
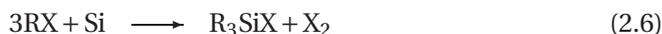
Der US-Chemiker Eugene G. Rochow und der deutsche Chemiker Richard Müller fanden während des Zweiten Weltkrieges nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander eine Möglichkeit zur Herstellung der Methylchlorsilane, die die wichtigsten Vorprodukte zur Silikoneherstellung sind [20]. Dieses Verfahren erhielt den Name "Müller-Rochow-Synthese" und ist in Gleichung (2.1) formuliert. Die heutige Silicon-Chemie basiert auf den Methylchlorsilanen, deren Herstellung in technischen Mengen infolge der Entwicklung dieser Direktsynthese möglich wurde [21, 22].



Der Prozess kann summarisch mit (Gl. 2.2) formuliert werden [20]. Dies ist die Idealform der Direktsynthese, die beim hundertprozentigen Ablauf eine vollständige Ausnutzung der eingesetzten Komponenten ermöglichen würde [21].



Die Reaktion verläuft jedoch praktisch nie in der Idealform, meist in Kombination mit anderen Parallelreaktionen, die unten dargestellt sind [20, 21]:



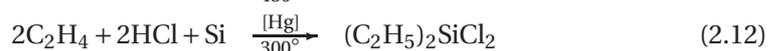
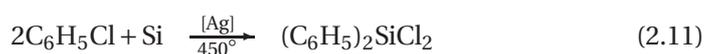
Bei Reaktion (2.3) entstehen freie organische Radikale, die teils weiter reagieren (2.4), teils aber auch zerfallen (2.5) können. Gebildetes Chlor in (Gl. 2.6) geht weiter

in die Reaktion mit Silizium ein und bewirkt die Bildung von Siliziumtetrachlorid (Gl. 2.7) [20].

Der Reaktionsverlauf ist recht komplex und führt zur Bildung eines Gemisches der verschiedenen Organohalogensilane zusammen mit Tetraalkylsilanen, wasserstoffhaltigen Organohalogensilanen, Siliziumtetrachlorid sowie auch kleinen Anteilen an Kohlenwasserstoffen, die sich durch Rekombination der Organoradikale bilden. Bei der Direktsynthese unter geeigneten Bedingungen besteht das Produkt aus etwa 65 Ma.-% Dimethyldichlorsilanen, 25 Ma.-% Methyltrichlorsilanen, 5 Ma.-% Trimethylchlorsilanen und noch 5 Ma.-% der Mischung von Siliziumtetrachloriden, Trichlorsilanen, Methylchlorsilanen, Tetramethylsilanen, Dimethylchlorsilanen und höheren Silanen [20,21].

Handelsübliche Siliziumsorten reagieren nur schwer mit Organohalogeniden. Sowohl die Siliziumqualität als auch die eingesetzte Korngröße spielen eine Rolle. Silizium soll eine Reinheit von mehr als 97 % und Korngröße zwischen 45-500  $\mu\text{m}$  aufweisen, um günstige Zusammensetzung des Produktgemisches zu erhalten [23].

Der Zusatz des Katalysators hat ebenfalls eine große Bedeutung, damit die erforderlichen Produkte am Reaktionsende entstehen. Durch den Katalysator können das Anfahren der Reaktion erleichtert sowie die Ausbeute erheblich verbessert und die Anteile an organogruppenreichen Silanen erhöht werden. Als Katalysatoren werden Übergangsmetalle verwendet [20]. Der Typ hängt im Einzelnen vom System ab, also wird bei der Reaktion von Alkylhalogeniden mit Silizium bevorzugt Kupfer verwendet, bei der Umsetzung von Arylhalogeniden mit Silizium bevorzugt Silber (Gl. 2.11). Außerdem ist es möglich weitere Metalle (Gl. 2.12) als Katalysatoren zu verwenden, die jedoch keine praktische Bedeutung erlangen [24].



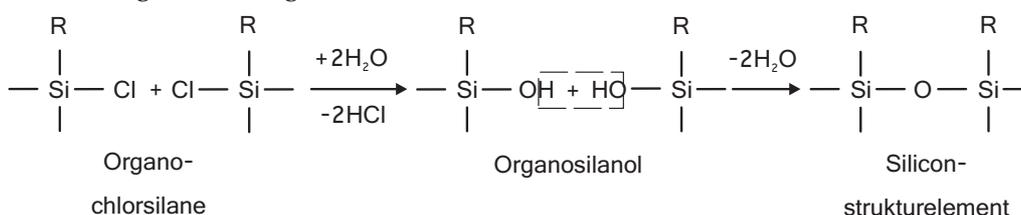
### 2.1.2 Herstellung

Silicone sind eine Produktklasse, die in den letzten 50 Jahren eine kontinuierlich zunehmende technische Bedeutung erlangt hat. Die systematische Bezeichnung von Siliconen ist "Polyorganosiloxan", kurz "Polysiloxan". Es sind synthetische polymere Verbindungen, die Silizium-Sauerstoff-Bindungen enthalten. Dabei sind die Siliziumatome über Sauerstoff zu einer Kette (zwei Einfachbindungen zu Sauerstoff pro Si-Atom) bzw. zu einem Netzwerk (drei, selten vier Sauerstoffatome pro Si-Atom) verknüpft. Die restlichen Valenzen der Si-Atome sind durch Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff (-H) R gesättigt. Dabei kann R ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Phenylgruppen sein [20].

Die Herstellung von Polysiloxanen teilt sich in zwei Verfahrensschritte. Im ersten Schritt werden die Chlorsilane in Abhängigkeit von ihrer Funktionalität in

verschiedene oligomere Organosiloxane umgewandelt; dann werden die Oligomere durch Polymerisation oder Polykondensation zu Polymeren oder Harzen verbunden. Die einfache und wirtschaftlichste Methode zur Überführung von Chlorsilanen in Oligomere ist die Hydrolyse [22, 25].

Das hydrolytische Verfahren erfolgt mit Wasserüberschuss, der meist so berechnet ist, dass eine maximal 20 % wässrige Salzsäure entsteht. Die Salzsäure wird als Katalysator der Eigenkondensation der gebildeten Silanole verwendet. Durch die Konzentration der wässrigen Salzsäure können die Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen verändert werden. Damit kann die Ausbeute von Produkten gezielt gesteuert werden. Die Kondensationsprodukte der Silanole sind Siloxane, vgl. Abbildung 2.1, [26, 27].

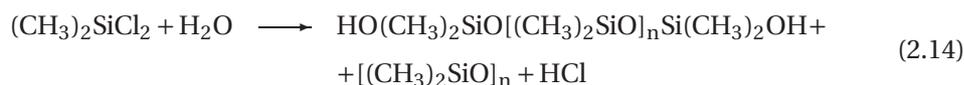


**Abb. 2.1:** Herstellung von Organosiloxanen [26]

Die Hydrolyse des Trimethylchlorsilans liefert Hexamethyldisiloxan [28], (Gl. 2.13):

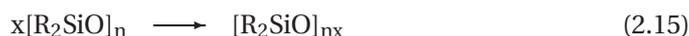


Dimethylchlorsilan gibt bei der Hydrolyse mit Wasser ein Polymerengemisch aus ca. 20-50 Ma.-% zyklischen Dimethylpolysiloxanen und 50-80 Ma.-% linearen Dimethylpolysiloxan- $\alpha, \omega$ -diolen [29], (Gl. 2.14).



Bei Hydrolyse von Methyltrichlorsilanen mit Wasser entstehen hochvernetzte, gel- oder pulverartige Polymere, welche die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$  in hochdisperssem Zustand mit Primärteilchengrößen unter  $1 \mu$  aufweisen [20].

Die Herstellung hochmolekularer Polymere verläuft durch Polymerisationsreaktionen, die wie in Gleichung 2.15 beschrieben werden kann [25].



Als Katalysator werden sowohl Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. s. w.) als auch starke Basen ( $\text{KOH}$ ) verwendet. Polymerisationskatalysatoren spalten die Siloxanbindung in energiereichere Zwischenstufen, die spontan wieder in energieärmere Polymere übergehen können [20].

In Abhängigkeit von der Siloxanfunktionalität, die durch die freien Valenzen am Sauerstoff bestimmt wird, kann die Struktur der resultierenden Makromoleküle in weiten Bereichen variiert werden. Baugruppen der Polysiloxane sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt [24]. Die Abkürzungen M, D, T und Q sind zur Kennzeichnung der Funktionalität der Baueinheiten eingeführt worden und sind nützlich, da sie den Aufbau komplizierter Polymergebilde übersichtlich darstellen [20].

**Tabelle 2.1:** Baueinheiten der Organopolysiloxane

Strukturschema	Zusammensetzung	Funktionalität	Symbol
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$	monofunktionell	M
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$	difunktionell	D
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	$\text{RSiO}_{3/2}$	trifunktionell	T
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	$\text{SiO}_{4/2}$	tetrafunktionell	Q

Verschiedene Kombinationen der Baueinheiten ermöglichen die gezielte Änderung der Polymereigenschaften wie Löslichkeit, Hydrophobie, Oberflächenaktivität, Zustand bei Raumtemperatur bzw. bei flüssigen Polymeren die Viskosität. Eine geringe Konzentration der T- oder Q-Einheiten in Vernetzungsstellen erhöht zum Beispiel die Viskosität und ein hoher Anteil an diesen Einheiten führt schon zu hochvernetzenden Polysiloxanharzen nach der Vernetzung, die schuppen- oder pulverförmig sind. Andererseits wird kautschukelastisches Silicon durch einen Vulkanisationsprozess der Polymere mit langkettigen Molekülen  $\text{MD}_n\text{M}$  erzeugt [20,

25,30].

Außer den Siliconstrukturgruppen gibt es andere Möglichkeiten, die Eigenschaften der Silicone zu modifizieren. Beispiele sind als organische Substituenten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste. Darüber hinaus bestehen auch Polysiloxane zum Teil an Hydrogen-, Hydroxy-, Amino-, Epoxy- oder Carboxygruppen [25,30].

Die funktionellen Gruppen spielen eine wichtige Rolle bei der Modifizierung des Polysiloxans von geringer in höher vernetzte Strukturen. Verschiedene Reaktionsmechanismen liegen den Überführungen in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen zugrunde und im Folgenden werden diese Mechanismen kurz dargestellt.

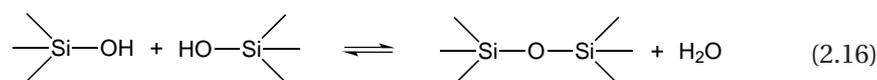
### 2.1.3 Vernetzung

Bei der Vernetzung von Polymeren werden Makromoleküle zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Es gibt mehrere Möglichkeiten vernetzte Silikon-Polymere zu erhalten. Es werden drei Hauptarten der Vernetzung unterschieden [20,31]:

- Kondensationsvernetzung,
- Peroxidvernetzung,
- Additionsvernetzung.

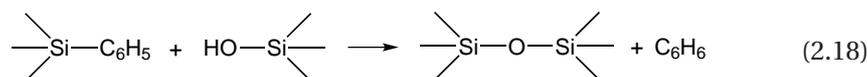
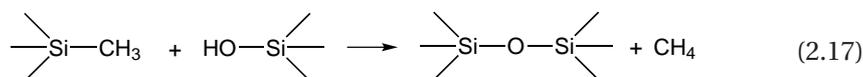
#### Kondensationsvernetzung

Die Silanolgruppen, die sich bei der Hydrolyse von Organochlorsilanen bilden, werden im weiteren Verlauf des Produktionsprozesses durch katalysierte Kondensationsreaktionen entfernt. Die Monomere aggregieren zu langkettigen oder verzweigten Makromolekülen. Das Polymer wird in einen höhermolekularen, schwer- oder nichtlöslichen Zustand durch eine Nachkondensation der restlichen Silanolgruppen überführt, (Gl. 2.16). Je höher die Kondensations- und Vernetzungsgrade sind, desto niedriger ist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Aber die Löslichkeit kann eine entscheidende Bedeutung für die Silikonharze sein, deswegen werden die Polymere kondensiert, bis sie noch in organischen Lösungsmitteln löslich sind.



Bei stark vernetzenden Siloxanen kann die Kondensation nach einer Reaktion zweiter Ordnung ablaufen. Der größte Teil von OH-Gruppen kann durch Erhitzen auf etwa 150°C entfernt werden, sodass die Auskondensation der letzten OH-Gruppen langsamer verläuft. Infolge einer geringen Beweglichkeit des Siloxannetzwerks ist die Wahrscheinlichkeit der Begegnung von zwei OH-Gruppen der verbleibenden Silanolgruppen gering; daher werden die Rest-OH-Gruppen unter Abspaltung

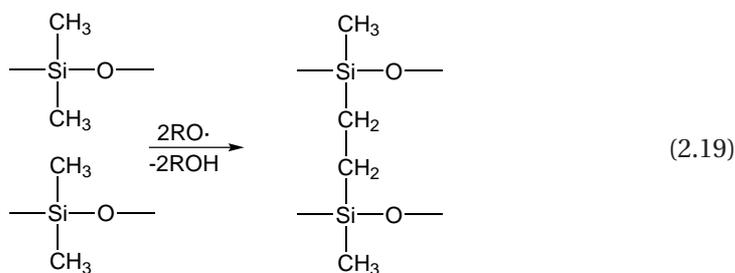
flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit Organogruppen der Siloxanstruktureinheiten umgesetzt [20], (Gl. 2.17, 2.18).



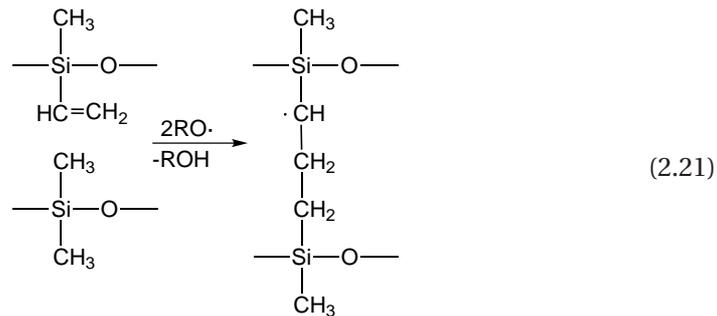
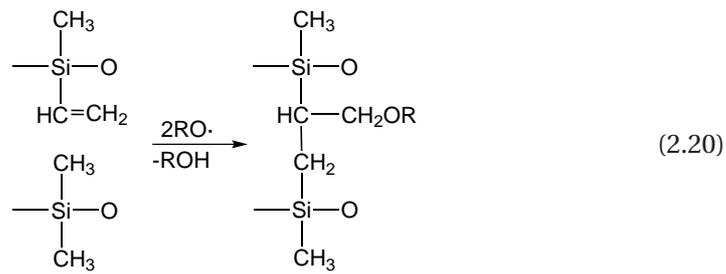
Zur Unterstützung der thermischen Kondensation lassen sich verschiedene Zusätze verwenden. Säuren wie z. B. HCL, HBr oder Basen (vor allem Amine) wirken als Katalysatoren auf die Abspaltung der OH-Gruppen vom Si-Atom. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorhalogenide, Dialkylphosphite, Isocyanate u. a. zeigen dehydratisierende Wirkung und damit einen Einfluss auf das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion zugunsten der Wasserabspaltung. Borsäure-, Titansäure- und Kieselsäureester reagieren mithilfe eigener funktioneller Gruppen mit den Silanolgruppen, [20,25].

### Peroxidvernetzung

Eine weitere wichtige Methode zur Vernetzung von Polysiloxanen, die großtechnische Bedeutung bei der Heißvulkanisation von Silikonkautschuken hat, ist die Verknüpfung mittels organischer Peroxide in der Wärme. Die Peroxide bilden freie Radikale durch einen Zerfall in der Wärme und entziehen den Organogruppen die Wasserstoffatome, sodass Ethylenbrücken zwischen den Siloxangruppen gebildet werden, (Gl. 2.19).



Falls die Polysiloxane noch Vinylgruppen enthalten, verläuft die Vernetzungsreaktion auf einem anderen Weg. Die Brücken werden nicht von Vinyl- zu Vinylgruppen oder Methyl- zu Methylgruppen gebildet, sondern von Vinyl- zu Methylgruppen (Gl. 2.20, 2.21), [20,32,33].

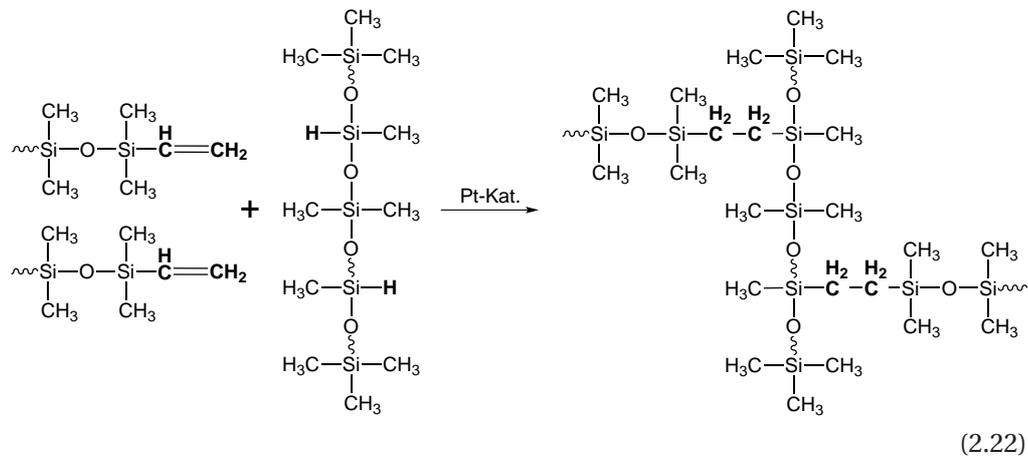


Als Katalysatoren für die radikalische Vernetzung dienen verschiedene organische Peroxide, und zwar Dibenzoylperoxid, Di-tert.butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid u. a. [20, 32]. Die Effekte der Peroxide sind unterschiedlich und sie können sowohl starke als auch schwache katalytische Wirkung auf Polysiloxane ausüben. Außer Peroxiden lassen sich auch andere chemische Verbindungen verwenden, die die Umsetzung flüssiger, linearpolymerer Polysiloxane in elastische Siliconkautschuke ermöglichen. Zu solchen Mitteln gehören aliphatische Azoverbindungen, tert.-Butylperacetat, Borhydride, Tributylzinnacetat u. a. [20].

Als Nachteil der peroxidischen Vernetzung können die hohen Temperaturen für die Aktivierung des Katalysators und die Blasenbildung infolge der Bildung von gasförmigen Peroxidspaltprodukten genannt werden.

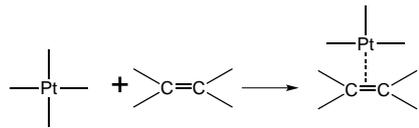
### Additionsvernetzung

Die Vernetzung vinylhaltiger Polymere kann auch mithilfe einer platinkatalysierten Hydrosilylierungsreaktion erfolgen. Die Additionsvernetzung entsteht zwischen SiH- und Vinyl-Gruppen (Gl. 2.22). Als Katalysator, bei dem die Vernetzung bereits bei Raumtemperatur abläuft, wird Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Die Lösung dieser Säure in Isopropanol (1-10 %) wird Speier-Katalysator genannt. Das Reaktionsprodukt zwischen Hexachloroplatinsäure und Divinylsiloxan wird ebenfalls als Katalysator bei der Hydrosilylierungsreaktion verwendet und als Karstedt-Katalysator bezeichnet [34].

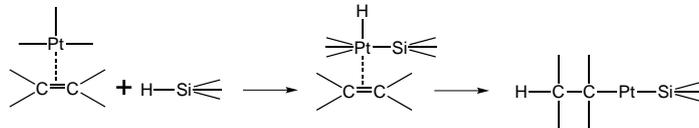


Der Mechanismus der Additionsvernetzung ist in Abbildung 2.2 dargestellt [35].

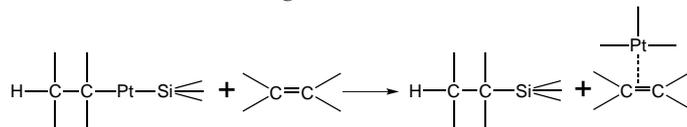
Komplexbildung



Oxidative Addition



Reduktive Eliminierung



**Abb. 2.2:** Hydrosilylierung (Additionsvernetzung) [35]

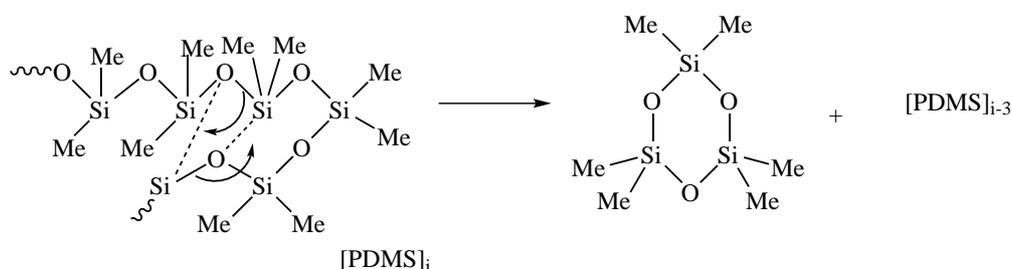
Die Hydrosilylierung verläuft im Gegensatz zu den anderen Vernetzungsarten selektiv. Die Geschwindigkeit und Temperatur von Additionsvernetzung können durch Katalysator- und Inhibitorkonzentration frei eingestellt werden. Darüber hinaus entstehen keine Spaltprodukte während und nach der Umwandlung [35].

### 2.1.4 Thermische Depolymerisation

Die thermische Stabilität spielt eine wichtige Rolle in der Polymerindustrie, da die Polymere meist den hohen Temperaturen bei der Verarbeitung und

der Anwendung ausgesetzt sind. Mit dem Ziel der Erhöhung der thermischen Stabilität werden seit längerer Zeit die Reaktionsmechanismen untersucht, die zur thermischen Zersetzung der Polymere führen. Die ersten Untersuchungen der Depolymerisationsreaktionen des linearen Polydimethylsiloxanes (PDMS) wurden von Lewis [36, 37] sowie Thomas und Kendrick [38, 39] durchgeführt. Lewis untersuchte das Verhalten von linearen Dimethylpolysiloxanen bei der Pyrolyse im Vakuum und vermutete, dass metallische Verunreinigungen oder möglicherweise Reste von Katalysatoren für die Spaltung der Siloxanketten in PDMS und für die damit verbundene Bildung flüchtiger, zyklischer Verbindungen verantwortlich sind [36, 37]. Thomas und Kendrick stellten eine Austauschreaktion zwischen zwei Si–O-Bindungen bei den Untersuchungen des Pyrolysevorgangs von katalysatorfreien linearen PDMS im Vakuum und unter inerter Atmosphäre durch Gasphasen- und thermogravimetrische Analyse fest [38]. Diese Austauschreaktion führt zur Veränderung der Kettenlängen und Molekulargewichtsverteilungen der Polymere infolge der Bildung von leicht flüchtigen, zyklischen Oligomeren mit einem kleinen Anteil von linearen Siloxanen [38]. Die Depolymerisationsreaktion läuft schnell ab und findet nach Beginn in der Polymerhauptkette bis zum Schluss statt. Auf diese Art lässt sich die thermische Depolymerisation von linearen Polydimethylsiloxanen bei Temperaturen zwischen 350 °C und 400 °C als Spaltung der Bindungen in der Hauptkette des Polymers beschreiben (vgl. Abbildung 2.3).

Ein Einfluss der funktionellen Organogruppen am Si-Atom auf die Depolymerisation wurde ebenfalls von Thomas und Kendrick untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich die Zersetzungsrate mit zunehmender Größe der Organogruppen erhöht [39].



**Abb. 2.3:** Depolymerisation von PDMS [40]

Andrianov et. al. bemerkten bei Untersuchungen der thermisch-oxidativen Degradation von PDMS, dass das Einsetzen von trifunktionellen Methylsiloxangruppen (T-Einheiten) in die Polymerkette zur stabilisierenden Wirkung auf die Hauptkette führt [41]. Li et. al. untersuchten ein hochvernetztes Polymethylsiloxan und konnten durch Pyrolyse in verschiedenen Gasatmosphären nachweisen, dass die Zersetzung im dreidimensional vernetzten Polysiloxan nicht mehr entlang der Polymerhauptkette, sondern durch die Abspaltung der Organogruppen bei Temperaturen zwischen 500 °C und 600 °C stattfindet [42]. Die Abspaltung der

Seitengruppen führt zur Bildung der Gasphasenprodukte wie z. B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Abhängigkeit des jeweiligen Substituenten.

Somit findet die Depolymerisation der unverzweigten Polymere nach dem von Thomas und Kendrick beschriebenen Mechanismus statt. Die Vorvernetzung des Polymers und die damit verbundene, verzweigte Struktur des Polymers ermöglicht jedoch, die Bildung großer Mengen an leicht flüchtigen Oligomeren zu vermeiden, und infolgedessen die keramische Ausbeute zu erhöhen. Deswegen werden zumeist vernetzende Polysiloxanharze als präkeramische Polymere eingesetzt.

## 2.2 Polymerabgeleitete Keramiken

Die Keramikherstellung durch Polymer-Pyrolyse ist ein relativ neues Verfahren, das sich seit etwa 40 Jahren recht stark entwickelt. Bei der Pyrolyse handelt es sich um die Umwandlung von hochmolekularen Verbindungen zu anorganischen Feststoffen durch thermische Umwandlung. Der Herstellungsprozess einer polymerabgeleiteten Keramik kann in drei Schritte eingeteilt werden [6].

- Vernetzung von präkeramischen Polymeren zum dreidimensionalen Netzwerk,
- Umwandlung von hochmolekularen Verbindungen in eine amorphe Keramik durch thermische Behandlung und
- Kristallisation von thermodynamisch stabilen Phasen.

Dieses Verfahren bietet eine Reihe von Vorteilen, und zwar die Möglichkeit der Verwendung neuer Herstellungstechnologien wie Infiltration poröser Körper, Beschichtungen von Substraten und Herstellung keramischer Fertigteile oder Fasern bei niedrigen Temperaturen [15]. Darüber hinaus ist die Herstellung der Mischkeramiken wie  $\text{Si-O-C}$  oder  $\text{Si-C-N}$  möglich. Die Formgebung durch Prozesse der Kunststofftechnologie an Luft und die Verwendung von Füllern ermöglichen, ein breites Spektrum von Verbundwerkstoffen mit verschiedenen Formen und eingestellten chemischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften herzustellen [7].

Eine prinzipielle Einschränkung der Polymer-Pyrolyse liegt in der Dichteerhöhung, die zur Bildung von Porosität und Rissen führt und hohe Schwindung verursacht. Der Einsatz von Füllstoffen im Gemisch mit präkeramischen Polymeren ermöglicht es, die Schwindung und Porosität zu reduzieren.

### 2.2.1 Inerte Füllstoffe

Eine erste Erwähnung partikelgefüllte Pyrolyse-Keramiken erfolgte in der Arbeit von Yajima et al. [43]. In dieser Arbeit wurde  $\text{SiC}$ -Pulver mit Polycarbosilan als Binder versetzt und bei Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  unter Stickstoff pyrolysiert, wobei

keine Reaktionen zwischen Pulver und Polymer beobachtet wurden. Die Schwindung der so gewonnenen SiC-Keramik nach der Pyrolyse lag bei null, die Werte der 3-Punkt-Biegefestigkeit erreichten 150 MPa. Die chemische Analyse zeigte, dass der SiC-Gehalt nahezu 100 % betrug. In weiteren Untersuchungen von Yajima et al. wurde Borodiphenylsiloxan als Binder mit SiC- bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvern verwendet [44]. Bei den erhaltenen Keramiken wurde ebenfalls keine Dimensionsänderung nach der thermischen Behandlungen nachgewiesen. Jedoch wurde von Greil et al. durch die Modellierung von Dimensionsänderungen bei der Polymer-Pyrolyse festgestellt, dass die Nullschwindung beim Einsatz inerter Füller nur im porösen Gefüge erreicht werden kann [45]. Die Situation verändert sich wesentlich bei der Verwendung reaktiver Füllstoffe.

### 2.2.2 Reaktive Füllstoffe

Die Verwendung von reaktiven Füllstoffen wurde von Greil et al. vorgeschlagen. Erstmals wurde hierzu Titanpulver als reaktiver Füller im Polysiloxan-System verwendet [46]. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlage der füllergesteuerten Reaktionspyrolyse (AFCOP - Active Filler-controlled Pyrolysis), die von Greil und Mitarbeitern konzipiert und entwickelt wurde [17]. Das AFCOP-Verfahren eröffnet die Möglichkeit, sogenannte polymerabgeleitete Keramik herzustellen, die sich durch niedrige Schwindung und geringe Porosität auszeichnen. Das Verfahrensprinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen reaktiven Füllstoffen und einem präkeramischen Polymer, das thermolytisch in Gegenwart der Füllstoffe in inerte oder reaktive Atmosphäre zur Kompositkeramik umgebaut wird. Im Verlauf der Thermolyse können Bestandteile des in Umwandlung befindlichen Polymers mit den Füllstoffen, mit der Pyrolyseatmosphäre oder die durch thermische Behandlung aus dem Polymer abgegebenen Kohlenwasserstoffe mit den Füllstoffen reagieren und neue Phasen bilden. Eine mögliche Volumenzunahme, die mit der Carburierung/Nitridierung verbunden ist, ermöglicht die Schwindung und die Porosität des Endproduktes zu reduzieren. Auf diese Weise bietet das Reaktionspyrolyseverfahren vielfältige Möglichkeiten für die Herstellung kompakter Bauteile aus präkeramischen Polymeren mit verschiedenen Zusammensetzungen und Eigenschaften. Als Füller können Übergangsmetalle (Ti, Cr, Mo, Nb, etc.), Al oder B, Si sowie entsprechende Metallsilizide und -boride verwendet werden [47, 48].

### 2.2.3 Beschichtungen aus präkeramischen Polymeren

Wärmedämmschichten sowie Barrierebeschichtungen gegen Korrosion und Oxidation ermöglichen, die Stabilität von Substraten in aggressiver Umgebung zu verbessern. Die Oxid-Keramiken oder Nicht-Oxid-Keramiken eignen sich zu diesem Zweck infolge ihrer hervorragenden Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Häufig werden konventionelle Beschichtungsmethoden wie thermisches Spritzen,

chemische (CVD: chemical vapour deposition) oder physikalische Gasphasenabscheidung (PVD: physical vapour deposition) zur Herstellung keramischer Beschichtungen angewandt [49].

Die Anwendung von polymerabgeleiteten Keramiken als Beschichtung ermöglicht es, die Vorteile präkeramischer Polymere zu nutzen. Zu diesen Vorteilen gehören die Verwendung kostengünstiger Fertigungsrouten aus der Polymerverarbeitungstechnologie wie Tauch- oder Sprühbeschichtung, niedrige Umwandlungstemperaturen sowie die Steuerung der Mikrostruktur und Eigenschaften durch die Zusammensetzung und thermische Behandlung [15].

Der Bereich, in dem Pyrolyse-Keramiken als Beschichtung verwendet werden können, ist recht breit. Barrierebeschichtungen aus präkeramischen Polymeren für metallische und keramische Bauteile besitzen praktisches Interesse für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt sowie für weitere Industriezweige. Die Oxidationsbeständigkeit von den mit einem präkeramischen Polymer beschichteten Verbundwerkstoffen und Kohlenstofffasern wird schon seit einiger Zeit untersucht. So wurde von Chaudhary und Harris [50, 51] über die erfolgreiche Herstellung von Si-O-C-Oxidationsschutzschicht auf Graphitfasern mit Dicken von  $0,1 \mu\text{m}$  berichtet. Die Untersuchungen der Beschichtung des C/C-SiC - Substrats von Aldinger et al. ergaben, dass die Oxidation des Substrats bei  $1400^\circ\text{C}$  durch Auftragen der Si-B-C-N-Schicht nahezu vollständig verhindert werden kann [52]. Über Si-C-N-Schichten auf einem C/C-SiC-Verbundstoff wurde von Bill et al. berichtet. Dabei wurde eine rissfreie Beschichtung mit einer Dicke von  $5 \mu\text{m}$  durch Tauchverfahren mit dem Zusatz von Si-Pulvern in einer Polymer-Lösung hergestellt. Die Oxidationsbeständigkeit der beschichteten Proben war deutlich höher im Vergleich zu den unbeschichteten Proben [53].

Die Entwicklung der Schutzschichten für Bau- und Edelstähle sowie Superlegierungen und Keramiken wird ebenfalls intensiv durchgeführt [54–60]. Mucalo et al. berichteten über eine Schutzschicht auf einem Bau- und Edelstahl mittels Tauch- und Schleuderverfahren von Polycarbosilan und nachfolgender Pyrolyse. Die rissfreie amorphe SiC-Schicht auf Edelstahl mit Härtewerten von  $5,5 \text{ GPa}$  und eine Dicke von  $5 \mu\text{m}$  konnte nur bis zu Pyrolysetemperaturen von  $800^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Eine weitere Erwärmung des beschichteten Substrats führte zur Rissbildung in der Beschichtung. Bei Pyrolyse der beschichteten Baustahlproben entstanden Risse schon bei  $700^\circ\text{C}$  [55]. Weitere Untersuchungen in diesem Bereich zeigten die Möglichkeit der Herstellung von Schutzschichten mit einer Dicke von  $18 \mu\text{m}$  und Härten von bis zu  $5 \text{ GPa}$  bei Verwendung einer Mischung aus Polysiloxan und dem submikronen  $\text{TiSi}_2$ -Pulver [61]. Zwischen Beschichtung und Stahl wurde eine Diffusionsschicht nachgewiesen, die die gute Haftung der Beschichtung mit dem Substrat gewährleistet [59]. Günthner et al. berichteten in einer Arbeit, dass die mechanischen Eigenschaften nicht nur von eingesetzten Präkursoren, sondern auch von der Temperatur und der Atmosphäre bei der Pyrolyse abhängen. Hierdurch

wurde eine Si-C-N-Barrierbeschichtung mit einer Härte von 13 GPa und E-Modul von 155 GPa aus Polysilazan nach der Pyrolyse bei 1000 °C unter Stickstoff hergestellt, wobei Werte der gleichen Eigenschaften der aber unter Sauerstoff pyrolysierten Beschichtungen geringer waren [60].

Die Verwendung einer Multilayerbeschichtung ermöglicht ebenfalls, die Eigenschaften von Beschichtungen zu modifizieren. So wurde eine rissfreie Schutzschicht auf Baustahl durch thermische Umwandlung in Luft bei 700 °C erzeugt [62]. Eine Haftschrift, die auf ein Substrat vorher aufgebracht wurde, verbessert die Haftung zwischen Substrat und Deckschicht und kann bereits allein wie eine Schutzschicht verwendet werden. Die Kombination der beiden Schichten ergibt einen stabilen Oxidationsschutz und eine rissfreie Beschichtung für Stähle und Superlegierungen [63].

Neben Schutzschichten können mit diesen Verfahrensgruppen auch strukturierte und Funktionsschichten hergestellt werden. Dabei werden Oberflächenstrukturen durch Entnetzungs- und Entmischungsprozesse von zwei verschiedenen Präkursoren und nachfolgende Pyrolyse erzeugt. Infolge der hohen spezifischen Oberfläche, Oberflächenrauigkeit sowie des Benetzungsverhaltens in Verbindung mit keramischen Eigenschaften wie hohe Härte, Wärmebeständigkeit und chemische Stabilität können solche Beschichtungen in den verschiedenen Spezialanwendungen eingesetzt werden [64–66].

### 2.3 Überblick über Tantal-Systeme

Tantal ist ein stahlgraues mit einem Stich ins Blaue gehendes Metall, das die Anwendung im Maschinenbau und in der Energiegewinnung als Bauteil in Hochtemperaturanlagen oder als Legierungselement infolge seiner einzigartigen Eigenschaften (vgl. Tabelle 2.2) wie hohe Schmelztemperatur, Härte sowie Erosions- und Korrosionsbeständigkeit findet. Unter anderem wird dieses Metall in der Elektronik, in der Tantal-Kondensatoren allgemein verbreitet sind, und in der Medizin wegen seiner Biokompatibilität verwendet. Tantal reagiert bei hohen Temperaturen

**Tabelle 2.2:** Auszugsweise Eigenschaften von Tantal

Eigenschaften bei 298 K	Einheit	Wert	Quelle
Dichte ( $\rho$ )	$\text{g cm}^{-3}$	16,62-16,66	[67]
Schmelztemperatur ( $T_m$ )	°C	2996	[67]
Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ )	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	54,4	[68]
WAK* ( $\alpha$ )	$10^{-6} \text{K}^{-1}$	6,5	[68]
Vickers-Härte ( $HV$ )	MPa	206-873	[69], [70]
Elastizitätsmodul ( $E$ )	GPa	148-227	[71], [70]

\*WAK - Wärmeausdehnungskoeffizient

leicht mit allen Gasen außer mit Inertgasen [69]. Das Reaktionsvermögen von Tantal mit Elementen wie Stickstoff, Sauerstoff, Silizium und Kohlenstoff betrifft direkt das Thema der vorliegenden Arbeit und wird im Folgenden kurz betrachtet.

### 2.3.1 System Ta-C

Bei hoher Temperatur reagiert Tantal mit Kohlenstoff unter Bildung von Carbiden. Es wurden zwei Phasen von Carbiden, ein Subcarbid in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen -  $Ta_2C$  und ein Monocarbid - TaC nachgewiesen [72]. Erste stabile Phase mit engem Homogenitätsbereich ist  $Ta_2C$  ( $TaC_{0,5}$ ), in dem die Metallatome hexagonal gepackt sind. Mit Erhöhung des Kohlenstoffgehalts bildet sich eine neue Phase mit einem kubischen Gitter und einer Grenzzusammensetzung von  $TaC_{1,00}$ , vgl. Abbildung 2.4.

Tantalcarbide (TaC) weist mit  $3985^\circ C$  einen der höchsten Schmelzpunkte aller bekannten Stoffe auf. Darüber hinaus besitzt TaC eine sehr hohe Härte und einen hohen Elastizitätsmodul sowie eine hohe chemische Stabilität (vgl. Tabelle 2.3). Die Carbide sind bei Raumtemperatur in den meisten Lösungen nichtoxidierender Säuren und Basen stabil, lösen sich jedoch leicht in Salpetersäure ( $HNO_3$ ), Flusssäure (HF) und oxidierenden Salzlösungen. Beim Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre tritt bis  $3000^\circ C$  keine Reaktion zwischen den Komponenten auf. Oberhalb  $3000^\circ C$  wird TaC durch Entkohlung zu Ta reduziert. In Stickstoffatmosphäre verhält sich TaC bis  $2700^\circ C$  inert [73]. Oxidation des Carbides setzt in Sauerstoffatmosphäre oberhalb  $800^\circ C$  unter Bildung von  $Ta_2O_5$ -Schichten ein, die vor dem weiteren

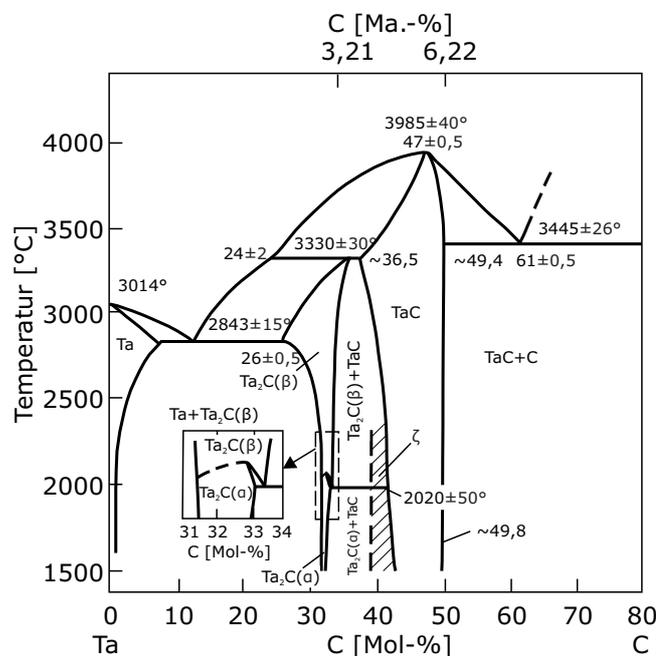


Abb. 2.4: Zustandsdiagramm Ta-C [19]

**Tabelle 2.3:** Eigenschaften von Tantalcarbiden

Eigenschaften	Einheit	Ta <sub>2</sub> C	TaC	Quelle
Dichte ( $\rho$ )	$\text{g cm}^{-3}$	14,8-15,22	14,4-14,8	[74], [75]
Schmelztemperatur ( $T_m$ )	$^{\circ}\text{C}$	3327-3400	3880-3985	[74], [19]
Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ )	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	—	22,2	[74], [72]
WAK* ( $\alpha$ )	$10^{-6} \text{K}^{-1}$	7,8	6,29-8,29	[72], [76]
Vickers-Härte ( $HV$ )	GPa	13,3-19,61	14,6-29	[73], [75]
Elastizitätsmodul ( $E$ )	GPa	—	285-560	[73], [76]

\*WAK - Wärmeausdehnungskoeffizient

Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung nicht schützen. Die Umwandlung von TaC zu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfolgt dabei unter Oxidation des carbidischen Kohlenstoffs unter Bildung von Kohlenmonoxid (CO) [72]. TaC zeigt Elektronenleitung, deren Wert von Fremdatomen im Carbid abhängig ist [67].

### 2.3.2 System Ta-O

Die Reaktionen des Tantals mit Sauerstoff lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. In der ersten Gruppe erfolgt die Lösung von Sauerstoff im Metallgitter und die Bildung der Suboxide bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff unter Temperatur- und Druckerhöhung. Die Bildungsreaktionen der kristallinen Oxide treten in der zweiten Gruppe auf, in der das Metall in den verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt [67].

Sauerstoff bildet eine feste Lösung mit Tantal infolge der Sauerstoffabsorption auf der Tantaloberfläche ab 300°C und der weiteren Diffusion im Metallgitter; danach bilden sich die Suboxide. Die Struktur der Suboxide ist der Tantalstruktur ähnlich, lässt sich jedoch bei der Röntgenstrukturanalyse unterscheiden [67]. Die Suboxide, die in der Literatur beschrieben sind, haben folgende Zusammensetzungen: (TaO<sub>x</sub>), (TaO<sub>y</sub>), (TaO<sub>z</sub>) und (TaO<sub>u</sub>) [77–79]. Diese Phasen sind als instabil beschrieben worden und können nicht im reinen Zustand hergestellt werden. TaO<sub>x</sub> (Ta<sub>6</sub>O) bildet sich etwa bei 300°C, TaO<sub>y</sub> (Ta<sub>4</sub>O) unterhalb von 500°C, TaO<sub>z</sub> (Ta<sub>2</sub>O) bei 500° bis 1200°C und TaO<sub>u</sub> oberhalb 1500°C und einem Sauerstoffpartialdruck von < 1,33 Pa [78]. Die Zusammensetzung von TaO<sub>u</sub> ist noch nicht bekannt; TaO<sub>u</sub> besitzt vermutlich weniger Sauerstoff als die TaO-Phase [79].

Bei der Oxidation des Tantals zu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bilden sich TaO und TaO<sub>2</sub> als Zwischenschichten zwischen dem Metall und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. TaO und TaO<sub>2</sub> wurden ebenfalls als instabile Phasen in der Literatur beschrieben. Bei Erwärmung mit Sauerstoff oxidieren sie zur einzigen stabilen Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase [78].

Tantalpentoxid besitzt zwei polymorphe Phasen, und zwar  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, auch als Hoch- und Niedertemperaturmodifikation bezeichnet. Phasenumwandlung erfolgt bei Temperaturen um 1320°C (vgl. Abbildung 2.5) [81]. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weist einen hohen Brechungsindex auf und kommt bei der Herstellung optischer

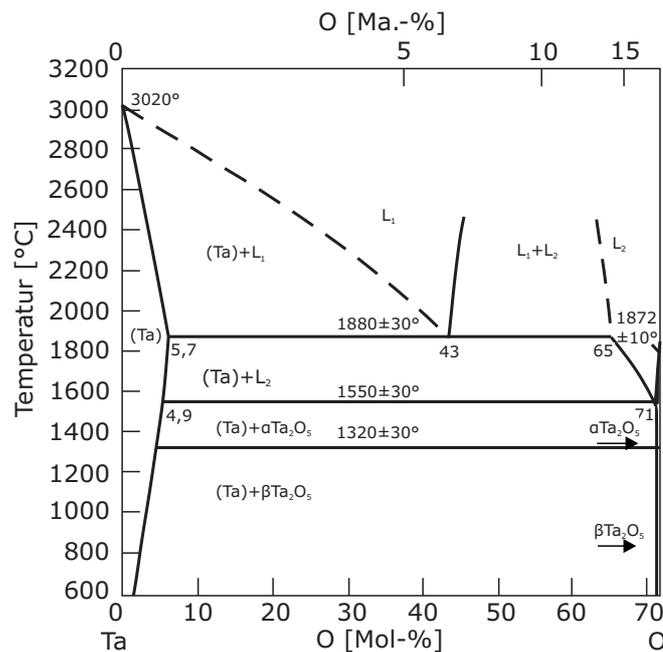


Abb. 2.5: Zustandsdiagramm Ta-O [80]

Schichten zur Anwendung, ist unlöslich in meisten Chemikalien außer in Flusssäure und deren Lösungen mit Salpetersäure oder konzentrierter Schwefelsäure sowie geschmolzenen Alkalihydroxiden und Pyrosulfaten [74]. In Tabelle 2.4 sind einige Eigenschaften von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dargestellt.

Tabelle 2.4: Eigenschaften von Tantalpentoxid

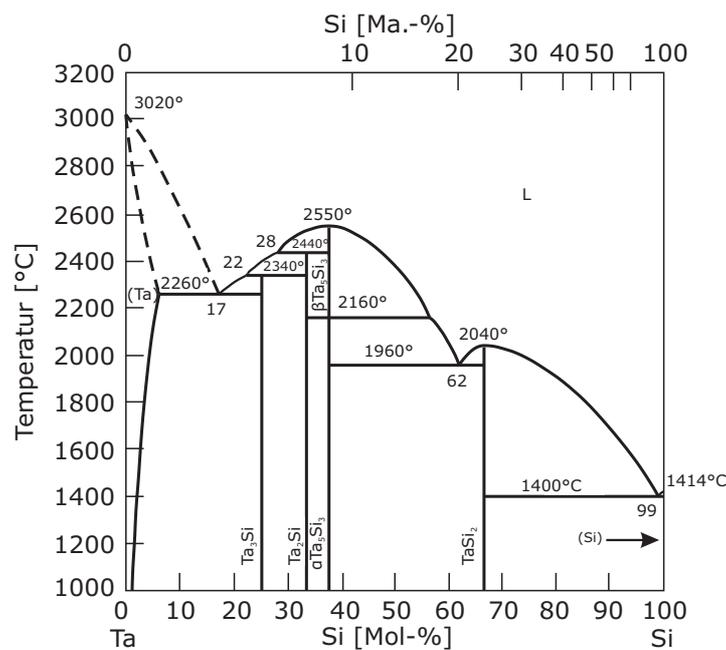
Eigenschaften	Einheit	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Quelle
Dichte ( $\rho$ )	$\text{g cm}^{-3}$	7,3-8,73	[82], [67]
Schmelztemperatur ( $T_m$ )	$^{\circ}\text{C}$	1785: $\beta$ -Phase 1872: $\alpha$ -Phase	[82]
WAK* ( $\alpha$ )	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0,8: 0 – 400 $^{\circ}\text{C}$ 4,0: 500 – 800 $^{\circ}\text{C}$	[82]
Vickers-Härte ( $HV$ )	GPa	6,169	[82]

\*WAK - Wärmeausdehnungskoeffizient

### 2.3.3 System Ta-Si

Über Tantal-Disilizid ( $\text{TaSi}_2$ ) wurde erstmalig von Hönigschmid berichtet [83]. Drei weitere Tantal-Silizide wurden von Brewer et al. bei Untersuchungen verschiedener Silizidgemische entdeckt und als  $\text{TaSi}_{0,2}$ ,  $\text{TaSi}_{0,4}$ ,  $\text{TaSi}_{0,6}$  identifiziert [84]. Später

wurden drei stöchiometrische Phasen:  $Ta_{4,5\pm 0,5}Si$ ,  $Ta_2Si$ ,  $Ta_5Si_3$ , die den von Brewer et al. bezeichneten Siliziden entsprechen, von Nowotny, Kieffer, Schachner und Benesovsky bei Röntgenuntersuchungen nachgewiesen [85]. Die Phase  $Ta_5Si_3$  existiert in der Hoch- ( $\beta$ -Phase) und Niedertemperaturmodifikation ( $\alpha$ -Phase) (vgl. Abbildung 2.6). Weitere Untersuchungen in diesem Bereich ergaben, dass  $Ta_{4,5\pm 0,5}$  vermutlich eine metastabile Phase darstellt, die für die Stabilisation einen gewissen Grad an Verunreinigungen benötigt, was im reinen Ta-Si System unmöglich ist [86]. Später wurde eine andere  $Ta_3Si$ -Phase statt  $Ta_{4,5\pm 0,5}Si$  im reinen Ta-Si System nachgewiesen, die mit dem von Brewer et. al. gewonnenen Beugungsbild von  $TaSi_{0,2}$  gut übereinstimmt. Außer den bereits genannten Tantal-siliziden wurden von Nowotny et al. über ein weiteres metastabiles Ta-Silizid mit von den anderen Siliziden abweichender Struktur berichtet [85]. Dieses Silizid hat ebenfalls die Summenformel  $Ta_5Si_3$ , weist jedoch eine hexagonale  $D8_8$ -Struktur auf. Später wurde die gleiche Verbindung von anderen Forschern hergestellt, und es wurde festgestellt, dass diese Ta-Silizid-Phase durch Verunreinigungen wie z. B. Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff stabilisiert werden kann [86,87].



**Abb. 2.6:** Zustandsdiagramm Ta-Si [88]

Die Oxidationsbeständigkeit der Tantal-Silizide steigt mit Zunahme des Si-Gehalts bis 70-90 Atom-%. Bei der Oxidation bildet sich ein dünner Film aus  $SiO_2$  auf der Oberfläche, der vor weiterem Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung bis  $1000^\circ C$  schützt. Jedoch blättern die Beschichtungen aus Tantal-Siliziden bei hoher Temperatur ab und schützen nicht vor weiterer Oxidation [67]. Verdünnte Alkalien und Mineralsäuren außer Flusssäure wirken auf  $TaSi_2$  nicht lösend, während

geschmolzene Alkalien Tantal-Disilizide sehr schnell zersetzen [67]. In Tabelle 2.5 sind einige Eigenschaften von Tantal-Siliziden zusammengefasst.

**Tabelle 2.5:** Eigenschaften von Tantalsiliziden

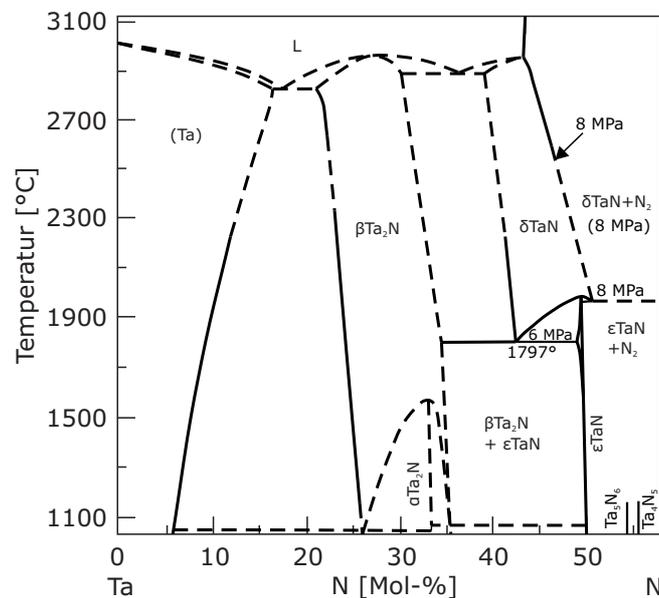
Eigenschaften	Einheit	Ta <sub>3</sub> Si	Ta <sub>2</sub> Si	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TaSi <sub>2</sub>	Quelle
Dichte ( $\rho$ )	$\text{g cm}^{-3}$	12,86	13,55	13,4	9,1	[19]
Schmelztemperatur ( $T_m$ )	$^{\circ}\text{C}$	2510	2450	2500	2200	[19]
WAK* ( $\alpha$ )	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-	-	5,5-8,0	8,9-10,7	[19]
Vickers-Härte ( $HV$ )	GPa	10-12	12-15	12-15	10-12	[71]

\*WAK - Wärmeausdehnungskoeffizient

### 2.3.4 System Ta-N

Die Möglichkeit der Reaktion zwischen Tantal und Stickstoff entsteht bei Verwendung von Stickstoff als Gasatmosphäre bei der Pyrolyse in Verbindung mit präkeramischen Polymeren. Deshalb wird das System Ta-N ebenfalls in Betracht gezogen.

Drei Hauptphasen, Ta<sub>2</sub>N,  $\delta$ -TaN,  $\epsilon$ -TaN, wurden im reinen System Ta-N gefunden (vgl. Abbildung 2.7) [90–93]. Die letzten zwei Phasen unterscheiden sich durch ihr Kristallgitter. Darüber hinaus wurde später über drei andere Phasen, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, berichtet [94–98]. Diese Phasen reagieren empfindlich auf den Stickstoffpartialdruck und benötigen bestimmte Bedingungen für die Herstellung ihrer Nitride im reinen Zustand. So wurde von Terao festgestellt, dass Ta<sub>2</sub>N der letzte Schritt in der Phasenumwandlung bei der Erwärmung dünner Schichten von Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>



**Abb. 2.7:** Zustandsdiagramm Ta-N [89]

im Vakuum oberhalb 1400°C ist und die Umwandlung durch solche Phasen wie Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> und  $\epsilon$  – TaN nacheinander abläuft [96].

In den chemischen Eigenschaften gleichen die Nitride sehr stark dem Tantalmetall. Sie reagieren mit einem Gemisch aus Fluss- und Salpetersäure. Mit Salzsäure und Salpetersäure findet keine Reaktion statt. Die Oxidation des Nitrides beginnt in Luft ab 800°C [99]. Tabelle 2.6 stellt auszugsweise die Eigenschaften der Tantal-Nitride dar.

**Tabelle 2.6:** Eigenschaften von Tantalnitriden

Eigenschaften	Einheit	Ta <sub>2</sub> N	TaN	Quelle
Dichte ( $\rho$ )	g cm <sup>-3</sup>	15,78-15,86	13,7-14,36	[19]
Schmelztemperatur ( $T_m$ )	°C	2970	3087	[72]
Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ )	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	10	5,5-12,1	[72]
WAK* ( $\alpha$ )	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	5,2	3,2	[74]
Vickers-Härte ( $HV$ )	GPa	31,8	10,89	[74]

\*WAK - Wärmeausdehnungskoeffizient

## 3 Experimentelle Durchführung

### 3.1 Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Simulation von Phasengleichgewichten im untersuchten Stoffsystem wurden mittels des kommerziell erhältlichen Software-Pakets HSC Chemistry 7.16 (Fa. Outotec Oy, Pori, Finnland) [100] durchgeführt. Das Programm berechnet die Stoffmenge der Systemkomponenten durch numerische Lösung linearer Gleichungssysteme, sodass die Gibbssche freie Enthalpie des gesamten Stoffsystems bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur minimal ist. Als mögliche Produktphasen wurden gasförmige, flüssige und feste chemische Verbindungen der Elemente Ta, Si, O, C, H und N in Betracht gezogen. Die Ergebnisse der Berechnungen wurden für die Erstellung der Gleichgewichtsphasendiagramme des kumulativen Massegehalts der kondensierten Produktphasen und des Volumengehalts in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet. Die thermodynamischen Daten der einzelnen chemischen Verbindungen und Elemente wurden der eingebauten Datenbank des Software-Pakets entnommen.

### 3.2 Ausgangsstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei kommerziell erhältliche Polysiloxan-Systeme (vgl. Tabelle 3.1) als Matrixvorstufe eingesetzt. Sie unterscheiden sich im Vernetzungsmechanismus und im Gehalt an funktionellen und Restgruppen. Methylpolysiloxan PMS (MK, Fa. Wacker, Burghausen) ist ein lösemittelfreies, festes Methylsiliconharz mit wenigen Molprozenten von Ethoxy- und Hydroxygruppen, die bei der Kondensationsvernetzung Wasser und Ethanol als Spaltprodukte bilden. PMS ist löslich in Aromaten, Estern und Ketonen sowie in ausgewählten Paraffinen und Chlorkohlenwasserstoffen [101]. Als Katalysator für die Vernetzungsreaktion von PMS wurde Aluminiumacetylacetonat (1 Ma.-% bezogen auf die Polymereinwaage) verwendet. Die typische Vernetzungstemperatur beträgt 200°C. Als zweites präkeramisches Polymer wurde ein lösemittelfreies, flüssiges Methylphenylvinylhydridopolysiloxan, PMPS (H62C, Fa. Wacker, Burghausen), ausgewählt. Es handelt sich um ein zweikomponentiges System aus einem H62A-Polymer mit Vernetzer und einem H62B3-Polymer, das den Platinkatalysator enthält. Die Komponenten liegen im fertigen H62C-Polymer im Mischungsverhältnis 10:1 vor. Das Aushärten verläuft oberhalb 70°C ohne flüchtige Spaltprodukte. Die Vernetzung erfolgt zwischen Vinyl- und H-Gruppen des Polysiloxans durch eine Hydrosilylierungsreaktion,

die mittels eines Hexachlorplatinkomplexes ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) katalysiert wird, vgl. auch Abschnitt 2.1.3 [102].

**Tabelle 3.1:** Eingesetzte Polysiloxansysteme

Bezeichnung	Hersteller	Chemische Zusammensetzung, Ma. – %	Dichte, $\text{g cm}^{-3}$
MK (PMS)	Wacker Chemie	30,8 Si; 52,7 O 13,2 C; 3,3 H	1,15
H62C (PMPS)	Wacker Chemie	28,1 Si; 17,7 O 48,2 C; 6,0 H	1,10

Als partikuläre Füllstoffe kamen Tantal-Pulver ( $\text{Ta} < 100 \mu\text{m}$ , Fa. ChemPur, Karlsruhe;  $\text{Ta} < 2 \mu\text{m}$ , Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe) sowie Tantalcarbid ( $\text{TaC}$ , ChemPur, Karlsruhe) zur Anwendung. Die mittlere Korngröße ( $d_{50}$ ) wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  mittels Lasergranulometrie (Mastersizer 2000, Fa. Malvern Instruments GmbH, Herrenberg) ermittelt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Füllstoffen.

**Tabelle 3.2:** Eingesetzte Füllstoffpulver

	Tantal	Tantal	Tantalcarbid
Hersteller	Chempur	Alfa Aesar	Chempur
Dichte, $\text{g cm}^{-3}$	16,6	16,6	13,9
Reinheit, %	99,9	99,9	–
Korngröße ( $d_{50}$ ), $\mu\text{m}$	29	1,9	1,5

Für die Herstellung der Beschichtungen wurde Graphit-Folie (Fa. SGL Carbon) als Substrat und Polyethylenoxid (Fa. Albon-Chemie, Metzingen) sowie Fettalkoholethoxylat (Fa. Albon-Chemie, Metzingen) als Bestandteile des Schlickers in Anwendung verwendet (vgl. Tabelle 3.3).

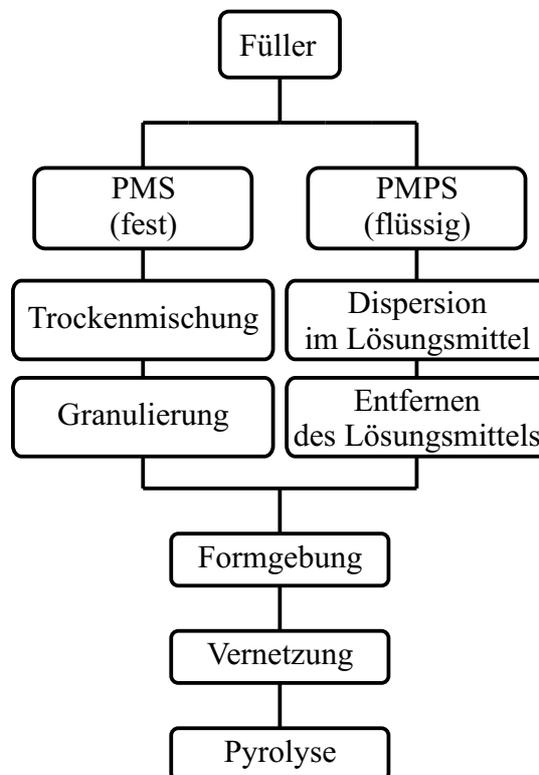
**Tabelle 3.3:** Ausgangsstoffe für die Beschichtungen

Bezeichnung	Hersteller	Dichte, $\text{g cm}^{-3}$	Bemerkungen
MK (PMS)	Wacker Chemie	1,15	
Ta-Pulver	Alfa Aesar	16,6	$d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$
TaC-Pulver	Chempur	13,9	$d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$
Wasser	–	1	
Butylacetat	–	0,88	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_4\text{H}_9$
Polyethylenoxid	Albon-Chemie	1,127	Verdickungsmittel
Aluminium(III)-acetylacetonat	Merck	1,27	Katalysator
Fettalkoholethoxylat (Alboclean n24-5)	Albon-Chemie	-	Tensid
Graphit-Folie (F10010TH)	SGL Carbon	2,1-2,3	Substrat

### 3.3 Herstellung der Prüfkörper

#### 3.3.1 Herstellung der Polymer-Füller-Mischungen

Das Schema des Herstellungsprozesses von festen Prüfkörpern aus präkeramischen Polymeren ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Pulverpräparation für die Formgebung richtete sich nach den rheologischen Eigenschaften der Polymerpräkursoren. Der Füllstoffgehalt betrug 40 Vol.-%. Metallische Pulver wurden vor der Mischung im Ultraschallbad 5 min. mit Aceton gewaschen, im Rotationsverdampfer (Fa. IKA®, Staufen) getrocknet und anschließend durch ein 100- $\mu\text{m}$ -Sieb fraktioniert. Gereinigte Füllstoffpulver und der Katalysator wurden mit PMS mit Hilfe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugeln über 48 Stunden im Überkopfmischer vermischt. Anschließend wurden die gewonnenen Pulver ebenfalls durch einen 100  $\mu\text{m}$  gesiebt.



**Abb. 3.1:** Prozessschema zur Prüfkörperherstellung

Die Herstellung der Mischungen mit PMPS wurde wegen seines hochviskosen Zustandes durch Pulverpartikelbeschichtungen durchgeführt. Die Füllstoffpulver wurden nach der Reinigung in Cyclohexan im Dreihals-Kolben eingemischt. Das Polymer wurde unter kontinuierlichem Rühren zugetropft und nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum unter langsamem Rühren, um das Absetzen der Füllstoffpulver zu verhindern, abgezogen.

### 3.3.2 Formgebung

Bei der Kondensationsvernetzung von PMS spaltet sich Wasser (Gl. 2.16) ab, was zur Blasenbildung führt. Um einen Probenkörper ohne Blasen zu erhalten, muss die Vernetzung unter Druck ablaufen. PMPS vernetzt hingegen ohne die Abgabe von Spaltprodukten. Jedoch konnten PMPS-basierte Mischungen aufgrund ihrer pastösen Konsistenz nicht mehr druckfrei vergossen werden. Daher wurden die beiden Mischungen sowohl aus PMS als auch aus PMPS in einer Laborpresse mit einem Heizelement (Fa. P/O/Weber, Remshalden) ausgehärtet (vgl. Abbildung 3.2). Die pastösen PMPS-basierten Mischungen wurden mithilfe eines Spatels aus Dreihals-Kolben in die Pressform eingebracht. Die Polymer/Füller-Masse wurden zunächst ohne Druck bis zu einer Temperatur von 200°C aufgeheizt und 120 min drucklos gehalten. Danach wurde der Druck bis zu 55 MPa erhöht. Die Haltezeit bei Endtemperatur betrug 120 min.



**Abb. 3.2:** Laborpresse mit Heizelement

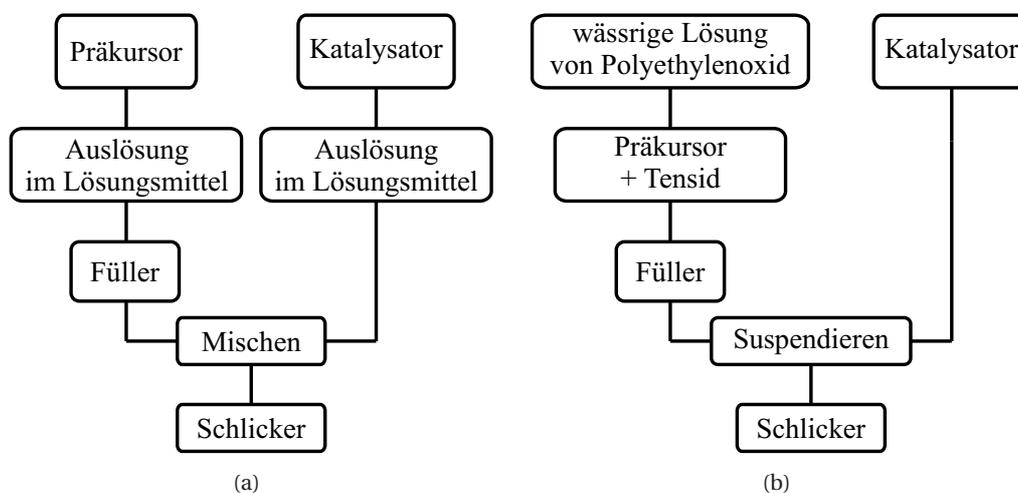
### 3.3.3 Pyrolyse unter Luftausschluss

Die Pyrolyse der Prüfkörper wurde unter Schutzgas (99,99 % Ar bzw. 99,999 % N<sub>2</sub>) in einem Hochtemperatur-Rohröfen (Fa. GERO, Typ HTRH) durchgeführt. Vor dem Sintern wurde der Rohröfen mit den eingebrachten Proben mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Für den Pyrolysezyklus wurden eine Aufheiz- und eine Abkühlgeschwindigkeit von 5 K min<sup>-1</sup> gewählt. Die Maximaltemperaturen wurden von 1000°C bis 1600°C mit Haltezeit von 4 Stunden variiert.

## 3.4 Herstellung von Beschichtungen auf Graphitsubstrat

### 3.4.1 Aufbereitung von Substraten und Schlickern

Die Schlickerentwicklung erfolgte in wässrigen und nicht-wässrigen Systemen mit PMS als präkeramischem Polymer. Die Herstellungsprozesse von Schlickern sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Als Lösungsmittel im nicht-wässrigen System wurde Butylacetat eingesetzt. Das PMS-Polymer wurde in einer definierten Menge von Butylacetat gelöst. Anschließend wurden die Füllerpulver eingerührt. Der Katalysator wurde separat ebenfalls im Lösungsmittel aufgelöst und zur Mischung aus PMS/Füller hinzugefügt (vgl. Abbildung 3.3(a)).



**Abb. 3.3:** Verfahrensschemata zur Schlickerherstellung:  
(a) im nicht-wässrigen System (b) im wässrigen System

Im wässrigen System wurden unterschiedliche Mengen an Polyethylenoxid (PEO) als Verdickungsmittel, das im Wasser nach einem 2-stündigen Rühren gelöst wurde, verwendet (vgl. Abbildung 3.3(b)). Da das PMS-Polymer im Wasser nicht löslich ist, wurde ein Tensid in die PEO-Wasserlösung eingetropft, um eine Suspension herzustellen. Das präkeramische Polymer wurde der Mischung unter ständigem Rühren zugeführt. Die Homogenisierung erfolgte über 24 Stunden mittels eines Magnetrührers. Anschließend wurden das Füllerpulver und der Katalysator in die so gewonnene Suspension eingerührt und weitere 72 Stunden homogenisiert. Die homogenisierten Suspensionen wurden rheologisch untersucht (vgl. auch 3.4.2).

Substrate für die Tauchbeschichtung wurden aus Graphitfolien als Plättchen mit 2 cm Länge mal 1 cm Breite geschnitten. Die geschnittenen Proben wurden 5 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, bei Raumtemperatur 24 Stunden ausgetrocknet und anschließend unter Vakuum bis zu 900 °C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

### 3.4.2 Rheologische Charakterisierung der Beschichtungssysteme

Ziel der rheologischen Untersuchungen war es, das Fließverhalten der Beschichtungssysteme zu ermitteln und die Änderung der Suspensionsviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate zu erfassen. Dazu wurde ein Rotationsviskosimeter mit Kegel/Platte-Messsystem (Fa. Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen) verwendet. Es besteht aus der rotierten kegelförmigen Oberfläche mit einem Kegelwinkel von  $1^\circ$  und der feststehende Platte [103]. Die Messungen erfolgten unter einer konstanten Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  im Scherratenbereich von  $0.1\text{ s}^{-1}$  bis  $100\text{ s}^{-1}$ . Die Messergebnisse der Untersuchungen wurden mit der Software RheoPlus32 (Fa. Anton Paar) ausgewertet.

### 3.4.3 Schichtherstellung

Die Tauchbeschichtung (engl: Dip-Coating) erfolgte mit einer Lineareinheit (Fa. isel Automation KG, Eiterfeld). Die Steuerung der Prozessparameter Haltezeit, Sink- und Ziehgeschwindigkeit erfolgte über die zugehörige Geräte-Software. Um Agglomeration und Sedimentation zu verhindern, wurde der Schlicker zwischen den Beschichtungsvorgängen mithilfe eines Magnetrührers gerührt.

Die Eintauchzeit war für alle Proben gleich und betrug 10 Sekunden. Die Ziehgeschwindigkeit variierte zwischen  $1$  bis  $10\text{ mm s}^{-1}$ . Die beschichteten Proben wurden 20 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Danach wurden die beschichteten und getrockneten Proben 4 Stunden lang im Umluftofen bei  $220^\circ\text{C}$  vernetzt. Die Pyrolyse erfolgte im Hochtemperatur-Rohröfen (Typ HTRH, Fa. GERO, Neuhausen) unter Stickstoffatmosphäre. Für die Pyrolyse der beschichteten Proben wurden zwei Heizzyklen angewandt, die in Tabelle 3.4 dargestellt sind.

**Tabelle 3.4:** Parameter der Pyrolysezyklen

	Temperatur, $^\circ\text{C}$	Haltezeit, min	Aufheiz-/Abkühlraten, $^\circ\text{C min}^{-1}$
<b>Zyklus I</b>	650	60	1
	800	30	1
	1000	240	2
	25	-	2
<b>Zyklus II</b>	650	60	1
	800	30	1
	1000	30	2
	1200	240	2
	25	-	2

## 3.5 Charakterisierungsmethoden

### 3.5.1 Thermische Analyse

Der Begriff *Thermische Analyse* umfasst verschiedene Messmethoden wie die Thermogravimetrie (TG), die Differenz-Thermoanalyse (DTA), die Thermodilatometrie (TD), die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) (*engl.*: Differential Scanning Calorimetry (DSC)) oder die Thermomechanische Analyse (TMA), mit denen die Änderungen der physikalischen oder chemischen Eigenschaften im Werkstoff in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst werden können [3]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Thermogravimetrie, die Differenz-Thermoanalyse und die Dilatometrie als thermische Analysenmethoden eingesetzt.

Die *Thermogravimetrie (TG)* ermöglicht, die Massenänderung einer Probe zu bestimmen und als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit darzustellen. Das Messprinzip besteht in der Registrierung der Massenänderung während der Messung mittels einer elektromagnetisch oder optoelektrisch kompensierenden Waage. Die Massenänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wird aus einem Kompensationssignal festgestellt. Häufig wird TG in Kombination mit DTA oder DSC verwendet, was die Information über die Massen- (TG-Signal) und Temperatur- (DTA-Signal) bzw. Wärmeströmänderung (DSC-Signal) der Probe gleichzeitig ergibt [104].

Bei der *Differenz-Thermoanalyse (DTA)* werden die Temperaturunterschiede ( $\Delta T$ ) zwischen der Probe und einer ausgewählten Referenzsubstanz in einer symmetrischen Messkammer mit den gleichen Heizungsprogrammen registriert. Die Referenzsubstanz darf keine thermischen Ereignisse und keine Reaktion mit dem Probenhalter oder Thermoelement im untersuchenden Temperaturbereich aufweisen [105]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenzmaterial verwendet.

TG-/DTA-Messungen wurden in einer Simultan-Thermowaage (STA 409 C/CD, STA 449 C, Fa. Netzsch, Selb) durchgeführt, um das Pyrolyseverhalten gefüllter Polymere zu untersuchen. Die Messungen erfolgten unter Argon und unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  und einer Gasdurchflussmenge von  $50 \text{ ml min}^{-1}$  bis zu einer Temperatur von  $1650^\circ\text{C}$ .

Bei der *Dilatometrie (TD)* wird die lineare thermische Ausdehnung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Anschließend kann der thermische Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  aus der gemessenen Ausdehnung berechnet werden [104]. Die Untersuchungen der Längenänderung beim Pyrolysevorgang der gefüllten Polymerproben wurden mittels eines Dilatometers (DIL 402 C, Fa. Netzsch, Selb) mit den Messbedingungen wie bei TG-/DTA-Messungen, jedoch nur bis  $1500^\circ\text{C}$ , durchgeführt.

### 3.5.2 Dichte und Porosität

Die Rohdichte ( $\rho$ ), bei der das Gesamtvolumen der Probe einschließlich der geschlossenen und offenen Porosität eingeht, wurde geometrisch bestimmt. Die Skelettdichte ( $\rho_p$ ), die die geschlossenen Poren dem Probenkörper zurechnet, wurde mittels He-Pyknomtrie (AccuPyc 1330 TC, Micromeritics, Aachen) gemessen. Um die absolute (ohne Porosität) Dichte ( $\rho_0$ ) (Reindichte) zu erfassen, wurde zuerst die monolithische Probe durch Aufmahlung in Pulverform ( $<40\mu\text{m}$ ) gebracht. Anschließend wurde die Dichte des gewonnenen Pulvers im selben He-Pyknometer bestimmt.

Offene ( $oP$ ) und geschlossene ( $gP$ ) Porosität wurden mithilfe der ermittelten Dichten nach folgender Formel berechnet:

$$oP = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) \cdot 100\% \quad (3.1)$$

$$gP = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_0}\right) \cdot 100\% \quad (3.2)$$

### 3.5.3 Mikrostruktur und Phasenanalyse

Zum Einholen von Informationen über die Phasenzusammensetzung und das Mikrogefüge der zu untersuchenden Werkstoffe eignen sich mehrere Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden rasterelektronenmikroskopische und röntgenografische Untersuchungen durchgeführt.

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl. scanning electron microscopy (SEM)) ermöglicht, die Werkstoffe bei höheren Vergrößerungen, als dies für die Lichtmikroskopie möglich ist, zu untersuchen. Der Elektronenstrahl, der aus einer Glühkathode stammt, läuft durch ein System von elektromagnetischen Linsen und wird auf die Probe fokussiert. Mittels Ablenkeinheit wird der Primärelektronenstrahl zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Verschiedene Wechselwirkungen, die zwischen den einfallenden Elektronen und dem untersuchten Objekt auftreten und mit Hilfe von verschiedenen Detektoren identifiziert werden können, liefern Informationen über die Beschaffenheit der untersuchten Proben. So machen die aus der Probenoberfläche ausgeschlagenen, energieschwachen Sekundärelektronen (SE-Modus) die Topografie der Probe sichtbar. Die reflektierten Rückstreuielektronen (BSE\* -Modus) liefern den Aufschluss über die Chemie und/oder Form der Probe aus der Ordnungszahldifferenz der einzelnen Elemente [106].

Polierte Schriffe von kompakten Proben und die Oberfläche der beschichteten Substrate wurden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops FEI/Philips XL30

---

\*engl.: back scattered electrons

FEG ESEM, das mit einem energiedispersiven Röntgenspektroskopie-System (EDX) ausgerüstet ist, untersucht. Die Schiffe wurden durch Einbetten in ein aushärtendes Polymerharz, Schleifen auf SiC-Papier und anschließendes Polieren präpariert. Da die elektrische Leitfähigkeit der pyrolysierten Proben und Beschichtungen ausreichte, war die Bedampfung mit Gold nicht nötig. Die REM-Aufnahmen wurden zwischen 5 kV und 20 kV aufgenommen.

### Röntgendiffraktometrie

Das Hauptanwendungsgebiet der Röntgenbeugungsanalyse (engl.: X-Ray diffraction analysis (XRD)) ist die Bestimmung der Phasenzusammensetzung kristalliner Materialien. Außerdem lässt sich die XRD-Analyse für Kristallstrukturuntersuchungen, die Bestimmung von Kristallitgrößen, von Gitterparametern und von mechanischen Spannungen anwenden. Das Untersuchungsverfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Gitteratomen. Die mathematische Beschreibung der Beugung liefert die Braggsche Gleichung (3.3):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (3.3)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge des Röntgenstrahls,  $d$  der Netzebenenabstand und  $\Theta$  der Einfallswinkel der Strahlung ist [107].

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an Pulvern aus den zuvor gemahlten Proben und an Oberflächen beschichteter Proben durchgeführt. Zur Untersuchung der Pulver wurde ein Diffraktometer vom Typ X'Pert Pro (Fa. PANalytical, Almelo, Niederlande) verwendet. Die Beschichtungen wurden mittels eines Diffraktometers vom Typ Empyrean (Fa. PANalytical, Almelo, Niederlande) untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der gepulverten Proben wurden mit monochromatischer  $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ -Strahlung ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,5405980 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{\alpha_2} = 1,5444260 \text{ \AA}$ ) im Messbereich von  $2\theta:10^\circ - 140^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,017^\circ$  und im Messbereich von  $2\theta:10^\circ - 90^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,03^\circ$  bei Beschichtungen aufgenommen, wobei das gesamte System Beschichtung+Substrat untersucht wurde. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mittels des HighScore Plus Softwarepakets (Fa. PANalytical, Almelo, Niederlande).

Zur vergleichenden semi-quantitativen Auswertung der Phasenzusammensetzung wurde die Intensitätsverhältnismethode verwendet. Dazu ist es notwendig, die  $\text{RIR}^\dagger$ -Werte zu ermitteln, die als das Verhältnis des intensivsten Peaks einer Phase  $x$  zum intensivsten Peak von Korund ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und parafokussierender Bragg Brentano Reflexionsgeometrie definiert sind. Die  $\text{RIR}$ -Werte können aus der  $\text{PDF}^\ddagger$ -Datendank [108], die Beugungs-, Kristallographie- und Literaturdaten für die schnelle Identifikation von Materialien beinhaltet, erhalten

---

<sup>†</sup>engl.: Reference Intensity Ratio

<sup>‡</sup>engl.: Powder Diffraction File

werden. Über das Prinzip der Methode wurde in der Arbeit von Chung berichtet [109–111]. Es sollte beachtet werden, dass nicht alle Verbindungen in der PDF-Datenbank berechnete RIR-Werte aufweisen. Deshalb wurde diese Methode nur zum relativen Vergleich der Änderung der Phasenzusammensetzung der untersuchten Proben nach der Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt und in Abschnitt 4.4 detailliert erklärt.

#### 3.5.4 Mikrohärtemessung

Unter dem Begriff Härte wird der Widerstand, den ein Körper dem mechanischen Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt, verstanden [112]. Die Mikrohärteprüfung von monolithischen Proben wurde mittels eines Mikroskops vom Typ Axiophot 2 (Fa. Carl Zeiss, Oberkochen) und mit dem Mikrohärteprüfgerät MHT-10 (Fa. Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen) bei einer Prüfkraft von 4 N und einer Belastungsdauer von 5 s durchgeführt.

Der Härtewert  $HV$  wurde nach dem Vickers-Verfahren nach Gleichung 3.4 berechnet:

$$HV \approx 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (3.4)$$

Dabei ist  $F$  die Prüfkraft (in N) und  $d$  die mittlere Diagonallänge des Eindrucks (in mm).

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Thermodynamische Phasenstabilitätsbetrachtungen

Ziel der thermodynamischen Berechnungen war es, Informationen über die Phasenentwicklung im untersuchten Material während des Pyrolysevorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur zu gewinnen. Für alle untersuchten Systeme wurden die Berechnungen unter Normaldruck in Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre im Temperaturbereich von 1000°C bis 1600°C durchgeführt. Zur Berechnung der Phasengleichgewichte wurde die Zusammensetzung der präkeramischen Polymere in Anlehnung an das Herstellungsblatt [101, 102] elementar (PMS: 0,531 mol Si, 1,591 mol O, 0,531 mol C und 1,594 mol H und PMPS: 0,485 mol Si, 0,534 mol O, 1,94 mol C, 2,898 mol H) vorgegeben. Für die Berechnungen wurden nur thermodynamisch stabile Phasen berücksichtigt. Daher wurde die metastabile SiOC-Phase in Phasendiagrammen als Phasengemische aus SiC, SiO<sub>2</sub> und C dargestellt. Phasen mit einem Phasenanteil von unter 0,1 Ma.-% wurden in den Phasendiagrammen nicht berücksichtigt.

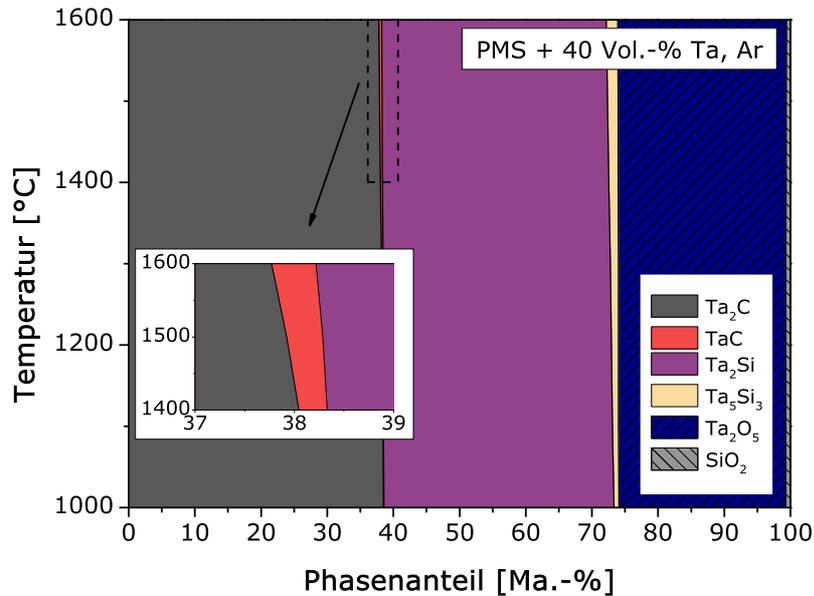
#### 4.1.1 Einfluss der Füllstoffe

Zur Berechnung des Systems PMS+40 Vol.-% Ta wurde 2,582 mol Ta zum Polymer hinzugefügt. Abbildung 4.1 zeigt die festen Phasen, die bei den untersuchten Temperaturen unter inerter Atmosphäre (Annahme: 1,7 mol Ar) miteinander im Gleichgewicht stehen. Es lassen sich drei Hauptphasen unterscheiden: Ta-Carbide, Ta-Silizide und Ta-Oxid sowie SiO<sub>2</sub> als Matrixkomponente unterscheiden. Die interessierte Carbidphase besteht hauptsächlich aus Ta<sub>2</sub>C mit einem geringen Gehalt an TaC und beträgt etwa 37 Ma.-% der kondensierten Phase. Neben den Carbidphasen stehen auch Ta-Silizid- und Ta-Oxidphasen, die sich im untersuchten Temperaturbereich stabil verhalten. Die geringfügige Änderung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts von 0,7 bis 0,6 Ma.-% mit steigender Temperatur deutet auf eine carbothermische Reduktion hin, vgl. Gl. 4.1:



Bei den Berechnungen wurden jedoch nur Ar und H<sub>2</sub> als gasförmige Spezies ermittelt. Der Gehalt an SiO und CO lag unter 0,01 Vol.-%; dieser niedrige Gehalt an SiO und CO kann mit dem geringen Kohlenstoffanteil im Polymer erklärt werden. Der größte Anteil an Kohlenstoff reagiert mit Tantal unter Bildung von TaC, das seinerseits weiter mit Tantal reagiert und zur Bildung von Ta<sub>2</sub>C führt, vgl. Gln. 4.2 und 4.3. Deshalb

scheint plausibel, dass ein geringer Kohlenstoff-Anteil mit  $\text{SiO}_2$  carbothermisch reagieren kann.



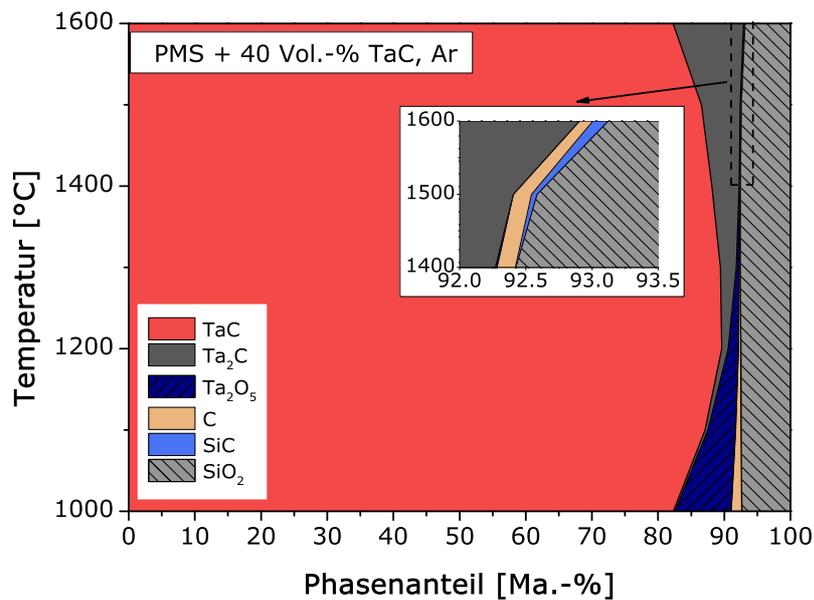
**Abb. 4.1:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+40 Vol.-% Ta in Argon

Die Verwendung von TaC-Pulver (2,017 mol) als Füllstoff mit dem PMS-Polymer führte bei den Berechnungen zur Abwesenheit von Ta-Silizidphasen, vgl. Abbildung 4.2. Im Unterschied dazu wurden unter Verwendung von Ta als Füllstoffe Silizide gefunden, vgl. Abbildung 4.1. Da TaC chemisch stabiler als Ta ist, reagiert TaC nur mit Sauerstoff aus der Polymermatrix unter Bildung von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ab 1100°C reagiert Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Kohlenstoff der polymerabgeleiteten Matrix unter Bildung von TaC und Ta<sub>2</sub>C (vgl. Gl. 4.4). Die Erhöhung des CO-Anteils ab 1100°C in der Gasphase (vgl. Abbildung 4.3) kann somit auf dieses Reaktionsgeschehen zurückgeführt werden. Unterhalb 1100°C steht die CO-Bildung mit der Oxidation von TaC im Zusammenhang.

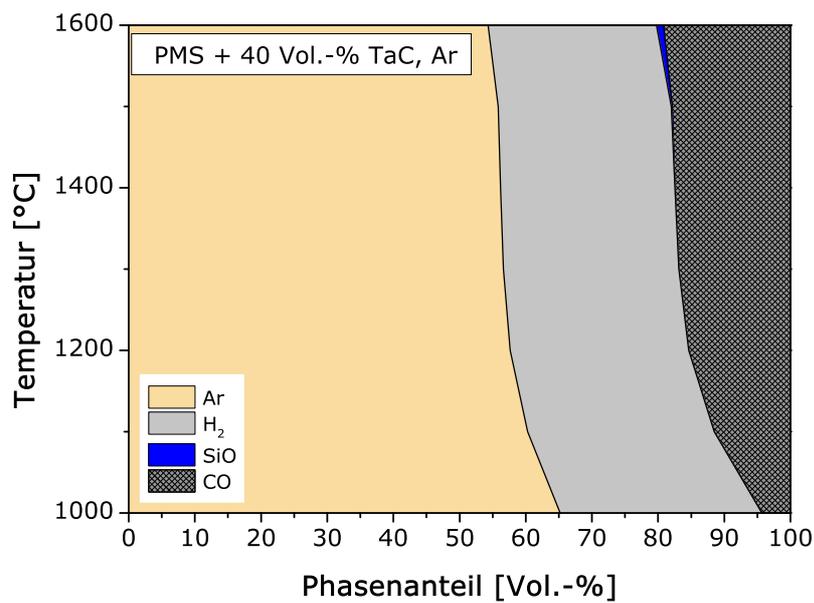


Oberhalb 1400°C tritt ein niedriger SiO-Anteil in der Gasphase auf (vgl. Abbildung 4.3), was auf die Bildung von SiC durch carbothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> (vgl. Gl. 4.1 und 4.5) schließen lässt. Der SiC-Anteil ist aufgrund des geringen Gehalts in der kondensierten Phase im Inset in Abbildung 4.2 dargestellt.





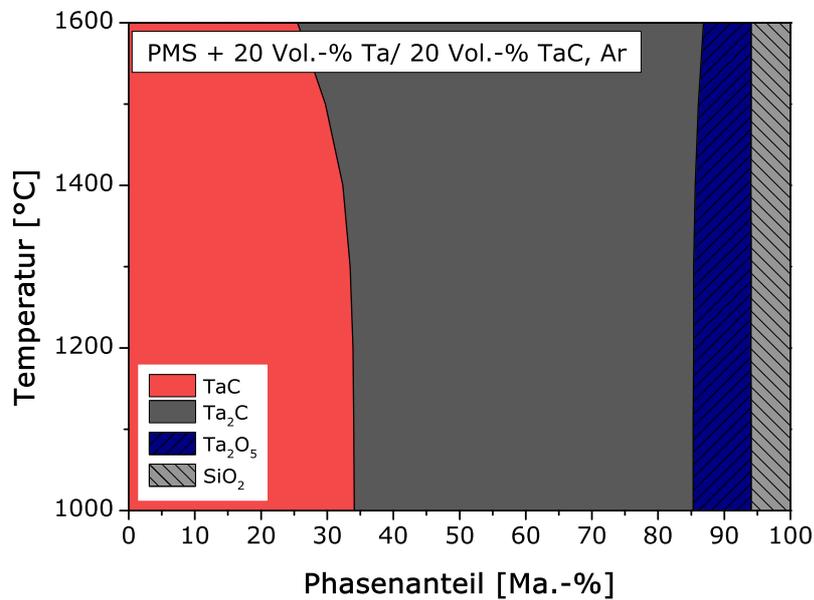
**Abb. 4.2:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+40 Vol.-% TaC in Argon



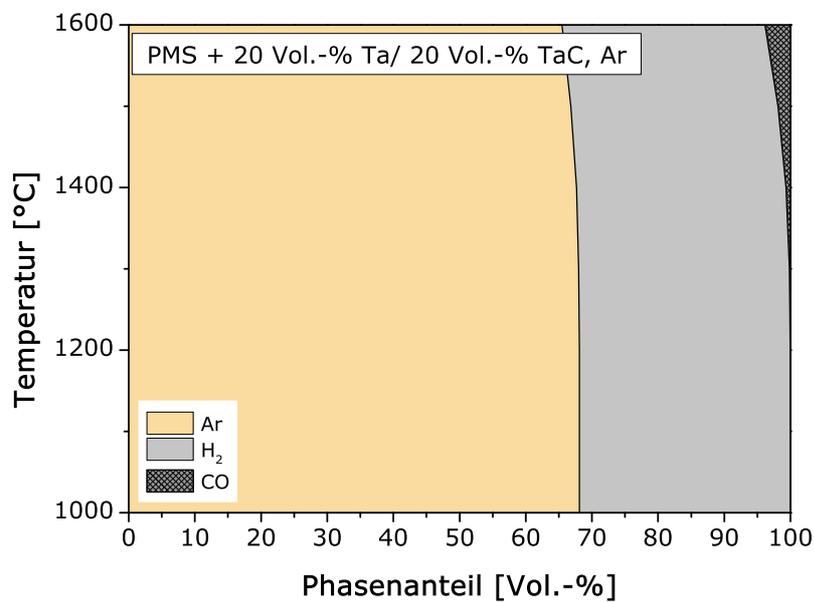
**Abb. 4.3:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+40 Vol.-% TaC in Argon

Die Ergebnisse der Berechnungen des Systems mit Füllstoff aus einer Mischung aus 20 Vol.-% Ta (1,475 mol Ta) und 20 Vol.-% TaC (1,152 mol TaC) sind in Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. In diesem System lassen sich wie im System mit 40 Vol.-%

% TaC, nur Ta-Carbid- und Ta-Oxidphasen unterscheiden. Oberhalb 1400 °C nimmt der Massenanteil an TaC und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugunsten von Ta<sub>2</sub>C ab. Die SiO<sub>2</sub>-Phase bleibt im untersuchten Temperaturintervall stabil. Das Auftreten von CO in der Gasphase oberhalb 1200 °C kann einer Reduktion von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugeschrieben werden.



**Abb. 4.4:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC in Argon

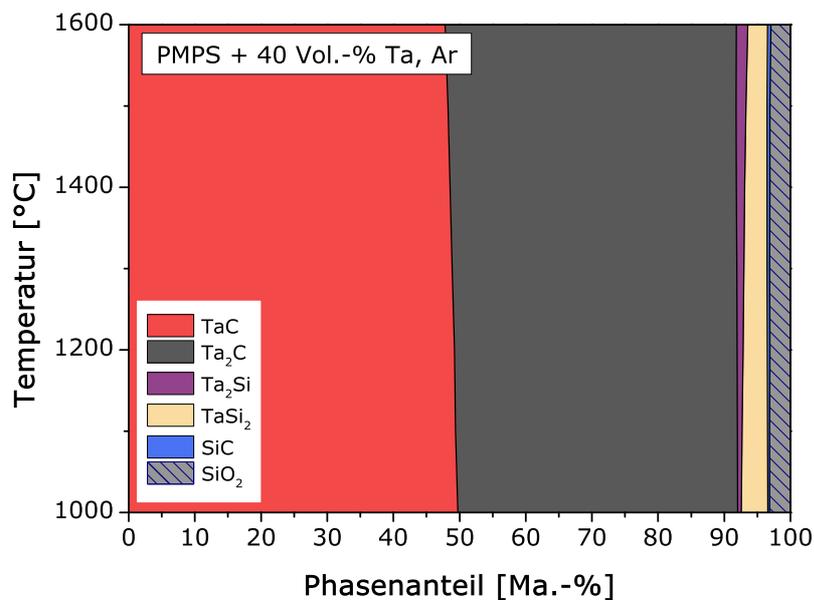


**Abb. 4.5:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC in Argon

#### 4.1.2 Einfluss des präkeramischen Polymers

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Verwendung des präkeramischen Polymers mit hohem Kohlenstoffanteil, PMPS. Die Ergebnisse der Berechnungen des Systems PMPS+40 Vol.-% Ta sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt. Die gesamte Carbidphase macht hier bereits mehr als 90 Ma.-% der kondensierten Phase aus. Daneben treten Ta-Silizide im Unterschied zum System mit PMS im Umfang von nicht mehr als 5 Ma.-% auf.  $Ta_2O_5$  ist im untersuchten Temperaturintervall nicht mehr vorhanden. SiC und  $SiO_2$  sind die Pyrolyseprodukte der polymerabgeleiteten Keramikmatrix (PDC-Matrix). Die Untersuchung der Gasphase des Systems mit PMPS zeigt oberhalb  $1400^\circ C$  das Auftreten von SiO und CO aufgrund der carbothermischen Reduktion, jedoch in einem Umfang von nicht mehr als 1 Vol.-% der gesamten Gasphase, vgl. Abbildung 4.7. Das Auftreten dieser gasförmigen Spezies ist mit der unwesentlichen Zunahme des SiC- und der Abnahme des  $SiO_2$ -Gehalts verbunden, vgl. Gl. 4.1 und 4.5.

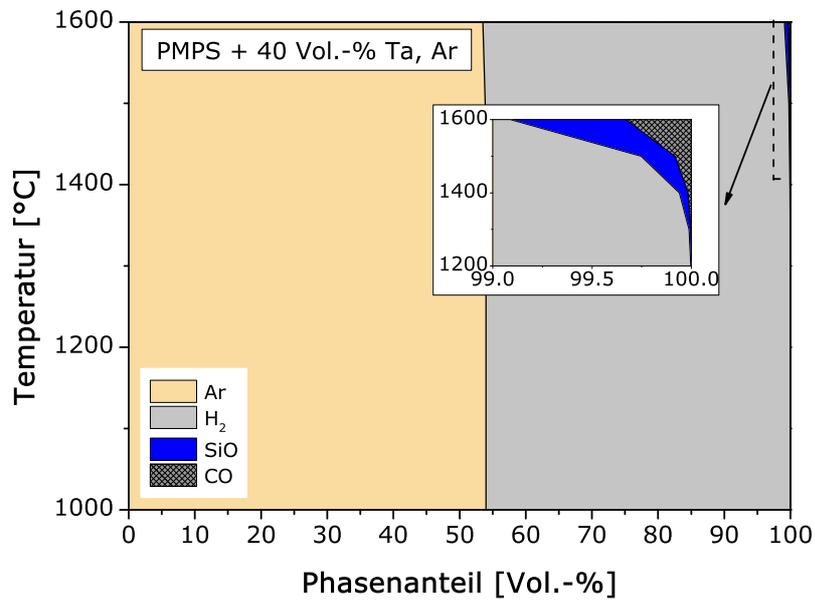
Die Berechnungen des Systems PMPS+40 Vol.-% TaC zeigten keinen großen



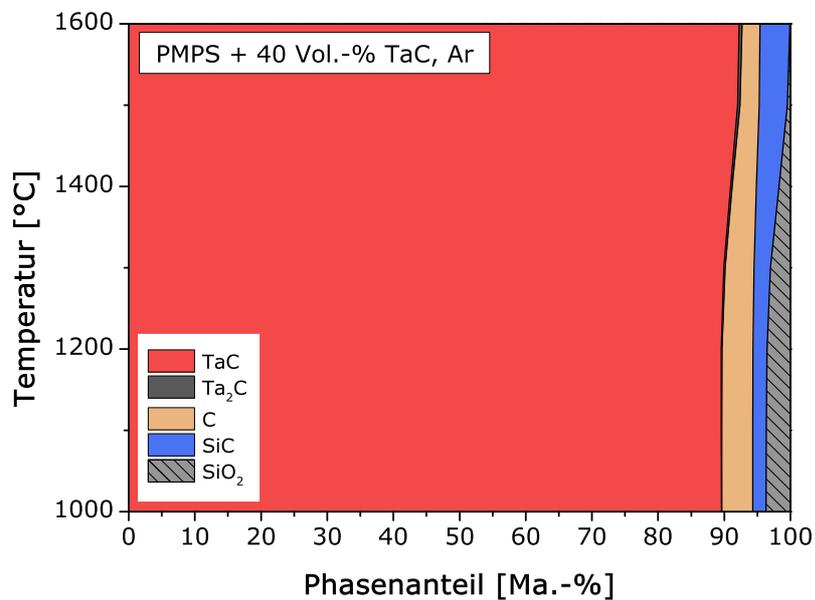
**Abb. 4.6:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% Ta in Argon

Unterschied zum System mit PMS-Polymer. Im untersuchten Temperaturintervall ist keine  $Ta_2O_5$ -Phase vorhanden (vgl. Abbildung 4.8). Neben der TaC-Phase treten die Matrixkomponente C, SiC und  $SiO_2$  und geringe Menge von  $Ta_2C$  in Erscheinung. Bei der Zusammensetzung der Gasphase, Abbildung 4.9, tritt oberhalb  $1200^\circ C$  CO auf, was auf die carbothermischen Umsetzung von  $SiO_2$  zu SiC (vgl. Abbildung 4.8) zurückgeführt wurde.

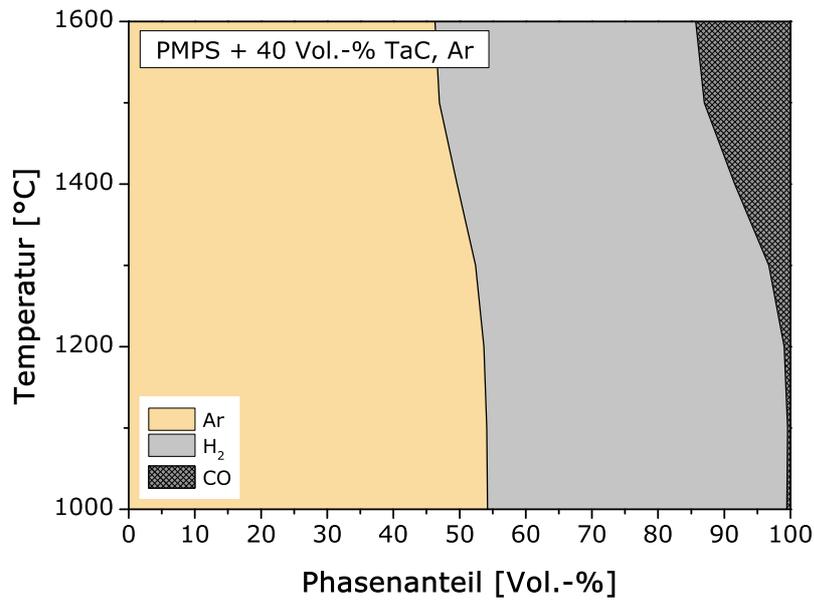
Die Berechnungsergebnisse zum Gemisch aus 20 Vol.-% Ta und 20 Vol.-% TaC



**Abb. 4.7:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% Ta in Argon

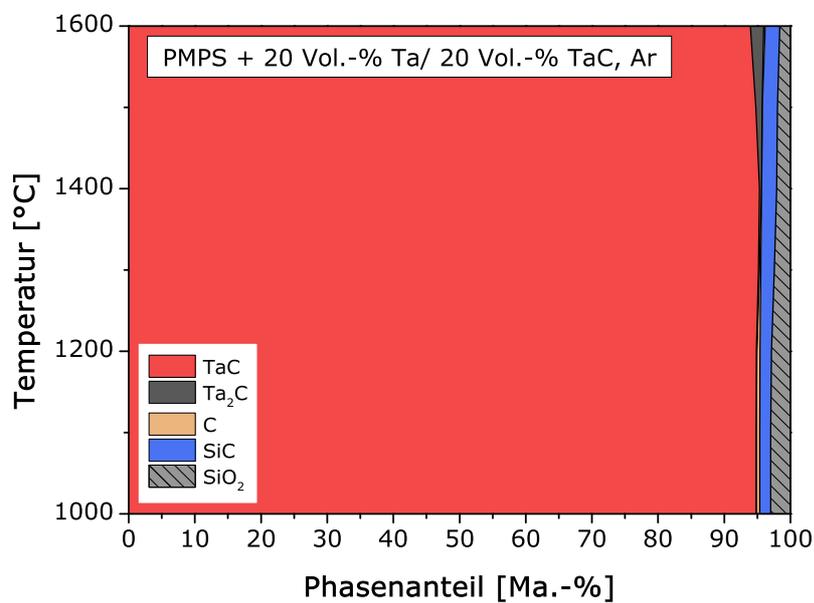


**Abb. 4.8:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% TaC in Argon



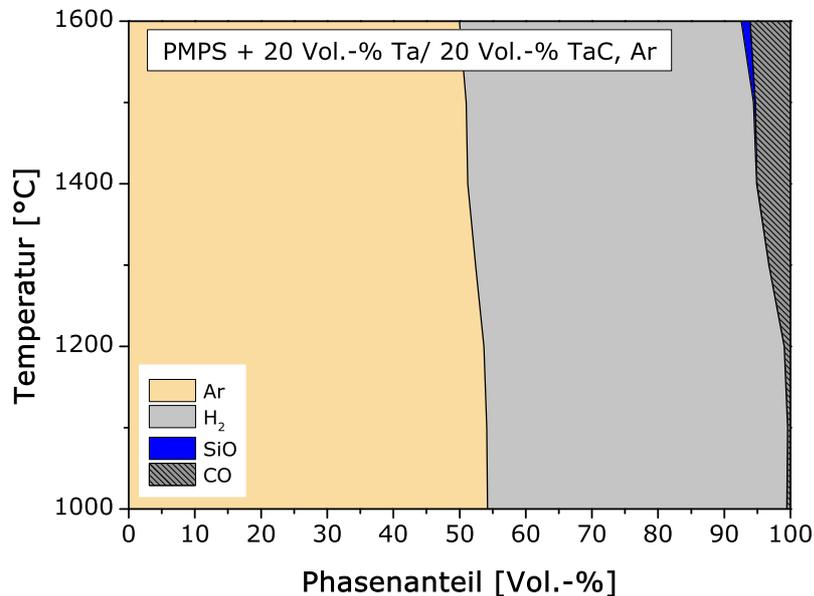
**Abb. 4.9:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% TaC in Argon

PMPS-Polymer sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 dargestellt. Die Zusammensetzung der kondensierten Phasen ähnelt der Mischung aus PMPS und TaC, jedoch



**Abb. 4.10:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC in Argon

unterscheidet sich der Anteil an TaC und Ta<sub>2</sub>C. Der Subcarbid-Anteil nimmt oberhalb 1400 °C deutlich zu. Daneben liegen die Matrixkomponente SiC und SiO<sub>2</sub> vor. Freier Kohlenstoff ist nur bis zu 1300 °C in geringem Umfang vorhanden.



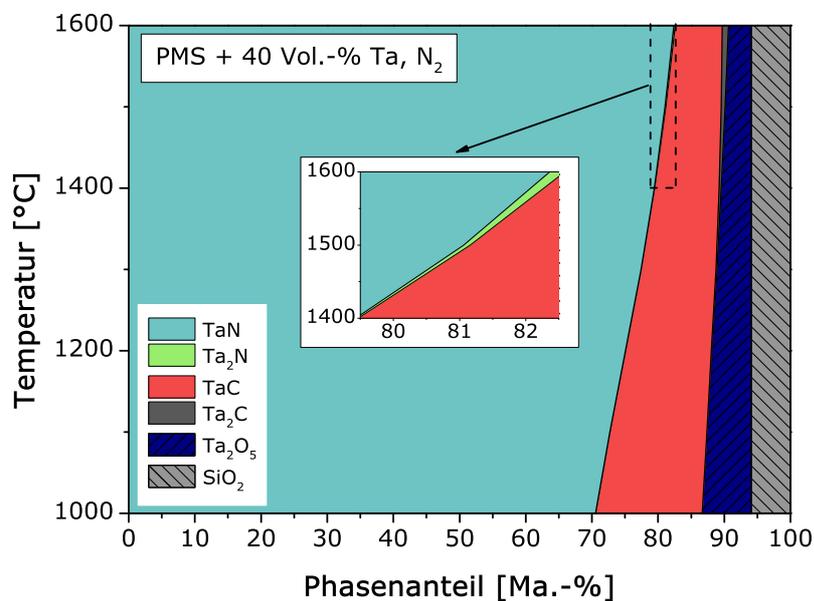
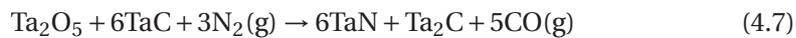
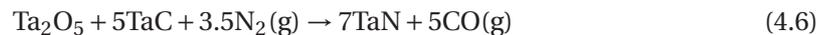
**Abb. 4.11:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC in Argon

Der Unterschied im Kohlenstoffanteil der beiden präkeramischen Polymere wirkt sich wesentlich auf die Zusammensetzung der Polymer-Pyrolyse-Keramik aus. So führt die Reaktion von Ta mit den Matrixkomponenten von PMPS meist zu Carbiddbildung; im Unterschied zum System mit PMS, in dem sowohl Silizide als auch Oxide in großen Mengen gebildet werden. TaC verhält sich im System mit PMPS gemäß den thermodynamischen Berechnungen nahezu inert. Wesentliche Veränderungen in solchen Systemen entstehen nur in der Polymermatrix. Das Fehlen von Ta-Oxiden im System mit PMPS kann auf den Sauerstoffanteil, der entsprechend der Zusammensetzung nach Herstellerangaben im PMS-Polymer hoch im Vergleich zu PMPS ist, zurückgeführt werden [102], [101].

#### 4.1.3 Einfluss der Pyrolyseatmosphäre

Die Verwendung von Stickstoff als Pyrolysegas bietet zusätzliche Möglichkeiten der Variation der Zusammensetzung der polymerabgeleiteten Keramik, da die Wechselwirkung des Füllstoffs in diesem Falle nicht nur mit Zersetzungsprodukten des präkeramischen Polymers, sondern auch mit der Pyrolyseatmosphäre unter Bildung von neuen Nitridphasen erfolgen kann. Thermodynamischen Berechnungen wurden für zwei Systeme von 40 Vol.-% Ta mit präkeramischen Polymeren a) mit PMS und b) mit PMPS unter Stickstoffatmosphäre (1,7 mol N<sub>2</sub>) durchgeführt.

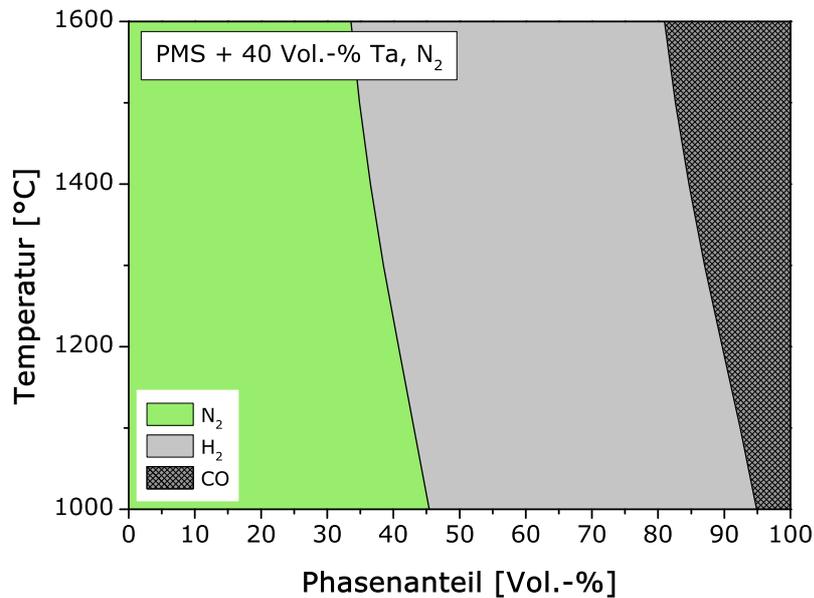
Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die Ergebnisse der Berechnungen des Systems mit PMS für kondensierte und gasförmige Phasen. In der kondensierten Phase stehen Ta-Nitride, -carbide, -oxide nebeneinander. Der Gehalt an TaN steigt mit zunehmender Temperatur und beträgt bei 1600 °C etwa 80 Ma.-% der gesamten Festphase. Die Abnahme des Gehalts an TaC mit steigender Temperatur ist mit der Reduktion von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und der Freisetzung von CO verbunden, vgl. Abbildung 4.13. Die Zunahme des Gehalts an TaN und die gleichzeitige Abnahme des Gehalts an TaC sind wahrscheinlich mit der Anwesenheit von Ta-Oxid verbunden, da TaC direkt mit Stickstoff bis zu 2700 °C [19] nicht reagiert, und es könnte mit den Gleichungen 4.6 und 4.7 beschrieben werden:



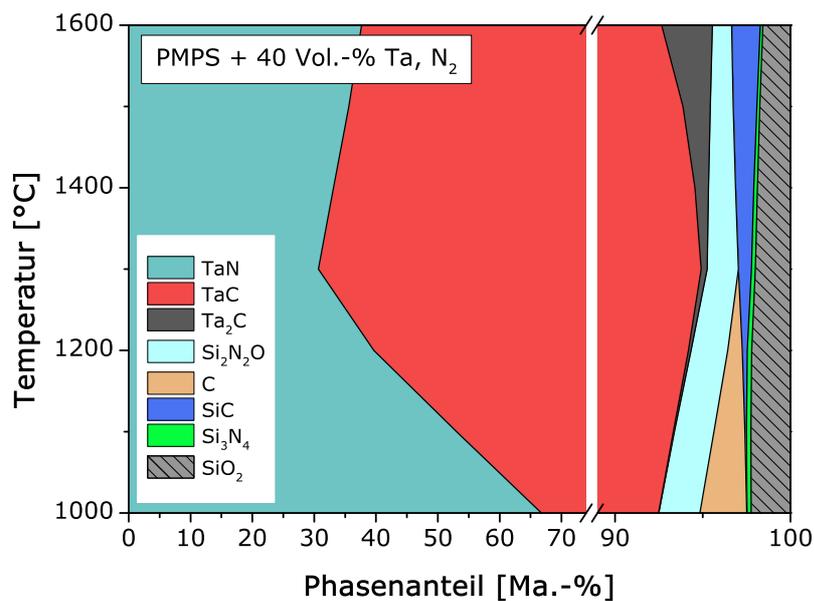
**Abb. 4.12:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+40 Vol.-% Ta in Stickstoff

Es muss an dieser Stelle gesondert darauf hingewiesen werden, dass dieses System für die Bildung von Subcarbiden und -nitriden bei hohen Temperaturen anfällig ist. Als Matrixkomponente ist nur SiO<sub>2</sub> im untersuchten Temperaturbereich vorhanden und zeigt sich als stabile Phase.

Im System mit PMPS finden die wesentlichen Veränderungen in der PDC-Matrix statt, vgl. Abbildung 4.14. So ermöglicht die Verwendung von Stickstoff als Pyrolyseatmosphäre die Bildung zweier neuer Phasen wie Silizium-Oxinitrid und Siliziumnitrid. Der freie Kohlenstoffanteil nimmt bis zu 1300 °C zugunsten der Bildung von SiC ab; oberhalb dieser Temperatur ist kein Kohlenstoff mehr vorhanden. Neben den Komponenten der Polymermatrix wurden, ebenso wie im System mit



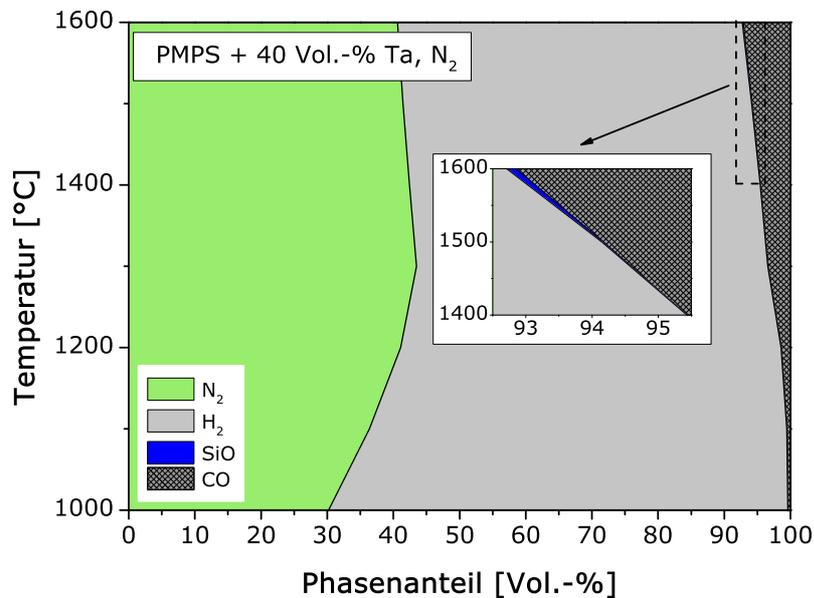
**Abb. 4.13:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMS+40 Vol.-% Ta in Stickstoff



**Abb. 4.14:** Gleichgewichtsdiagramm kondensierter Phasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% Ta in Stickstoff

PMS, Ta-Carbide und Ta-Nitride gefunden und die Bildung von Ta-Oxid wurde ausgeschlossen. Infolge des höheren Gehalts an Kohlenstoff im PMPS-Polymer ist der Ta-Carbid-Anteil größer als der Ta-Nitrid-Anteil. Wie bei den Berechnungen des

PMS-haltigen Systems auch, nimmt der TaC-Anteil mit steigender Temperatur ab, der Ta<sub>2</sub>C-Anteil nimmt jedoch zu, was deutlich oberhalb von 1300°C beobachtet werden konnte. Dies kann auf die Kohlenstoffverarmung des gesamten Systems durch carbothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> mit der Bildung von SiC und dem Auftreten von CO in der Gasphase zurückgeführt werden, vgl. Abbildung 4.15.



**Abb. 4.15:** Gleichgewichtsdiagramm der Gasphasen bei der Pyrolyse des Systems PMPS+40 Vol.-% Ta in Stickstoff

#### 4.1.4 Schlussfolgerungen

Aus den durchgeführten Berechnungen folgt, dass die Herstellung der TaC-haltigen Keramiken aus gefüllten präkeramischen Polymeren möglich ist. Die Zusammensetzung der gewünschten Keramik kann durch die Auswahl nicht nur des Füllstoffs, sondern auch des präkeramischen Polymers gesteuert werden. Außerdem wirkt sich die Auswahl der Pyrolyseatmosphäre auf die Zusammensetzung der Keramiken besonders bei der Verwendung der Ta-Pulver infolge seiner Reaktivität aus. Es sollte ebenfalls in Betracht gezogen werden, dass die Bildung der gasförmigen, carbothermischen Reduktionsprodukte wie SiO und CO mit steigender Temperatur in der Ausbildung von Poren resultiert.

Die durch thermodynamische Berechnungen ermittelten Phasen wurden in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Tabelle gibt einen Überblick über die festen Phasen, die sich in den untersuchten Proben nach der thermischen Behandlung aus thermodynamischer Sicht bilden können.

**Tabelle 4.1:** Überblick über die Phasen nach der thermodynamischen Berechnungen

System, Vol.-% Füller	Temp., °C	Phasen, Ma. - %												
		TaC	Ta <sub>2</sub> C	Ta <sub>2</sub> Si	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TaSi <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaN	Ta <sub>2</sub> N	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
<b>Argon</b>														
PMS/ 40 Ta	1000	-	38,49	34,78	0,77	-	25,4	-	-	-	-	0,74	-	-
	1200	0,16	38,34	34,45	1,07	-	25,28	-	-	-	-	0,7	-	-
	1400	0,29	38,04	34,22	1,41	-	25,36	-	-	-	-	0,68	-	-
	1600	0,45	37,77	33,93	1,75	-	25,46	-	-	-	-	0,64	-	-
PMS/ 40 TaC	1000	82,30	0,24	-	-	-	8,48	-	-	1,63	-	7,35	-	-
	1200	89,63	0,97	-	-	-	1,54	-	-	0,33	-	7,53	-	-
	1400	88,13	4,13	-	-	-	-	-	-	0,16	-	7,58	-	-
	1600	82,19	10,67	-	-	-	-	-	-	0,1	0,15	6,89	-	-
PMS/ 20 Ta/ 20 TaC	1000	34,1	51,21	-	-	-	8,74	-	-	-	-	5,95	-	-
	1200	33,91	51,46	-	-	-	8,67	-	-	-	-	5,96	-	-
	1400	32,37	53,24	-	-	-	8,43	-	-	-	-	5,96	-	-
	1600	25,57	61,29	-	-	-	7,19	-	-	-	-	5,95	-	-
PMPS/ 40 Ta	1000	49,74	42,28	0,55	-	4	-	-	-	-	0,3	3,13	-	-
	1200	49,22	42,73	0,9	-	3,66	-	-	-	-	0,37	3,12	-	-
	1400	48,56	43,26	1,28	-	3,44	-	-	-	-	0,44	3,11	-	-
	1600	47,82	44	1,7	-	3,02	-	-	-	-	0,48	2,98	-	-
PMPS/ 40 TaC	1000	89,58	-	-	-	-	-	-	-	4,71	2	3,71	-	-
	1200	89,55	0,12	-	-	-	-	-	-	4,66	2,13	3,54	-	-
	1400	90,96	0,25	-	-	-	-	-	-	3,66	3,39	1,74	-	-
	1600	92,27	0,45	-	-	-	-	-	-	2,74	4,54	-	-	-
PMPS/ 20 Ta/ 20 TaC	1000	94,82	-	-	-	-	-	-	-	0,55	1,63	3	-	-
	1200	94,84	0,1	-	-	-	-	-	-	0,46	1,73	2,87	-	-
	1400	95,32	0,33	-	-	-	-	-	-	-	2,28	2,07	-	-
	1600	93,92	2,05	-	-	0,22	-	-	-	-	2,21	1,6	-	-
<b>Stickstoff</b>														
PMS/ 40 Ta	1000	16,12	-	-	-	-	7,4	70,56	-	-	-	5,92	-	-
	1200	12,99	-	-	-	-	5,97	75,11	-	-	-	5,93	-	-
	1400	9,76	0,33	-	-	-	4,52	79,45	-	-	-	5,94	-	-
	1600	7,11	0,93	-	-	-	3,43	82,36	0,23	-	-	5,94	-	-
PMPS/ 40 Ta	1000	25,74	-	-	-	-	-	66,76	-	2,68	-	2,25	2,34	0,23
	1200	54,53	0,15	-	-	-	-	39,66	-	0,82	0,29	2,21	2,09	0,25
	1400	61,44	0,76	-	-	-	-	33,12	-	-	1,04	1,89	1,55	0,20
	1600	54,98	2,89	-	-	-	-	37,66	-	-	1,67	1,57	1,09	0,14

## 4.2 Homogenität der Grünkörper

Vor der Formgebung war es notwendig, aus den Füllstoffen und dem präkeramischen Polymer eine homogene Mischung zu erzeugen, um eine Entmischung oder Rissbildung beim Pressen zu verhindern. Dazu wurden zwei Aufbereitungsverfahren je nach Aggregatzustand des Polymers bei Raumtemperatur herangezogen.

Pulverförmiges PMS-Polymer wurde mittels Trockenmischung mit dem entsprechenden Füllstoff gemischt. Die gewonnene Mischung erwies sich als rieselfähiges, homogenes Pulver, das gut handhabbar und zum Befüllen der Presswerkzeuge geeignet ist. Flüssiges PMPS-Polymer mit Füllstoffen wurde durch die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Methode in eine hoch viskose Paste umgesetzt.

Die in die Pressmatrize eingefüllten Gemische wurden auf 200°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erfolgt in Anlehnung an das Herstellerdatenblatt [101, 102] eine Vernetzungsreaktion. Daraus resultierte ein Duroplast, der weder schmelzbar noch in organischen Lösungsmitteln löslich war. Es wurde jedoch beobachtet, dass ein Teil vom noch unvernetzten, flüssigen Polymer aus der Pressmatrize beim Pressen unter Druck austrat. Um den Austritt des geschmolzenen Polymers während des Pressvorgangs zu verhindern, wurde das Presswerkzeug abgedichtet. Die gewonnenen Probenkörper besaßen nach dem Pressen keine offensichtlichen Entmischungen und Rissen, vgl. Abbildung 4.16. Die Abmessungen von Presslingen betragen  $\varnothing = 45 \text{ mm}$ ,  $h = 5 \text{ mm}$ . Die warmgepressten Scheiben wurden in Stäbchen mit einer Länge von ca. 15 mm geschnitten und im Anschluss wurde das thermische Verhalten untersucht bzw. die Proben pyrolysiert.



**Abb. 4.16:** Grünkörper des mit Ta (links) und TaC (rechts) gefüllten PMS-Polymers nach der Vernetzung bei einem Druck von 55 MPa und einer Temperatur von 200°C

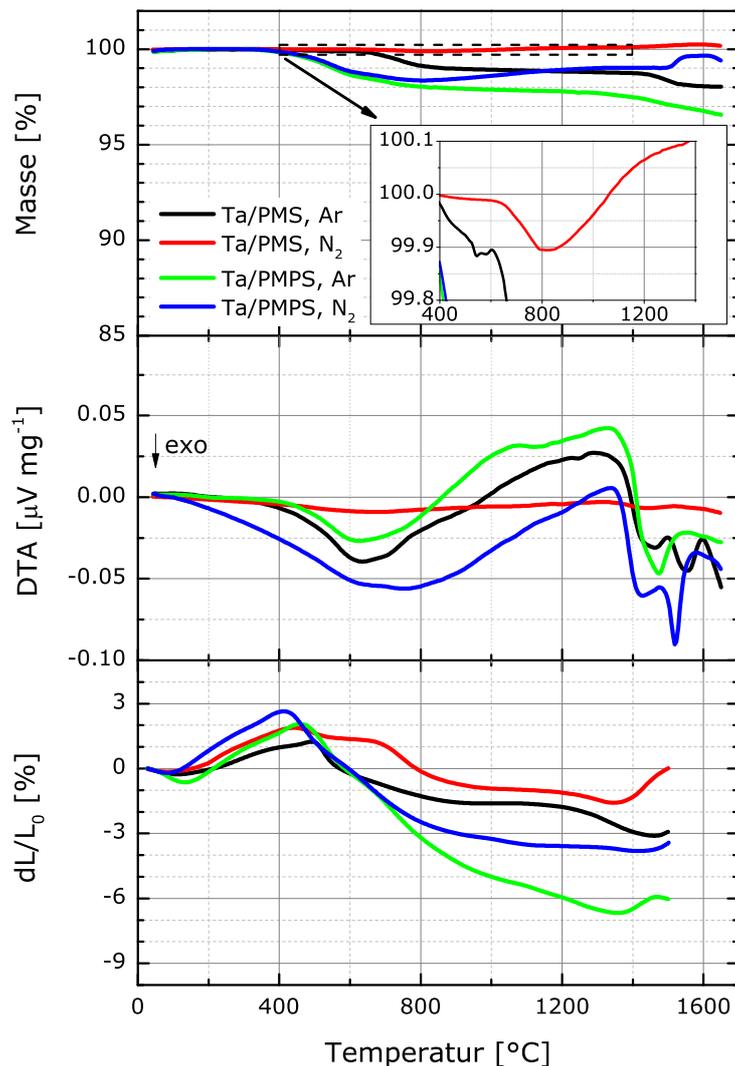
## 4.3 Polymerabgeleitete Keramiken

In den nächsten Abschnitten wird die Werkstoffentwicklung von polymerabgeleiteten Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta durch den Einsatz von Tantal und/oder Tantalcarbide als Füllstoffen im Verlauf der Reaktionspyrolyse behandelt.

### 4.3.1 Keramiken im System Ta/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix

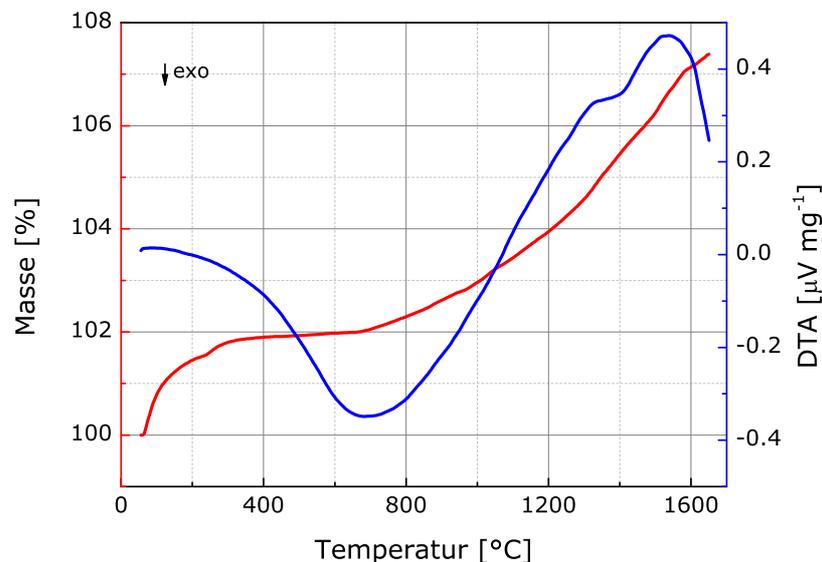
#### Thermische Analyse

Die thermische Analyse lieferte wichtige Informationen über die einzelnen Vorgänge während der Pyrolyse. Die Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 40 Vol.-% Ta gefüllten präkeramischen Polymere sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Kurven weisen vier charakteristische Bereiche auf. Jedoch unterscheiden sich diese Bereiche durch das Temperaturintervall je nach der verwendeten Pyrolyseatmosphäre. So wurde kein merklicher Massenverlust im ersten Bereich bis ca. 400°C bei allen



**Abb. 4.17:** Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 40 Vol.-% Ta gefüllten Proben; oben: Thermogravimetrische Analyse; Mitte: Differenz-Thermoanalyse; unten: Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchungen

vier Proben beobachtet. Bereits ab ca. 400 °C beginnt die thermische Zersetzung des PMPS-Polymers mit der Freisetzung von Benzol ( $C_6H_6$ ), was von Erny in seiner Arbeit mittels Massenspektrometrie nachgewiesen wurde [113]. Daran schließt sich ein weiterer Temperaturbereich mit der Freisetzung von Methan ( $CH_4$ ) bei höheren Temperaturen an, der bei ca. 600 °C beginnt und ein Maximum bei etwa 750 °C erreicht [113]. Die Systeme mit PMS-Polymer weisen die erste merkliche Massenabnahme im Temperaturbereich von 600 °C bis ca. 800 °C infolge der Zersetzung des Polymers mit der Freisetzung von  $CH_4$  auf [114]. Die thermischen Umbaureaktionen wurden bei allen Proben von einer Massenabnahme begleitet. Das DTA-Signal zeigt exotherme Peaks im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C, was ebenfalls auf den Umbau des Polymers hinweist. Die Polymer-zu-Keramik-Umwandlung ist bei etwa 850 °C abgeschlossen. Der Massenverlust im System mit PMPS-Polymer beträgt bei 850 °C etwa 2 % unter Argon und 1,7 % unter Stickstoff. Um die Massenabnahme der unter Stickstoff pyrolysierten PMS/Ta-Probe anschaulich zu machen, wurde der Bereich von 400 °C bis 1400 °C vergrößert und im Inset dargestellt (vgl. Abbildung 4.17 (oben)). Diese Probe weist ebenfalls eine Massenabnahme von etwa 0,1 % bei 850 °C auf, was niedriger als bei Pyrolyse unter Argon (0,9 %) bei derselben Temperatur ist. Dieser große Unterschied im Massenverlust zwischen den zwei PMS/Ta-Proben unter verschiedenen Pyrolyseatmosphären ist darauf zurückzuführen, dass sich die Stickstoffmoleküle während der Pyrolyse unter Stickstoff zunächst ins Metallgitter diffundieren und anschließend mit Tantal ab 800 °C reagieren, was zur Massenverlustkompensation führt. Diese Wechselwirkung zwischen Pyrolyse-Gas und dem metallischen Füllstoff kann bei der TG-Analyse des reinen Tantals unter Stickstoff in Abbildung 4.18 deutlich beobachtet werden. Der



**Abb. 4.18:** Massenänderung und DTA-Signal von Ta unter Stickstoff

exotherme Peak beim DTA-Signal und die weitere Massenzunahme ab ca. 700 °C weisen auf eine Reaktion zwischen Tantal und Stickstoff wie die Bildung von Ta<sub>2</sub>N hin. Bis 850 °C sind die Verläufe der Kurven unter Stickstoff und Argon weitgehend identisch. Im weiteren Verlauf ist nur ein geringer Massenverlust unter Argon bis ca. 1350 °C bei der PMPS-Probe und bis ca. 1450 °C bei der PMS-Probe zu verzeichnen. Daran anschließend folgt ein weiterer Massenverlust, der bei 1600 °C von etwa 2 % im System mit PMS und 3,3 % mit PMPS beträgt. Unter Stickstoff hingegen kommt es bis ca. 1400 °C bei der PMS-Probe und bis 1500 °C bei der PMPS-Probe zur gleichmäßigen Massenzunahme, an die sich ein Sprung der Massenzunahme mit einem Maximum bei ca. 1600 °C anschließt. Der Massenverlust unter Stickstoff beträgt bei 1600 °C etwa 0,4 % im System mit PMPS-Polymer. Die PMS-Probe weist unter Stickstoff bei 1600 °C eine Masse auf, die größer als ihre Anfangsmasse ist; es kommt zur Massenverlustkompensation von etwa 0,25 %.

In Abbildung 4.17 (unten) sind Dilatometriekurven der Systeme mit Tantal zusammengefasst. Ein Vergleich der linearen Längenänderung einer identischen Probe verdeutlicht den engen Zusammenhang zwischen dem Massenverlust und dem Schwindungsverhalten. Bis ca. 400 °C-500 °C erfahren die Proben eine Längenzunahme, die auf die Ausdehnung des Polymers zurückzuführen ist. Die Längenzunahme variiert für die unterschiedlichen Proben zwischen 1,25 % und 2,6 %. Die Dilatometriekurve der PMS-Probe unter Stickstoff zeigt einen Bereich zwischen 550 °C und 670 °C ohne wesentliche Längenänderungen, während die anderen drei Kurven Längenabnahmen in diesem Bereich zeigen. Solches Verhalten kann auf den Stickstoffeinbau hindeuten. Bei der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS-Probe kann ein solcher Bereich nicht deutlich beobachtet werden, da bereits ab 400 °C die Pyrolyse des Polymers mit der Freisetzung großer Mengen von Benzol einhergeht [113]. Der Einbau des Stickstoffs ist in diesem Falle für die teilweise Schwindungskompensation nicht ausreichend. Im weiteren Verlauf weisen die PMS-Proben eine Längenabnahme unabhängig von der Pyrolyseatmosphäre bis ca. 850 °C auf. Danach ist keine Längenänderung mehr zu beobachten, und ab 1150 °C schwinden die Proben wieder. Ab ca. 1350 °C zeigt die PMS-Probe unter Stickstoff analog zum Massenverlustverhalten eine Längenzunahme, die zu Null-Schwindung bei 1500 °C führt. Das System mit PMS zeigt unter Argon die Längenabnahme bis 1450 °C und daran anschließend kommt es zu einem unwesentlichen Längenzuwachs bis zur Endtemperatur der Messungen (1600 °C).

Die PMPS-Proben weisen ein unterschiedliches Verhalten abhängig von der Pyrolyseatmosphäre auf. So schwindet die PMPS-Probe unter Stickstoff bis ca. 1150 °C. Zwischen 1150 °C und 1400 °C wird keine merkliche Längenänderung beobachtet. Ab 1400 °C zeigt die Probe eine Längenzunahme analog zum Massenverlustverhalten der PMPS-Probe unter Stickstoff bis zur Endtemperatur der Messungen. Im Unterschied dazu zeigt die PMPS-Probe unter Argon nahezu gleichmäßige Schwindung bis 1350 °C, an die sich zunächst die Längenzunahme bis 1470 °C und danach wieder

die Längenabnahme bis zur Endtemperatur der Messungen anschließen. Das Schwindungsverhalten ab 1200 °C lässt sich auf die Zersetzung der oxycarbidischen Matrixphase mit der Freisetzung von SiO und CO zurückführen, was in der Arbeit von Schuh und Suttor mittels Massenspektrometrie nachgewiesen wurde [115, 116].

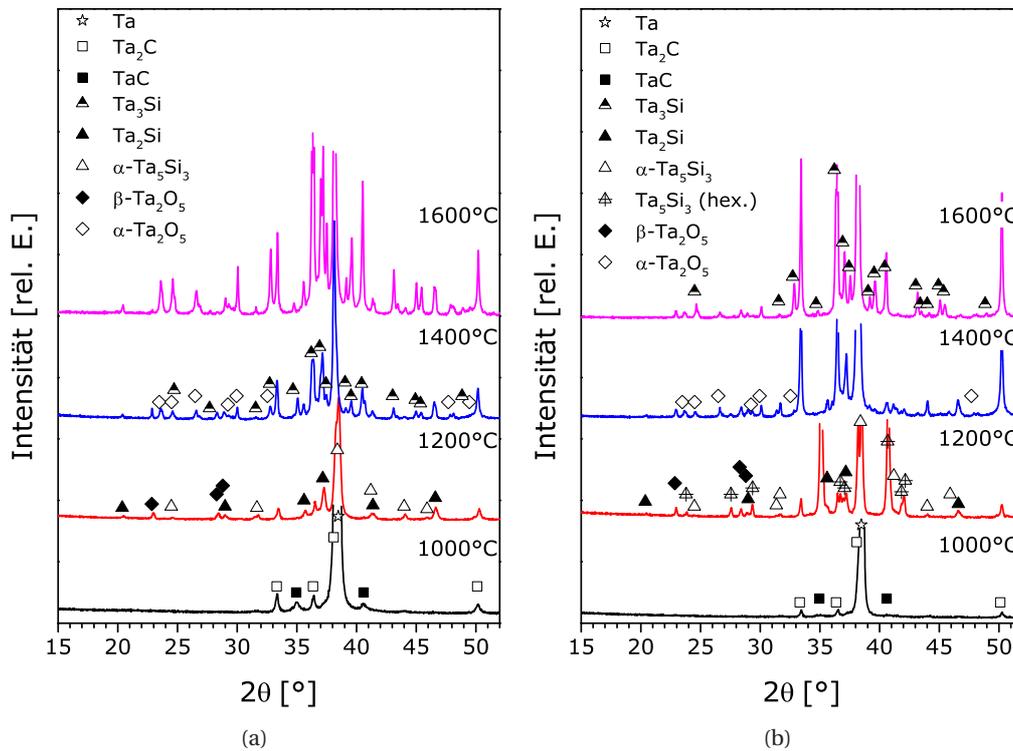
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Massenverlust und die Schwindung der unter Argon pyrolysierten Proben im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 1000 °C auf die Abspaltung der gasförmigen Produkte der Zersetzungsreaktion des Polymers zurückgeführt werden können. Der Massenverlust und die Schwindung ab ca. 1200 °C werden der Freisetzung von SiO bzw. CO zugeschrieben. Die Verwendung von Stickstoff als Pyrolyseatmosphäre ermöglicht, den Massenverlust und die Schwindung teilweise wie bei der PMPS-Probe zu reduzieren oder vollständig wie bei PMS-Probe zu kompensieren. Die teilweise Schwindungskompensation unter Argon ist ebenfalls bei hohen Temperaturen durch die Reaktion zwischen den Spaltprodukten des Polymers und Tantal möglich, was mit den exothermen DTA-Peaks besonders ab 1400 °C nachgewiesen werden konnte.

### Phasen- und Mikrostrukturentwicklung

#### *Pyrolyse in Inertgasatmosphäre (Ar)*

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme des mit 40 Vol.-% gefüllten PMS- und PMPS-Polymers nach der Temperaturbehandlung in Argon zwischen 1000 °C und 1600 °C sind in Abbildung 4.19 graphisch dargestellt. Mit diesen Diffraktogrammen ist es möglich, die Phasenänderungen während verschiedener Stadien der Pyrolyse zu verfolgen. Der Phasenbestand der beiden Ta/Polymer-Mischungen nach der Pyrolyse unter Argon ist in Tabelle 4.2 in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefasst.

Wie aus Tabelle 4.2 und Abbildung 4.19 zu sehen ist, ist die Phasenzusammensetzung der PMS- und PMPS-Proben im Verlauf der Pyrolyse unter Argon nahezu identisch. Der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den beiden pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen besteht darin, dass das reine Tantal in der PMPS-Probe nur bis 1200 °C vorliegt, während die schwachen Reflexe von Tantal in der PMS-Probe noch bei 1400 °C gefunden werden können. Nach der Temperaturbehandlung bei 1600 °C sind keine Ta-Reflexe erkennbar. Die Ta-Phase überwog bei den beiden Systemen bis 1200 °C. Bei 1000 °C waren geringe Mengen an  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C und TaC neben dem Tantal nachweisbar, wobei ein größerer  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C-Anteil im Vergleich zu TaC gefunden wurde. Nach der Pyrolyse bei 1200 °C sank der Anteil an TaC in der PMS-Probe so, dass nur sehr schwache TaC-Reflexe im Diffraktogramm beobachtet werden konnten. In der PMPS-Probe bei 1200 °C nahm der Anteil an TaC hingegen zu. Im weiteren Verlauf der Pyrolyse bis zu 1600 °C waren bei den beiden Systemen nur geringe Mengen an TaC zu erkennen. Die  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C-Phase wies dagegen völlig anderes Verhalten auf. So nahm der Anteil an Ta<sub>2</sub>C in den



**Abb. 4.19:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre: (a) PMS/40 Vol.-% Ta (b) PMPS/40 Vol.-% Ta

**Tabelle 4.2:** Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/Polymer-Mischungen unter Argon

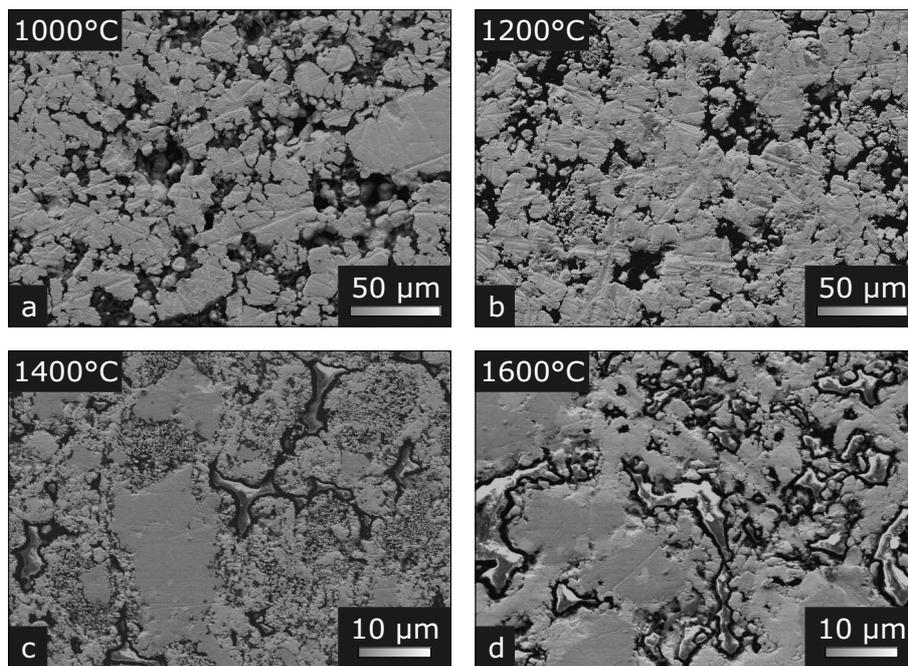
Temperatur	Ta/PMS-System	Ta/PMPS-System
1000 °C	Ta, α-Ta <sub>2</sub> C, TaC	Ta, α-Ta <sub>2</sub> C, TaC
1200 °C	Ta, α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta, α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1400 °C	Ta, α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, Ta <sub>3</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , α-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, Ta <sub>3</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), α-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1600 °C	α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, Ta <sub>3</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , α-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	α-Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, Ta <sub>3</sub> Si, α-Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , α-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

beiden Systemen mit steigender Temperatur zu, sodass die  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C-Phase in der Phasenzusammensetzung ab 1400 °C in den beiden Systemen überwog.

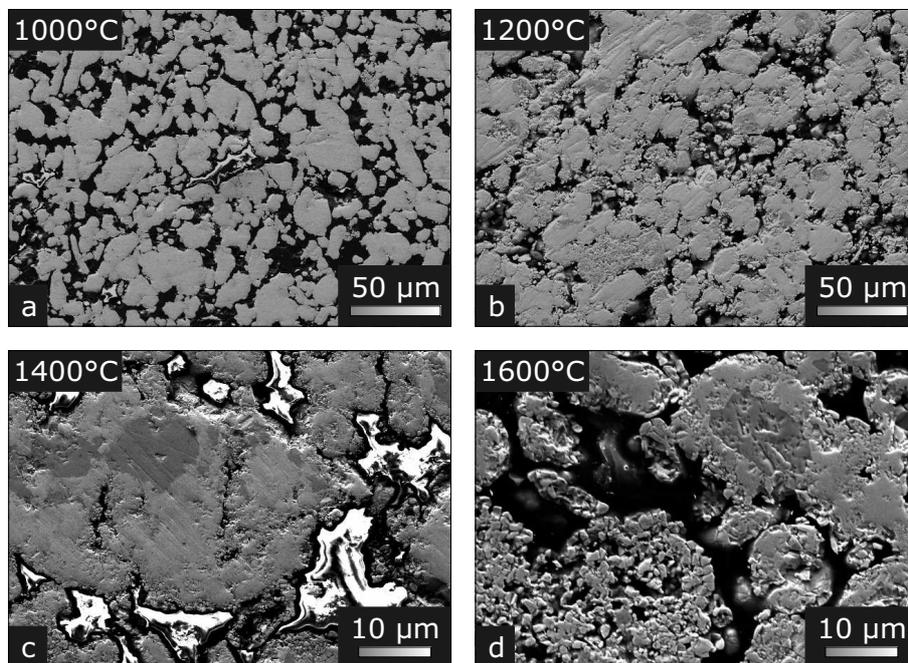
Neben den Reflexen von Tantal und Tantalcarbiden konnten ebenfalls die Reflexe von Tantalasiliziden beobachtet werden, die sich im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1200 °C zu bilden begannen. Solche Silizide wie Ta<sub>2</sub>Si und  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> lagen bereits bei 1200 °C in den beiden Systemen vor. Die Bildung der tantalreichen Ta<sub>3</sub>Si-Phase begann jedoch eindeutig oberhalb 1200 °C, deren schwachen Peaks nur bei 1400 °C zu erkennen sind. Bei der pyrolysierten PMPS-Probe ließ sich bei 1200 °C und 1400 °C außer Ta<sub>3</sub>Si, Ta<sub>2</sub>Si und  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, wie bei der PMS-Probe, noch eine metastabile Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) Phase mit einer hexagonalen D<sub>8h</sub>-Struktur (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Typ) nachweisen. Eine weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu 1600 °C führte zur Reduzierung des Phasenanteils an  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) zugunsten der siliziumarmen Ta<sub>3</sub>Si- und Ta<sub>2</sub>Si-Verbindungen.

Abgesehen von der Bildung der Tantalcarbide und -silizide in den untersuchten polymerabgeleiteten Keramiken ließ sich auch der Bildung von Tantaloxid, nämlich dessen Niedertemperatur-Modifikation  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab 1200 °C beobachten. Ab 1320 °C (vgl. Abbildung 2.5) wandelt sich die  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase größtenteils in eine Hochtemperatur-Modifikation,  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die neben den anderen Phasen bis 1600 °C weiterhin vorliegt, um. Interessanterweise wurden keine Spuren von SiO<sub>2</sub> und SiC gefunden, die normalerweise im reinen Si-O-C-Matrixsystem oberhalb 1000 °C auszukristallisieren beginnen [46].

Die REM-Gefügebilder der hergestellten, polymerabgeleiteten Keramiken nach Pyrolyse unter Argon sind in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt. In den beiden gefüllten PDC-Systemen liegen nach der Pyrolyse bei 1000 °C nahezu unveränderte Ta-Partikel in der amorph und wenig porösen Matrix vor (vgl. Abbildungen 4.20(a) und 4.21(a)). Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu 1200 °C bilden sich Reaktionssäume an der Phasengrenze Partikel/Matrix, an der ebenfalls das Auftreten von Porosität beobachtet werden konnte. Daneben lassen sich die dunkelgrauen Bereiche innerhalb einiger Ta-Partikel unterscheiden (vgl. Abbildungen 4.20(b) und 4.21(b)), die, wie mithilfe der EDX-Analyse gezeigt wurde, einen höheren Sauerstoffanteil als die hellgrauen Bereiche enthalten. Eine Temperaturbehandlung der Proben bei 1400 °C ließ diese Reaktionssäume anwachsen, was insbesondere im PMS-System deutlich zu beobachten ist (vgl. Abbildung 4.20(c)). Dazu ist in der PMPS-Probe nach Pyrolyse bei 1400 °C ein einsetzender Sinterprozess der Partikel erkennbar (vgl. Abbildung 4.21(c)). Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1600 °C bewirkte eine weitere Sinterung der aus Ta hervorgegangenen Partikeln. Daneben liegt die noch amorph erscheinende ehemalige Matrixphase mit einem geringen Anteil an Poren vor (vgl. Abbildungen 4.20(d) und 4.21(d)). Im PMPS-System sind noch nicht gesinterte, kleine Tantalcarbide- und Tantalasilizid-Teilchen zu beobachten (vgl. Abbildung 4.21(d)), die mit noch amorpher Matrix umgeben sind.



**Abb. 4.20:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

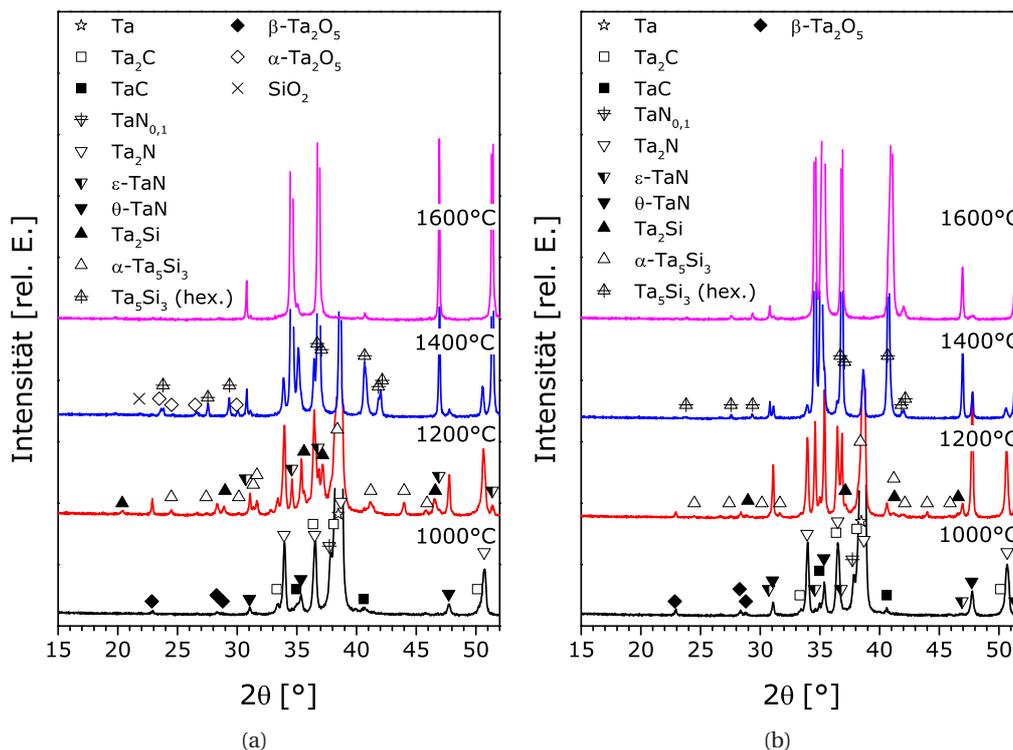


**Abb. 4.21:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

### Pyrolyse in Reaktivgasatmosphäre ( $N_2$ )

Die XRD-Ergebnisse der unter Stickstoff pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen sind in Abbildung 4.22 dargestellt, und die Phasenzusammensetzung der Proben ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Reaktionen bei Pyrolyse unter Stickstoff beginnen bereits bei  $1000^\circ\text{C}$  mit der Bildung von Tantalnitriden neben geringen Mengen an Tantalcarbiden; dennoch dominiert das reine Tantal im Phasenbestand der beiden Systeme bei dieser Temperatur. Die Bildung von Tantalnitriden bei  $1000^\circ\text{C}$  stimmt gut mit den Ergebnissen der TG/DTA-Analyse des reinen Tantals (vgl. Abbildung 4.18) überein, die eine mögliche Nitridbildung schon ab  $700^\circ\text{C}$  zeigten. Reines Tantal wurde bei  $1200^\circ\text{C}$  noch gefunden, jedoch ist die Tantalmenge im Vergleich zu den bei  $1000^\circ\text{C}$  pyrolysierten Proben geringer, da der Anteil an Ta mit steigender Temperatur zugunsten der Bildung von  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{N}$ -Phase abnimmt, die bei  $1200^\circ\text{C}$  überwiegt. Mit weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu  $1400^\circ\text{C}$  nimmt der Anteil an  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{N}$  dann deutlich ab. Gleichzeitig dazu wurde die Zunahme der  $\epsilon$ - $\text{TaN}$ -Phase beobachtet, die ab  $1400^\circ\text{C}$  die Hauptphase darstellt.

Wie bereits erwähnt wurde, konnten neben den Tantalnitriden ebenfalls



**Abb. 4.22:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in  $N_2$ -Atmosphäre: (a) PMS/40 Vol.-% Ta (b) PMPS/40 Vol.-% Ta

**Tabelle 4.3:** Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/Polymer-Mischungen unter Stickstoff

Temperatur	Ta/PMS-System	Ta/PMPS-System
1000 °C	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, TaN <sub>0,1</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, TaN <sub>0,1</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1200 °C	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1400 °C	$\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	TaC, Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN
1600 °C	TaC, Ta <sub>2</sub> Si, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN	TaC, Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN

Tantalcarbide in der Zusammensetzung der beiden Systeme beobachtet werden. Die PMS-Probe wies nur geringe Mengen an  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C im gesamten Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1600 °C auf, was auf die konkurrierenden Nitridbildungsreaktionen und einen geringen Gehalt an Sauerstoff im PMS-Polymer zurückgeführt wird. Die PMPS-Probe zeigte hingegen einen zunehmenden Phasenanteil an TaC mit steigender Temperatur. Dabei sind keine Reflexe von Ta<sub>2</sub>C ab 1400 °C nachweisbar, was auf eine vollständige Carburierung der Ta-Partikel unter der Bildung der kohlenstoffreichen TaC<sub>x</sub>-Phasen hindeutet.

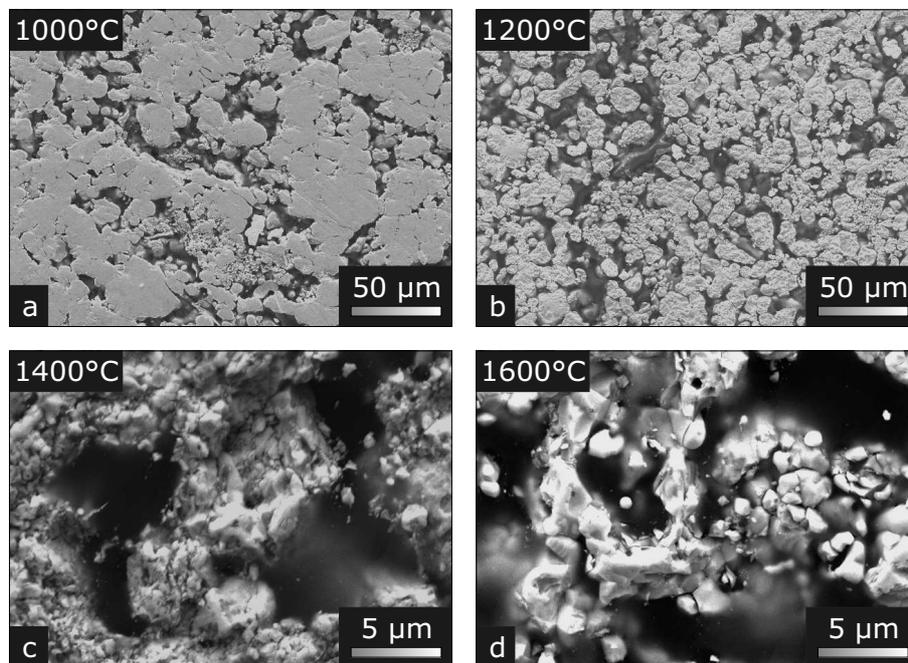
Wie aus Tabelle 4.3 und Abbildung 4.22 ersichtlich ist, bilden sich in beiden Polymer/Füller-Systemen bei Pyrolyse unter Stickstoff Tantal-silizide. Das Auftreten von Siliziden unter Stickstoff ist wie unter Argon ab 1200 °C zu beobachten. Jedoch sind nur zwei Silizide, Ta<sub>2</sub>Si und  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, im Vergleich zur Pyrolyse der Ta/Polymer-Mischungen unter Argon zu identifizieren, die mit der Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu 1400 °C in eine metastabile Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) Phase mit D8<sub>8</sub>-Struktur umwandeln. Im weiteren Verlauf der Pyrolyse bis 1600 °C bleibt Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) noch im Pyrolysat, jedoch nur in der PMPS-Probe. Die PMS-Probe weist bei 1600 °C nur schwache Reflexe bei  $35,6^{\circ}2\theta$  und  $37,1^{\circ}2\theta$  auf, die als Ta<sub>2</sub>Si-Reflexe gedeutet wurden.

Neben anderen Phasen liegt die  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase nach der Pyrolyse in beiden Polymer-Systemen vor. Die Bildung der Oxide beginnt unter Stickstoff bereits bei 1000 °C, während  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Argon lediglich ab 1200 °C gefunden wurde. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu 1200 °C zeigt eine Zunahme des Oxidanteils in der PMS-Probe (vgl. Abbildung 4.22(a)). Die PMPS-Probe weist hingegen keine

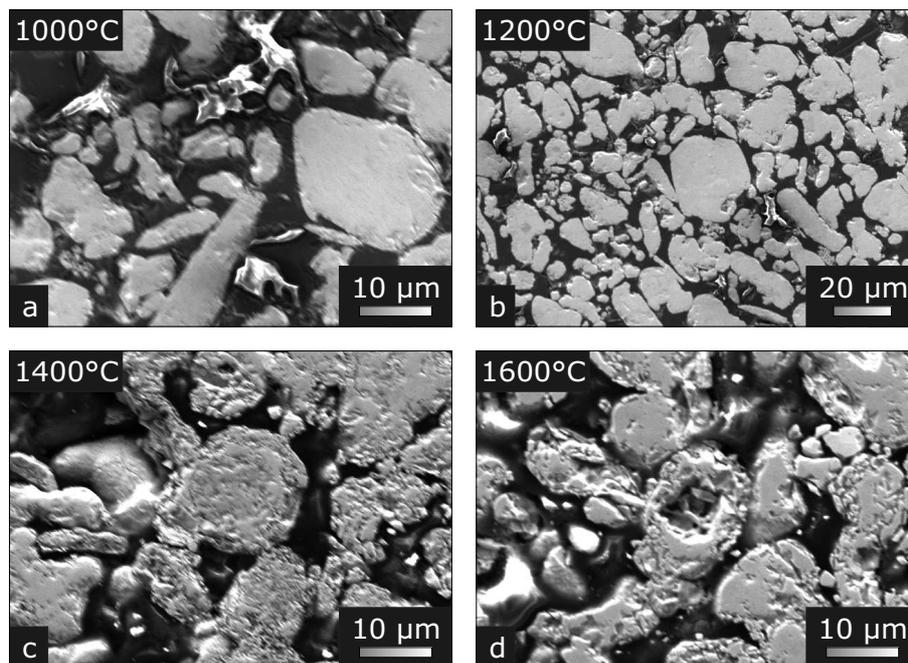
merklichen Änderungen im Phasenanteil des Oxides auf (vgl. Abbildung 4.22(b)). Dabei lassen sich keine weiteren Oxide mit weiterer Temperaturerhöhung in der PMPS-Probe beobachten. Jedoch war das Vorhandensein von Sauerstoff im Gefüge bei Mikrostrukturuntersuchungen durch EDX-Analysen feststellbar, was auf eine feste Lösung von Tantal mit Sauerstoff oder auf das Vorliegen ternärer Verbindungen hindeutet. Darüber hinaus ist die Bildung von metastabilen Suboxiden in geringen Mengen wie  $Ta_4O$ ,  $TaO$  oder  $TaO_2$  möglich. In der PMS-Probe wandelte sich  $\beta - Ta_2O_5$  bei  $1400^\circ C$  teilweise in eine  $\alpha$ -Phase um. Nach Pyrolyse bei  $1600^\circ C$  waren Tantaloxide in der PMS-Probe nicht mehr nachweisbar.

Es muss angemerkt werden, dass ein kaum merklicher Peak bei  $21,8^\circ 2\theta$  in der PMS-Probe nach der Pyrolyse bei  $1400^\circ C$  zu erkennen war, was auf das Vorhandensein von Cristabolith,  $SiO_2$ , im Phasenbestand der PMS-Probe hindeutet. In der PMPS-Probe wurden hingegen keine  $SiO_2$ -Verbindungen gefunden. Nach Pyrolyse bei  $1600^\circ C$  ist ebenfalls die Bildung von SiC durch carbothermische Reduktion (vgl. Gl. 4.1) möglich. Ein eindeutiger Beleg der Existenz von SiC in den Proben ist infolge der möglichen Überlappungen der Reflexe von TaC ( $35,1^\circ 2\theta$ ) und  $Ta_2Si$  ( $35,6^\circ 2\theta$ ) mit Reflexen von SiC ( $35,7^\circ 2\theta$ ) und wegen der möglicherweise zu geringen Mengen von SiC erschwert. Deshalb wurde Siliziumcarbid nicht in Tabelle 4.2 und Tabelle 4.22 eingetragen, obwohl SiC aus thermodynamischer Sicht bei  $1600^\circ C$  kristallisieren bzw. vorhanden sein kann.

Die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der Proben nach Pyrolyse in Stickstoff sind in den Abbildungen 4.23 und 4.24 dargestellt. Nach Tempe-



**Abb. 4.23:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

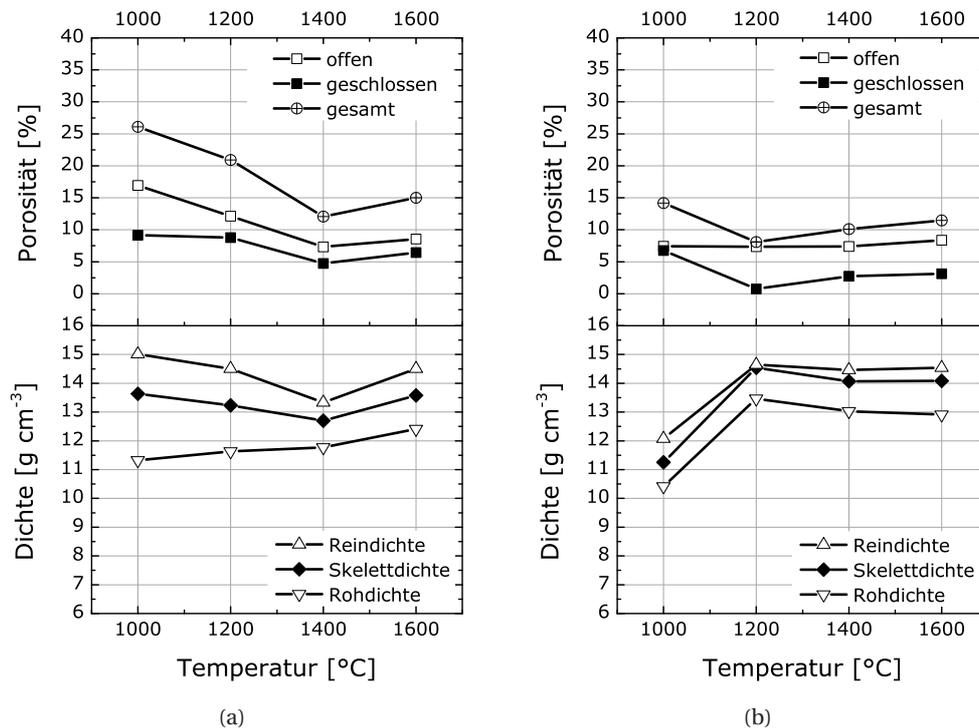


**Abb. 4.24:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

raturbehandlung bei 1000°C liegen die Ta-Partikel in einer amorphen, teilweise porösen Matrix vor. Daneben lassen sich Reaktionssäume an der Phasengrenze Partikel/Matrix erkennen (vgl. Abbildungen 4.23(a) und 4.24(a)). Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis zu 1200°C führt zum Wachstum der Reaktionssäume, was besonders bei der PMS-Probe auffallend ist (vgl. Abbildungen 4.23(b) und 4.24(b)). Oberhalb 1400°C stellt die Mikrostruktur der Proben ein Netzwerk von ehemaligen Ta-Partikeln neben der amorphen Phase dar (vgl. Abbildungen 4.23(c) und 4.24(c)). Dabei sind die Ausgangsteilchen nur noch in Fragmenten erkennbar. Bei 1600°C lässt sich eine beginnende Sinterung beobachten, die jedoch bei dieser Temperatur noch nicht vollständig ist (vgl. Abbildungen 4.23(d) und 4.24(d)). Eine räumliche Trennung von neugebildeten Phasen und Kristallisationsprodukten der Matrix ist kaum möglich.

#### Dichte und Porosität

Der Verlauf von Dichte- und Porositätsentwicklung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur ist für die unter Argon pyrolysierten Proben in Abbildung 4.25 dargestellt. Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, sinken Rein- und Skelettdichte der PMS-Probe mit steigender Temperatur bis 1400°C und nehmen dann bis 1600°C zu. Die Rohdichte der Ta/PMS-Probe weist hingegen eine kontinuierliche Zunahme von 1000°C bis 1600°C auf. Da die Reindichte eine Dichte des Stoffes ohne Porosität



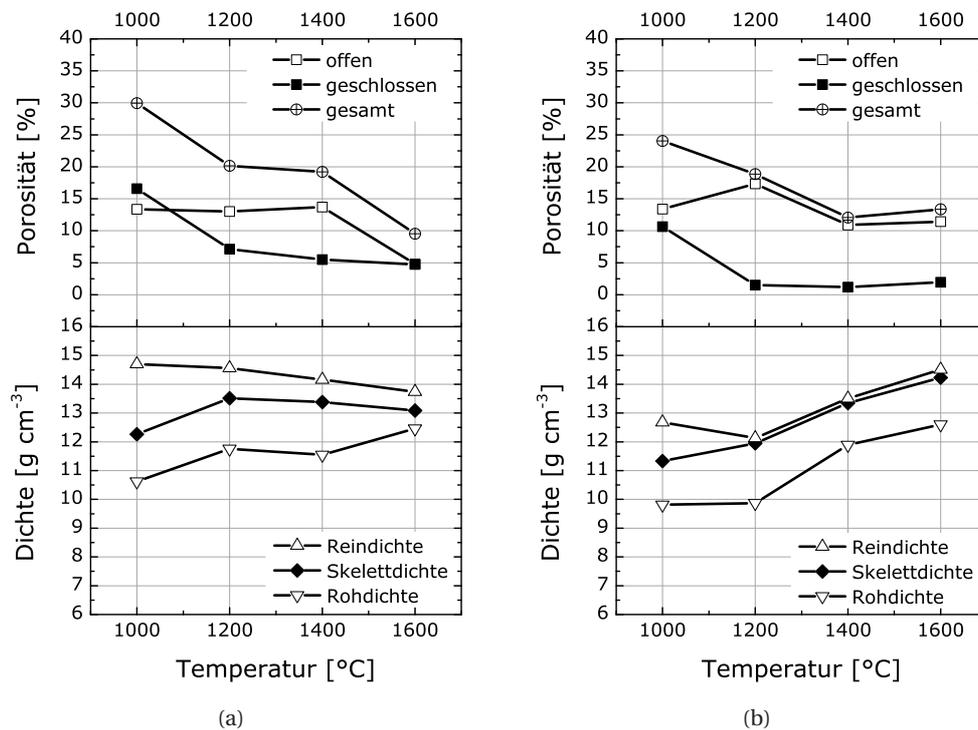
**Abb. 4.25:** Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre: (a) 40 Vol.-% Ta/PMS (b) 40 Vol.-% Ta/PMPS

darstellt, kann dieses Verhalten der Reindichte als Funktion der Temperatur auf die ablaufenden Umwandlungen in der Probe bei thermischer Behandlung hindeuten. Besonders deutlich ist dies bei der Bildung von Tantalverbindungen bei 1400 °C mit Dichten geringer als die des reinen Tantals, wie z. B. Tantalasilizide und Tantaloxide zu erkennen, was gut mit den Ergebnissen der XRD-Analyse und thermodynamischen Berechnungen übereinstimmt. Die Gesamtporosität der PMS-Proben sinkt, wie die Reindichte, mit steigender Temperatur und erreicht ein Minimum bei 1400 °C mit einem Wert von 12 %, wobei 7,2 % der offenen Porosität zugeschrieben werden (vgl. Abbildung 4.25(a)). Oberhalb 1400 °C zeigt die Porosität eine Zunahme, was auf die Freisetzung der gasförmigen Spezies der carbothermischen Reduktion zurückgeführt wurde.

Die Dichte- und Porositätsmessungen der mit Ta gefüllten PMPS-Proben nach Pyrolyse unter Argon lieferten im Vergleich zu den PMS-Proben deutlich unterschiedliche Ergebnisse (vgl. Abbildung 4.25(b)). So steigt Rein-, Skelett- und auch die Rohdichte der PMPS-Probe bis auf einem Maximalwert bei der Temperatur von 1200 °C an und nimmt dann geringfügig bis 1400 °C ab. Zwischen 1400 °C und 1600 °C sind die Rein- und Skelettdichte nahezu konstant, während die Rohdichte kontinuierlich sinkt. Die Gesamtporosität der PMPS-Proben sinkt bis 1200 °C (vgl.

Abbildung 4.25(b)) und erreicht ein Minimum von 8,2 %, wobei 7,1 % die offene Porosität darstellen. Ab 1200 °C steigt die gesamte Porosität bis auf einen Wert von 11,7 % bei 1600 °C an. Es muss in Betracht gezogen werden, dass die offene Porosität im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1400 °C nahezu unverändert bleibt und nur ab 1400 °C ansteigt.

Die Änderung von Dichte und Porosität der Grünkörper nach Pyrolyse in Stickstoff sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Die PMS-Probe zeigte eine kontinuierliche Abnahme der Reindichte im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C (vgl. Abbildung 4.26(a)). Skelett- und Rohdichte der PMS-Proben stiegen anfangs bis 1200 °C an. Dann sank die Rohdichte geringfügig bis 1400 °C und danach nahm sie wieder zu. Die Skelettdichte nahm hingegen kontinuierlich bis zu 1600 °C ab. Die Porositätsentwicklung der PMS-Proben bei Pyrolyse unter Stickstoff lässt sich in drei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich, bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C, fällt die Gesamtporosität von ca. 30 % bis auf 20 %. Dabei nimmt meist die geschlossene Porosität ab, während sich die offene Porosität kaum merklich ändert. Im zweiten Temperaturbereich von 1200 °C bis 1400 °C erfolgte eine nur geringfügige Änderung der Porosität der PMS-Proben. So stieg die offene Porosität von 12,9 % bis 13,6 % an. Die geschlossene Porosität sank hingegen von 7 % auf 5 %. Demnach



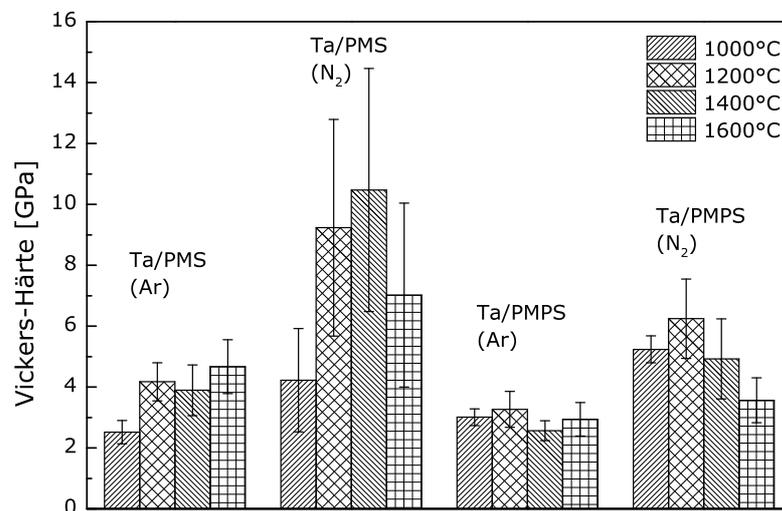
**Abb. 4.26:** Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/Polymer-Mischungen, N<sub>2</sub>-Atmosphäre: (a) 40 Vol.-% Ta/PMS (b) 40 Vol.-% Ta/PMPS

weist die Gesamtporosität zwischen 1200°C und 1400°C eine Abnahme von ca. 1 % auf. Im dritten Temperaturbereich von 1400°C bis 1600°C fällt die Gesamtporosität wieder. Dabei sinkt in diesem Bereich die offene Porosität, während die geschlossene Porosität eine kaum merkbare Abnahme aufwies.

Bei Pyrolyse der PMPS-Probe unter Stickstoff sank zunächst die Reindichte zwischen 1000°C und 1200°C und stieg bis 1600°C an (vgl. Abbildung 4.26(b)), während die Skelettdichte eine kontinuierliche Zunahme von 1000°C bis 1600°C aufwies. Die Rohdichte änderte sich unerheblich im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C und stieg oberhalb 1200°C bis 1600°C stufenweise an. Die nach der Pyrolyse unter Stickstoff vorhandene offene Porosität der PMPS-Probe nahm zwischen 1000°C und 1200°C deutlich zu. Jedoch sank gleichzeitig die geschlossene Porosität in starkem Maße von 10,6 % bei 1000°C bis auf Werte von 1,5 % bei 1200°C, was auf die Gesamtporosität wirkte, sodass diese im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C sank. Zwischen 1200°C und 1400°C wies die geschlossene Porosität kaum merkliche Änderungen auf, während die offene Porosität und demnach auch die Gesamtporosität sanken. Oberhalb 1400°C zeigten sowohl die offene als auch die geschlossene Porosität eine unerhebliche Zunahme bis 1600°C.

### Mikrohärte

Die Ergebnisse der Mikrohärtprüfung der mit Ta gefüllten Proben in Abhängigkeit von der Art des Präkursors, der Temperatur sowie der Pyrolyseatmosphäre sind in Abbildung 4.27 zusammengefasst. Ein Vergleich der Härtewerte nach Pyrolyse



**Abb. 4.27:** Vickers-Härte der Ta/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors

unter Argon und Stickstoff zeigte, dass nach der Pyrolyse unter Stickstoff höhere Werte erreicht werden können. Vor allem zeichnet sich die unter Stickstoff pyrolysierte Ta/PMS-Probe dadurch aus, dass diese den höchsten Mikrohärtewert unter allen Ta-gefüllten Proben von 10,5 GPa nach Pyrolyse bei 1400°C aufweist. Das Härteminimum der Ta/PMS-Probe von ca. 4,2 GPa wurde bei 1000°C erreicht. Nach Pyrolyse der Ta/PMPS-Probe unter Stickstoff ergab sich eine Zunahme der Mikrohärtigkeit bis 1200°C, bei der der maximale Wert von 6,2 GPa erreicht wurde. Oberhalb 1200°C nahm die Mikrohärtigkeit bis zu einem Minimum von ca. 3,6 GPa bei 1600°C ab.

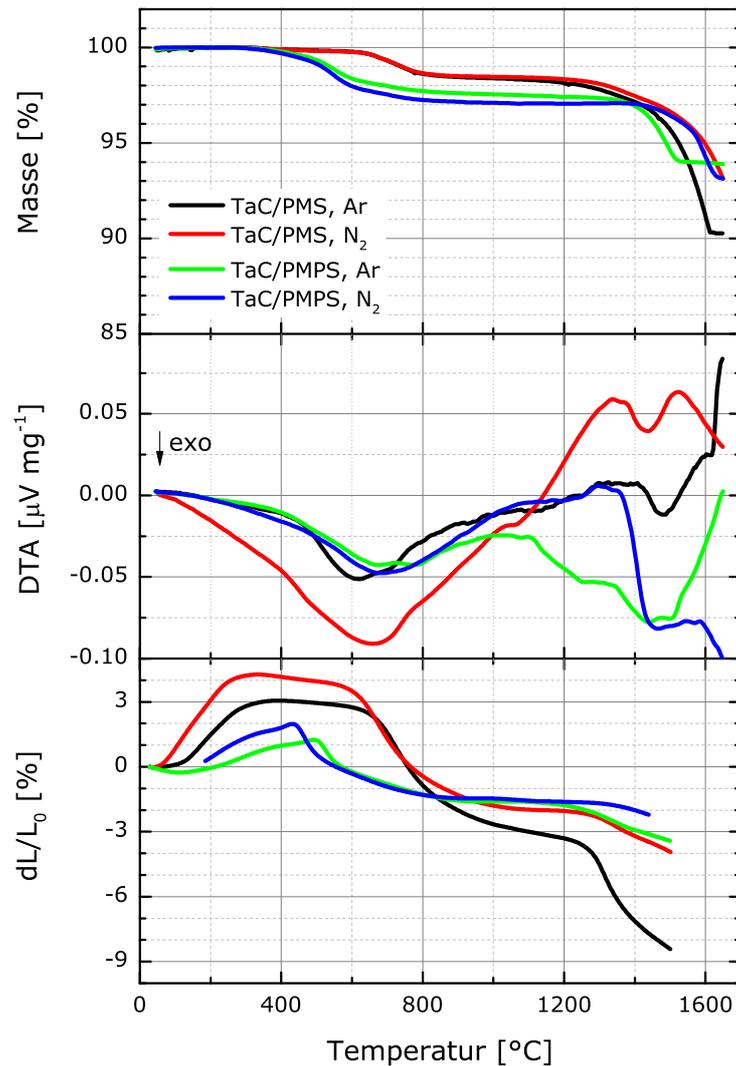
Bei Pyrolyse unter Argon sind die Mikrohärtewerte der mit Ta gefüllten Proben deutlich niedriger als unter Stickstoff. So steigt zunächst die Mikrohärtigkeit der Ta/PMS-Probe von 1000°C bis 1200°C an. Dann nimmt diese bis 1400°C unerheblich ab, um wieder bei 1600°C bis zu einem Maximum von ca. 4,6 GPa anzusteigen. Die Ta/PMPS-Probe weist unter Argon hingegen einen anderen Verlauf der Mikrohärtigkeit auf. So ergaben sich nahezu gleiche Werte von ca. 3 GPa bei 1000°C und 1600°C. Das Maximum wird im Gegensatz zur Ta/PMS-Probe bei 1200°C erreicht und beträgt ca. 3,3 GPa. Nach der Pyrolyse bei 1400°C unter Argon zeigt die Ta/PMPS-Probe das Minimum der Mikrohärtigkeit von ca. 2,6 GPa.

### 4.3.2 Keramiken im System TaC/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix

#### Thermische Analyse

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der mit TaC gefüllten Proben sind in Abbildung 4.28 zusammengefasst. Alle TG-Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die unter Argon pyrolysierten Ta-haltigen Proben bis ca. 1000°C auf und sind dabei unter Stickstoff und unter Argon nahezu identisch. Die PMS-Proben zeigen den Beginn ihres Massenverlustes ab ca. 600°C, was mit der Freisetzung von CH<sub>4</sub> korreliert [114]. Die Zersetzung des Polymers ist bei etwa 850°C abgeschlossen. Daran anschließend kann nur ein geringer Massenverlust bei allen Proben beobachtet werden. Die Proben, die unter Argon pyrolysiert wurden, zeigten weitere Massenabnahmen bei niedrigeren Temperaturen als die unter Stickstoff pyrolysierten Proben. So setzt die Massenabnahme bei der PMS-Probe unter Argon bereits ab 1000°C ein. Ab 1400°C wird der Anstieg der Massenänderungskurve deutlich negativer und zeigt somit große Massenverluste bis zu ca. 1600°C und weist keine weitere Massenänderung bis zum Ende der Messungen auf. Der Massenverlust beträgt bei 1600°C etwa 8 %. Bei der PMS-Probe unter Stickstoff beginnt die Massenabnahme ab 1100°C und ist bis zum Ende der Messungen noch nicht abgeschlossen. Der Massenverlust der PMS-Proben unter Stickstoff beträgt bei 1600°C etwa 5 %.

Die Massenabnahme der mit TaC gefüllten PMPS-Proben beginnt analog zum Massenverlust der Ta-haltigen Proben oberhalb 300°C mit der Freisetzung der



**Abb. 4.28:** Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 40 Vol.-% TaC gefüllten Proben; oben: Thermogravimetrische Analyse; Mitte: Differenz-Thermoanalyse; unten: Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchungen

gasförmigen Spaltprodukte des Polymers vermutlich Benzol und Methan [113, 115]. Nach dem Ende der Zersetzung des Polymers um 850°C ist keine merkliche Massenänderung bis 1000°C bei den unter Argon pyrolysierten PMPS-Proben und bis 1300°C unter Stickstoff mehr zu beobachten. Ab 1000°C weist die PMPS-Probe unter Argon einen ähnlichen Verlauf wie die PMS-Probe auf. Zunächst erfolgt eine unwesentliche Massenabnahme bis ca. 1300°C. Daran anschließend sinkt die Kurve bis zum Massenverlustwert von etwa 6 Ma.-% mit steigender Temperatur und weist nur noch einen geringen Massenverlust bis zu Endtemperatur der Messungen auf.

Die DTA-Kurven zeigen einige endotherme und exotherme Peaks im Temperaturbereich von 1200°C - 1600°C und deuten auf den thermischen Charakter von

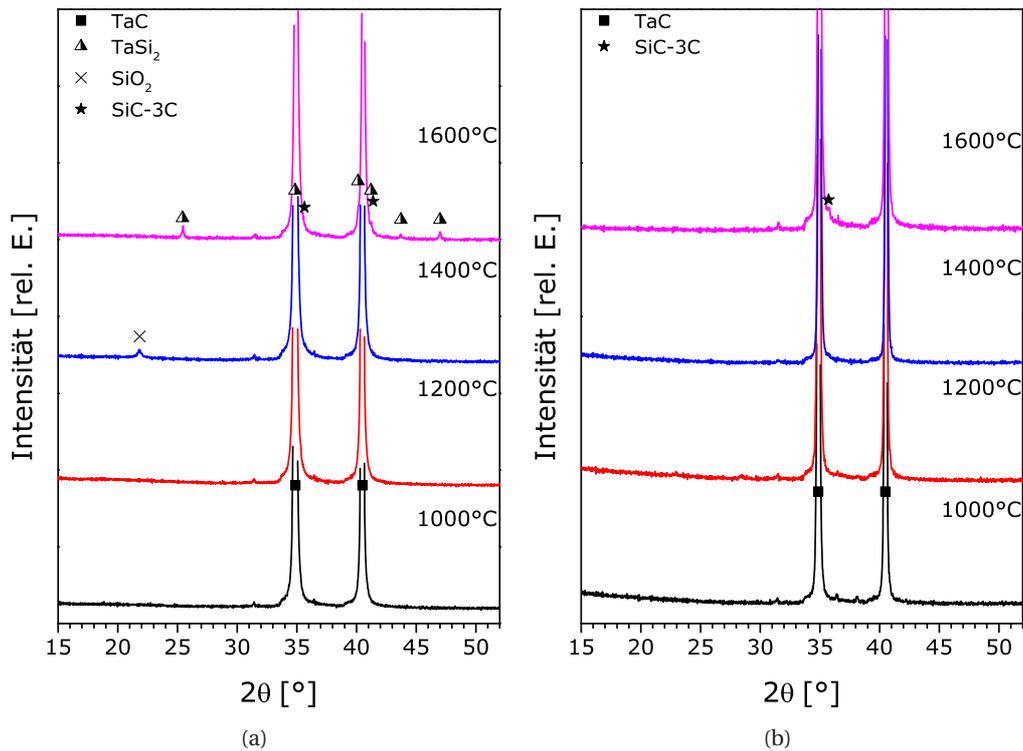
Reaktionen hin, die in diesem Temperaturbereich ablaufen.

Die Längenänderungen der TaC-gefüllten Proben sind in Dilatometriekurven in Abbildung 4.28 (unten) dargestellt. Die PMS-Proben weisen eine Längenzunahme bis 300°C unter Argon und bis 250°C unter Stickstoff auf. Die PMPS-Proben expandieren bis 500°C unter Argon und bis 430°C unter Stickstoff. Die Ausdehnung der Proben ist auf die thermische Ausdehnung des Polymers zurückzuführen. Im weiteren Verlauf schwinden die Proben gleichgerichtet mit dem Massenverlust. Die PMS-Probe unter Argon zeigt eine stufenweise Längenabnahme bis zum Ende der Messung. Ab 300°C kann eine geringe Längenabnahme bis 650°C beobachtet werden. Im Temperaturbereich zwischen 650°C und 850°C schwindet die Probe mit einer hohen Rate infolge der Freisetzung von Methan. Zwischen 850°C und 1250°C wurde eine niedrige Schwindungsrate registriert. Ab 1250°C beginnt die letzte Phase der Schwindung mit der Freisetzung der Produkte der carbothermischen Reduktion wie SiO und CO [17]. Die PMS-Probe unter Stickstoff weist wie die unter Argon pyrolysierten Proben ein gleiches Schwindungsverhalten ab 250°C mit einer geringen Schwindungsrate bis 600°C auf. Zwischen 600°C und ca. 1050°C erfolgt Längenabnahme, die auf die Freisetzung der gasförmigen Spaltprodukte des Polymers zurückgeführt wurde. Im weiteren Verlauf ist keine Längenänderung bis zu 1250°C zu registrieren. Ab 1250°C ist analog zum Massenverlust eine weitere Schwindung bis Endtemperatur der dilatometrischen Messung beobachtbar. Die Dilatometriekurven der PMPS-Proben sind unter Argon und Stickstoff bis ca. 1200°C nahezu identisch. Zwischen 400°C und 850°C weisen die Kurven eine Schwindung durch die Zersetzung des Polymers auf. Der Schwindungsvorgang der PMPS-Proben ist bei ca. 850°C abgeschlossen. Eine weitere Schwindung der PMPS-Proben aufgrund der Oxycarbidzersetzung kann ab ca. 1250°C unter Argon und ab ca. 1300°C unter Stickstoff beobachtet werden, die bis zum Ende der Messungen noch nicht abgeschlossen ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Massenverlust TaC-haltiger Proben im Vergleich zu den Ta-haltigen Proben größer ist. Zudem wurde keine Null-Schwindung bei der Verwendung von TaC als Füllstoff bei der Pyrolyse sowohl unter Argon als auch unter Stickstoff erzielt. Über die Ursache wird im Detail in Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

#### **Phasen- und Mikrostrukturentwicklung**

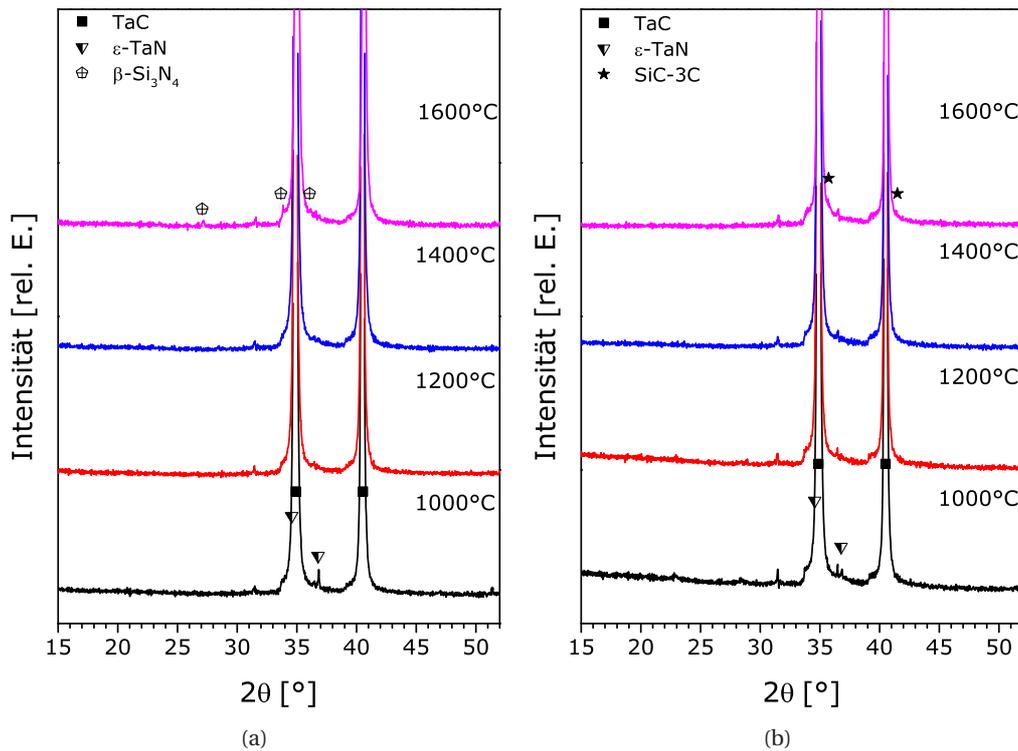
Die Proben mit 40 Vol.% TaC als Füller wurden nach der Pyrolyse unter gleichen Bedingungen wie die Ta/Polymer-Proben durch XRD-Analyse untersucht. Die Ergebnisse der Analyse sind in den Abbildungen 4.29 und 4.30 dargestellt. Wie in diesen Abbildungen zu sehen ist, ergibt die Pyrolyse der TaC/Polymer-Mischungen sowohl unter Argon als auch unter Stickstoff keine so große Vielfalt der Zusammensetzung wie unter Verwendung von Ta als Füllstoff, vgl. auch Abbildungen 4.19 und 4.22. So bleibt TaC im Verlauf der Pyrolyse der TaC/PMS-



**Abb. 4.29:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre: (a) PMS/40 Vol.-% TaC (b) PMPS/40 Vol.-% TaC

Probe unter Argon bis zu 1400°C unverändert (vgl. Abbildung 4.29(a)). Bei 1400°C ist ein zusätzlicher Reflex bei  $21,8^\circ 2\theta$  erkennbar, der der Bildung von Cristobalit zugeschrieben wurde. Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis 1600°C bildeten sich schwache Reflexe einer TaSi<sub>2</sub>-Phase aus, die wahrscheinlich an der TaC-Korngrenze durch Reaktion zwischen gasförmigen Produkten der carbothermischen Reduktion und TaC-Partikeln gebildet wurden. Daneben liegen noch zwei Reflexe von beta-Siliziumcarbid vor, die teilweise von intensiven TaC-Reflexen überlappt werden. Die Diffraktogramme der TaC/PMPS-Probe unterscheiden sich von Diffraktogrammen der TaC/PMS-Probe nur unwesentlich (vgl. 4.29(b)). Nach Pyrolyse der TaC/PMPS-Probe bei 1000°C kann ein Reflex bei  $38,1^\circ 2\theta$  beobachtet werden, der Ta<sub>2</sub>C zugeschrieben wurde. Jedoch ist es nicht eindeutig festzustellen, ob dieser Reflex tatsächlich von Ta<sub>2</sub>C herrührt, da die Ta<sub>2</sub>C-Phase weitere drei Reflexe, wie z. B. in den Abbildungen 4.19(a) oder 4.19(b), aufweist. Deshalb bleibt die Identifizierung dieses Reflexes im Diffraktogramm uneindeutig.

Nach Pyrolyse unter Stickstoff bei 1000°C liegen noch geringe Mengen an TaN neben TaC sowohl in der TaC/PMS-Probe als auch in der TaC/PMPS-Probe vor (vgl. Abbildung 4.30). Vermutlich erfolgt die Bildung des Tantalnitrids infolge der Gegenwart von Verunreinigungen im TaC-Ausgangspulver wie Ta oder Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, was

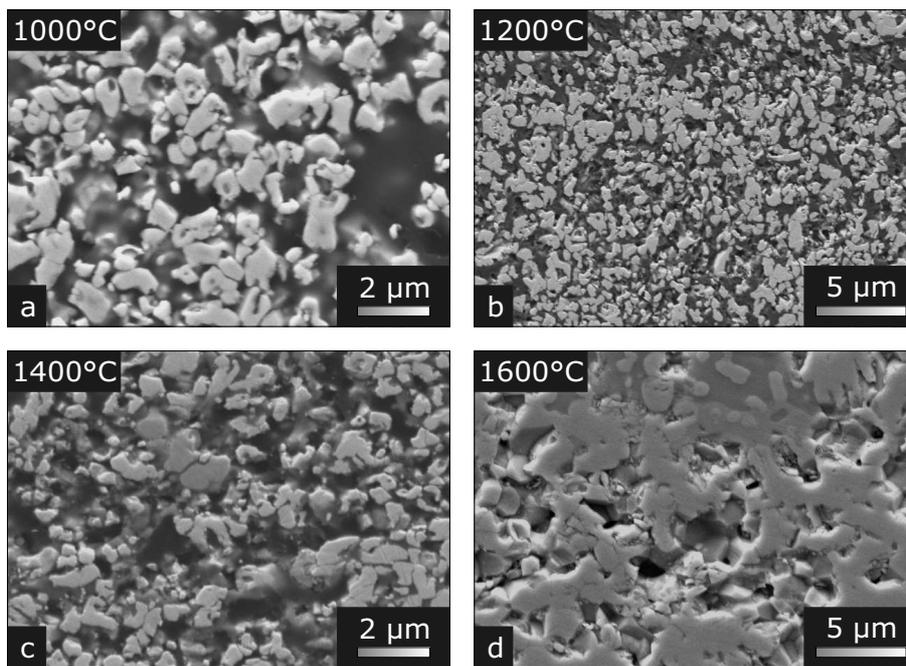


**Abb. 4.30:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre: (a) PMS/40 Vol.-% TaC (b) PMPS/40 Vol.-% TaC

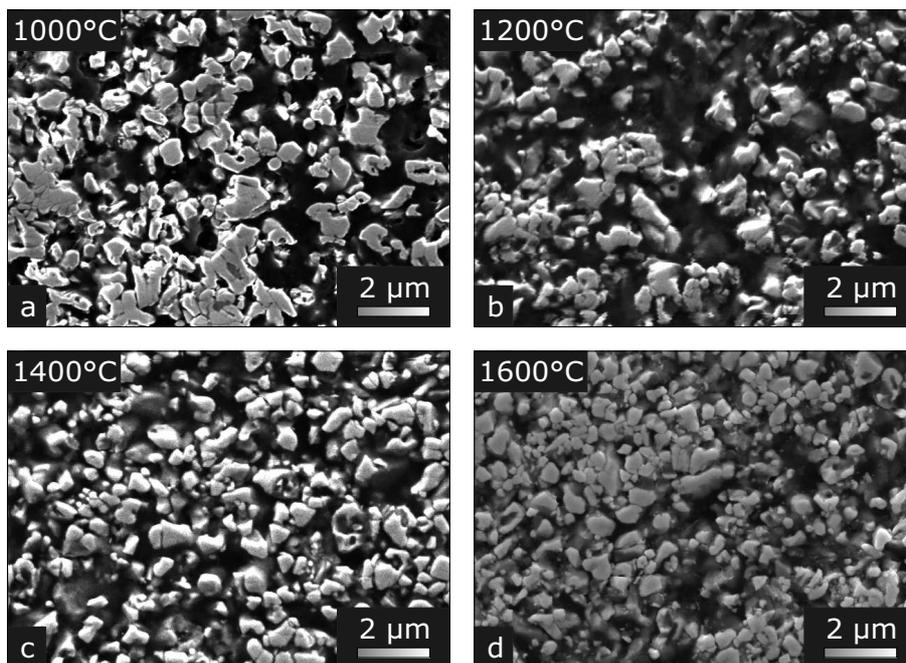
thermodynamisch möglich wäre. Mit der weiteren Erhöhung der Pyrolysetemperatur ist das Vorliegen von Tantalnitrid nicht mehr erkennbar. Die Temperaturbehandlung bei 1200°C und 1400°C führt nicht zur Bildung von neuen Phasen, was durch XRD-Untersuchungen bestätigt wurde. Die Steigerung der Pyrolysetemperatur bis 1600°C führte hingegen zur Ausbildung neuer Phasen in der Matrix. So bildete sich  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im System TaC/PMS (vgl. Abbildung 4.30(a)) und  $\beta$ -SiC im System TaC/PMPS (vgl. Abbildung 4.30(b)). Die Bildung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase ist durch carbothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> bei Temperaturen höher als 1400°C - 1450°C zu erwarten [117].

Es muss erwähnt werden, dass sich zwei deutliche Reflexe bei  $31,4^\circ 2\theta$  und  $36,4^\circ 2\theta$  in allen Proben unabhängig von der Pyrolysetemperatur beobachten ließen. Die Intensität dieser Reflexe blieb nahezu unverändert, unabhängig davon, welches Polymer-System oder welche Pyrolyseatmosphäre verwendet wurden. Als mögliche Ursache der Entstehung dieser Reflexe wurde eine Verunreinigung bei der Probenpräparation vermutet.

Die REM-Aufnahmen der mit TaC gefüllten und unter Argon pyrolysierten Proben sind in den Abbildungen 4.31 und 4.32 dargestellt. Die Mikrostruktur der TaC/PMS-Proben ist nach Pyrolyse bei 1000°C, 1200°C und 1400°C nahezu identisch und



**Abb. 4.31:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

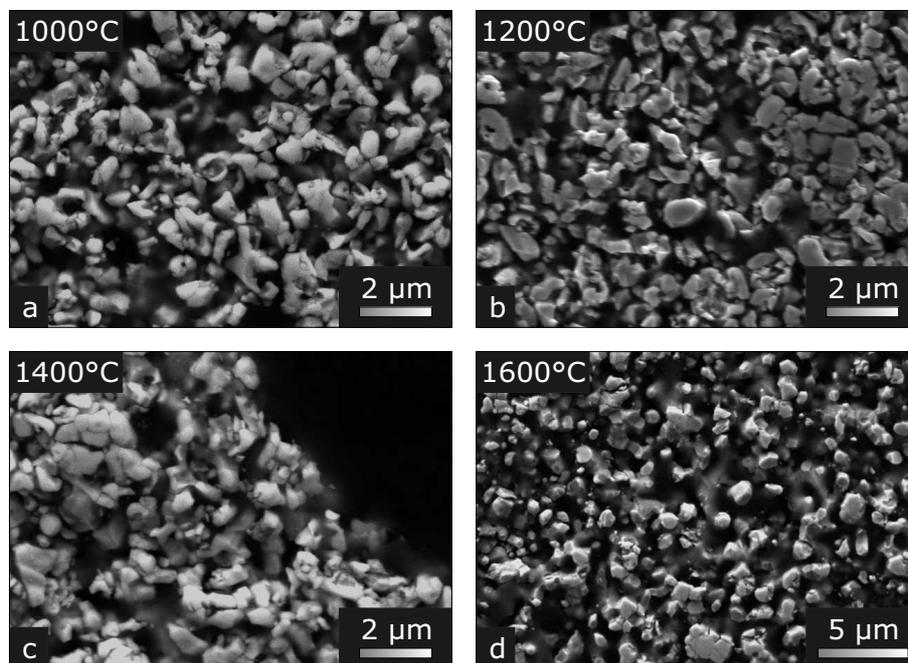


**Abb. 4.32:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

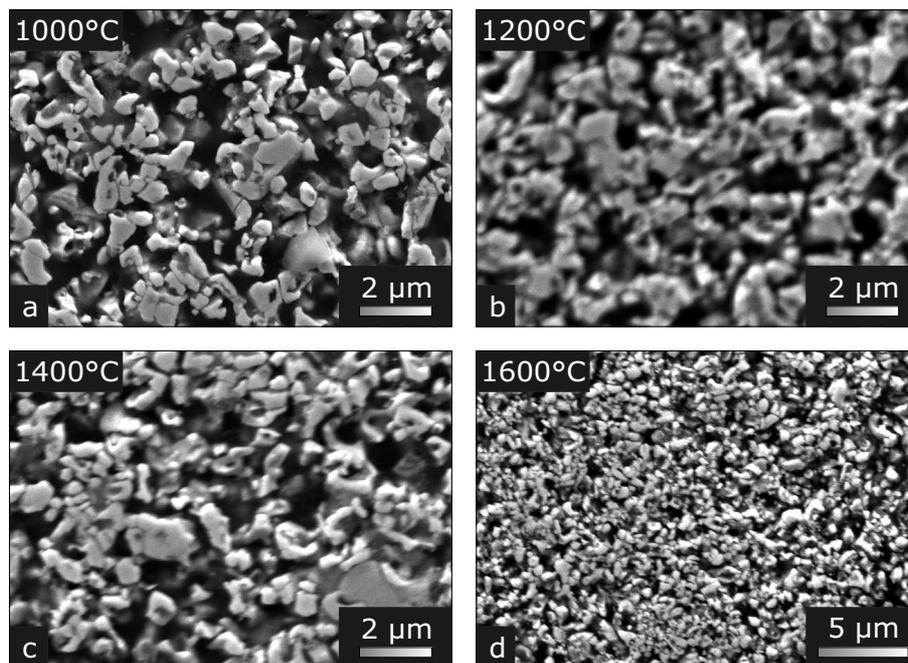
macht diskrete TaC-Partikel in der amorph erscheinenden, wenig porösen Matrix sichtbar (vgl. Abbildungen 4.31(a-c)). Wird die Pyrolysetemperatur auf 1600 °C gesteigert, so ändert sich die Mikrostruktur grundlegend (vgl. Abbildung 4.31(d)). Die vorher diskreten TaC-Partikeln sind nicht mehr erkennbar; dagegen liegt ein strukturiertes, durchgehendes Tantalcarbid-Netzwerk vor, in das ein geringer Anteil an Poren eingelagert ist.

Die Gefügebilder der TaC/PMPS-Proben unterscheiden sich nach Pyrolyse im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C von der Mikrostruktur der bis 1400 °C pyrolysierten TaC/PMS-Proben kaum. Wie in den TaC/PMS-Proben liegen diskrete TaC-Partikeln in der amorphen Matrix vor (vgl. Abbildungen 4.32(a-d)). Mit der Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 1000 °C bis 1600 °C sinkt der Anteil der amorphen Matrix deutlich. Dennoch ist keine Sinterung der Partikeln bei der maximalen Temperatur von 1600 °C feststellbar.

Die Mikrostruktur der unter Stickstoff pyrolysierten Proben ist in den Abbildungen 4.33 und 4.34 dargestellt. Die beiden Systeme (TaC/PMS und TaC/PMPS) weisen keine erheblichen Änderungen im Gefüge während Pyrolyse im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C auf. Wie bei Pyrolyse unter Argon zeigt die Mikrostruktur der unter Stickstoff pyrolysierten Proben diskret verteilte TaC-Partikel in der amorphen Matrix (vgl. Abbildungen 4.33(a-c) und 4.34(a-c)). Der Anteil der amorphen Matrix reduziert sich mit steigender Temperatur. Bei 1600 °C ist die beginnende Sinterung der einzelnen TaC-Partikeln zu beobachten (vgl. Abbildungen 4.33(d) und 4.34(d)).



**Abb. 4.33:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

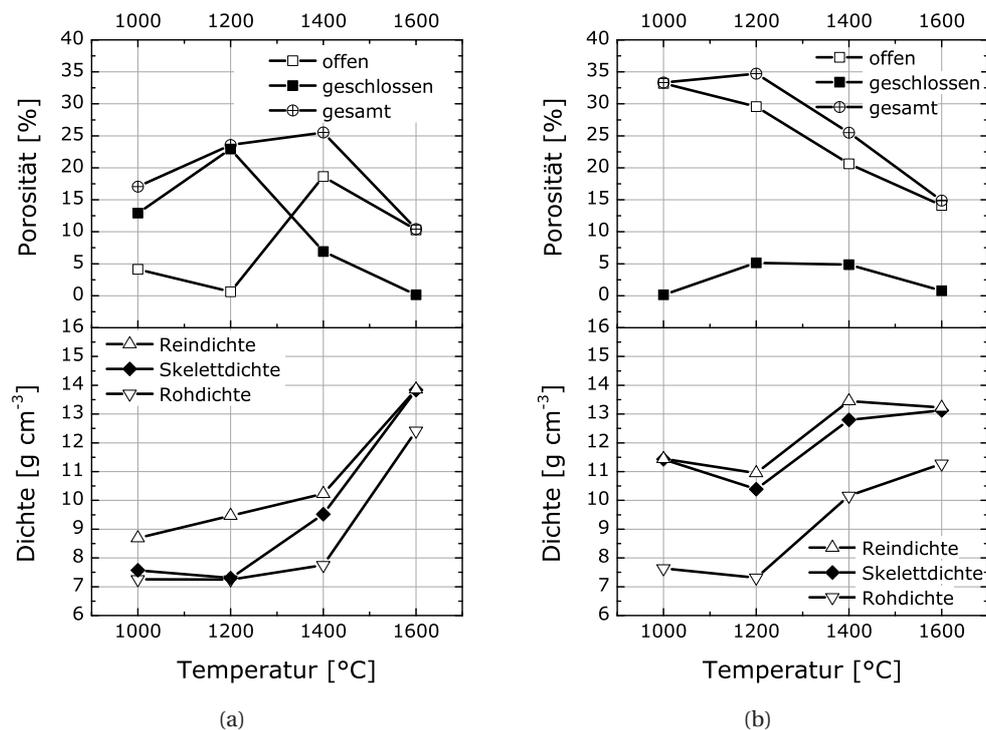


**Abb. 4.34:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

#### Dichte und Porosität

Dichte und Porosität der mit TaC gefüllten Proben mit Änderung der Pyrolysetemperatur sind in den Abbildungen 4.35 und 4.36 dargestellt. Die Rein- und Rohdichten der PMS-Probe zeigen eine Zunahme unter Argon im gesamten Temperaturintervall von 1000°C bis 1600°C, wobei die Zunahme ab 1400°C deutlich stärker ist (vgl. Abbildung 4.35(a)). Die Skelettdichte der PMS-Probe sinkt zunächst unerheblich bis 1200°C und weist dann einen gleichen Kurvenverlauf wie die Kurven der Rein- und Rohdichte auf. Die Gesamtporosität der PMS-Probe steigt unter Argon bis 1400°C an und erreicht einen Maximalwert von 25,6 % bei dieser Temperatur (vgl. Abbildung 4.35(a)). Mit einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis 1600°C fällt die gesamte Porosität bis auf 10,4 %. Dabei überwiegt der Anteil der geschlossenen Porosität in den PMS-Proben, die bei 1000°C und 1200°C pyrolysiert wurden, sodass die geschlossene Porosität ein Maximum von 23 % bei 1200°C erreicht. Ab 1200°C sinkt die geschlossene Porosität bis auf einen Wert von 0,15 % bei 1600°C. Die offene Porosität weist hingegen bei 1200°C ein Minimum mit einem Wert von 0,6 % auf und nimmt bis auf einen Wert von 18,6 % bei 1400°C zu, um danach bis auf einen Wert von 10,2 % bei 1600°C wieder zu sinken.

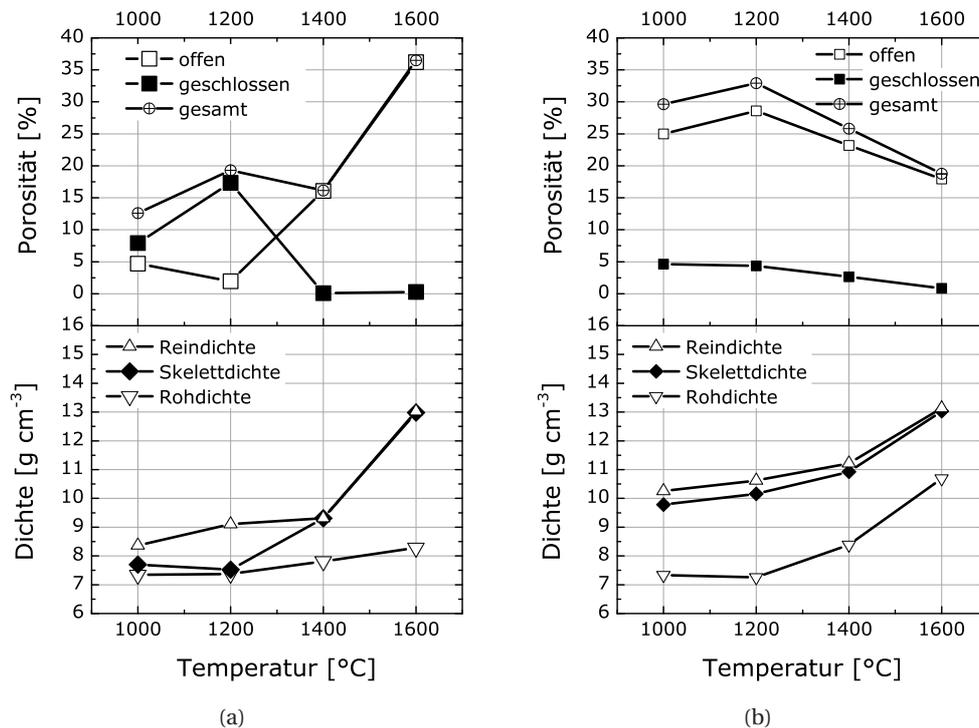
Die Dichte der PMPS-Probe weist unter Argon eine stufenweise Änderung mit steigender Temperatur auf (vgl. Abbildung 4.35(b)). So nehmen die Rein-, Skelett- und Rohdichte von 1000°C bis 1200°C ab und erreichen bei 1200°C ihr Minimum.



**Abb. 4.35:** Porosität und Dichte der pyrolysierten TaC/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre: (a) 40 Vol.-% TaC/PMS (b) 40 Vol.-% TaC/PMPS

Ab 1200 °C steigt die Dichte wesentlich stärker an. Dabei erreicht die Reindichte bei 1400 °C einen maximalen Wert von  $13,5 \text{ g cm}^{-3}$  und nimmt bis 1600 °C wieder ab. Die Rohdichte und die Skelettdichte nehmen hingegen weiter bis 1600 °C zu. Die Gesamtporosität der PMPS-Proben erreicht ein Maximum von 34,6 % nach Pyrolyse unter Argon bei 1200 °C und nimmt ab dieser Temperatur bis zu 1600 °C ab. Die offene Porosität nimmt kontinuierlich im gesamten Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C ab. Die geschlossene Porosität steigt hingegen zunächst im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1200 °C deutlich an, erreicht ihr Maximum von ca. 5,1 % bei 1200 °C und sinkt dann kaum merklich bis 1400 °C. Bis 1600 °C ist ein deutlicher Abfall des geschlossenen Porenvolumens bis auf einen Wert von  $< 1 \%$  bei 1600 °C zu verzeichnen.

Nach Pyrolyse unter Stickstoff weist die Dichte der PMS-Proben die nahezu gleiche Abhängigkeit wie bei der Pyrolyse unter Argon auf (vgl. Abbildung 4.36(a)). Jedoch steigt die Rohdichte der PMS-Probe unter Stickstoff nicht so stark wie unter Argon ab, was zu einem großen Sprung des Anteils an offener Porosität führt, die bei 1600 °C ca. 36,4 % beträgt. Die Werte der geschlossenen Porosität der PMS-Proben nach Pyrolyse unter Stickstoff liegen dagegen unter 1 % bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1600 °C.

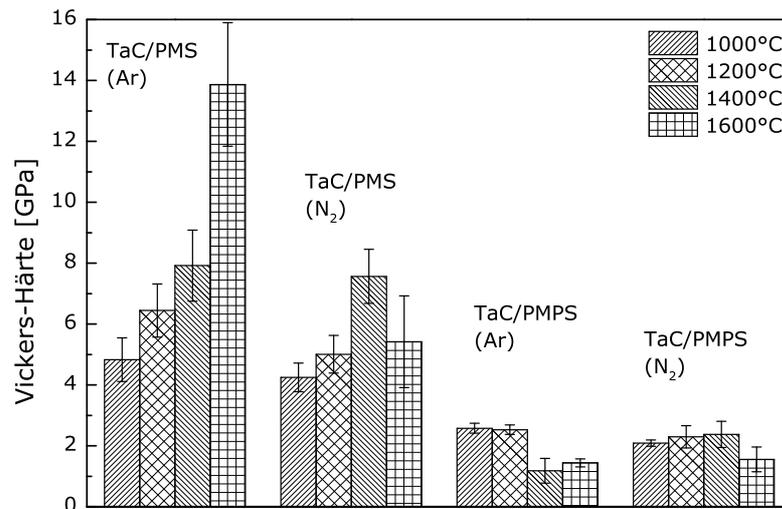


**Abb. 4.36:** Porosität und Dichte der pyrolysierten TaC/Polymer-Mischungen, N<sub>2</sub>-Atmosphäre: (a) 40 Vol.-% TaC/PMS (b) 40 Vol.-% TaC/PMPS

Roh-, Skelett- und Reindichte der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS-Probe zeigen eine kontinuierliche Zunahme mit steigender Temperatur im Unterschied zur Dichte der unter Argon pyrolysierten Proben (vgl. Abbildung 4.36(b)). Die Änderung der Gesamtporosität findet unter Stickstoff analog zu den unter Argon pyrolysierten Proben statt. Es gibt jedoch einen Unterschied in den Kurvenverläufen der offenen und geschlossenen Porosität der PMPS-Proben. So erreicht die offene Porosität einen maximalen Wert von ca. 28,5 % bei 1200°C und fällt mit zunehmender Temperatur wieder ab. Im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C ist eine kaum merkbare Änderung der geschlossenen Porosität zu beobachten. Ab 1400°C sinkt die geschlossene Porosität bis 1600°C deutlich ab.

### Mikrohärte

Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung der mit TaC gefüllten Proben nach der Pyrolyse sind in Abbildung 4.37 zusammengefasst. Die Verwendung von TaC als Füller ergibt ein anderes Bild im Vergleich zu den mit Ta gefüllten Proben. In diesem Falle hat die Auswahl der präkeramischen Polymere auf die Mikrohärtewerte einen größeren Einfluss, da die Mikrostruktur solcher Proben meist durch die bei der Pyrolyse in der Matrix ablaufenden Umwandlungen eine signifikante



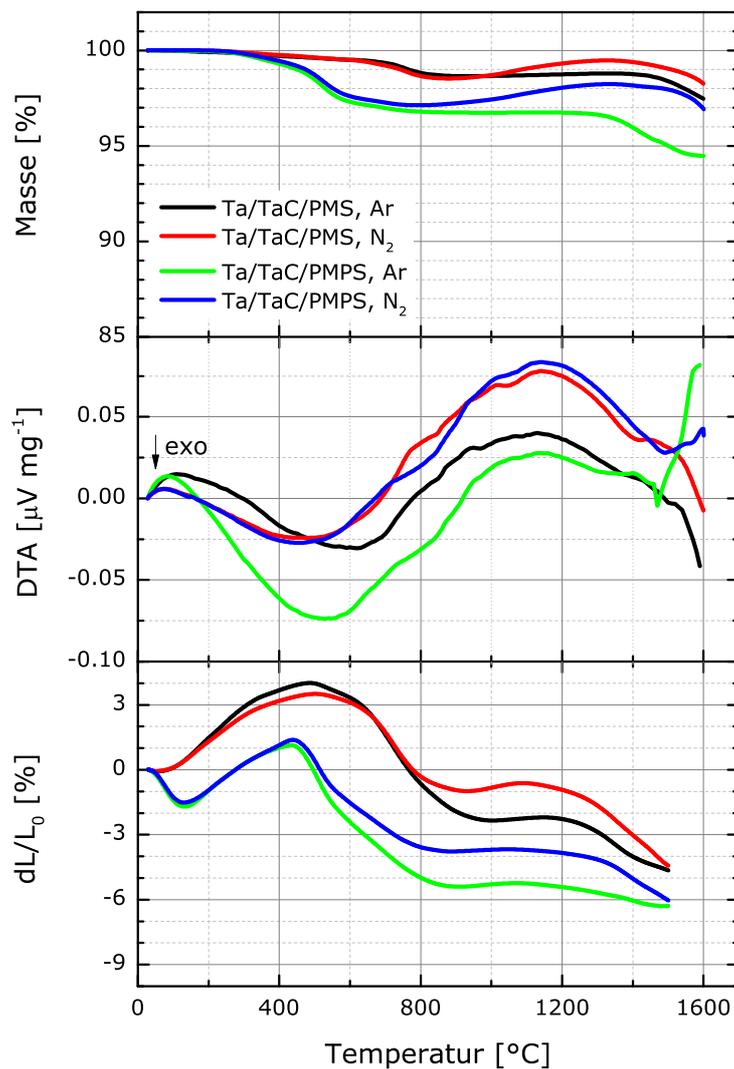
**Abb. 4.37:** Vickers-Härte der TaC/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors

Änderung erfährt, während die Füllstoffe weitgehend inertes Verhalten zeigen. Wie in Abbildung 4.37 zu sehen ist, weisen die PMS-Proben die höheren Mikrohärtewerte als die PMPS-Proben auf. Dabei zeigt die unter Argon bei 1600°C pyrolysierte PMS-Probe mit einem Wert von ca. 13,8 GPa die höchste Mikrohärtewerte von allen pyrolysierten Proben, unabhängig von den Pyrolysebedingungen. Unter den Proben, die in Stickstoff pyrolysiert wurden, weist die PMS-Probe ebenfalls die höheren Mikrohärtewerte, verglichen mit den PMPS-Proben, auf. Die maximale Härte der mit TaC gefüllten PMS-Proben unter Stickstoff wurde bei 1400°C erreicht und beträgt ca. 7,5 GPa. Die Härtewerte der mit TaC gefüllten PMPS-Proben liegen unabhängig von Pyrolyseatmosphäre unter 3 GPa.

### 4.3.3 Keramiken im System Ta/TaC/Polymerabgeleitete Si-O-C-Matrix

#### Thermische Analyse

Die Ergebnisse der thermischen Analyse von den mit Ta/TaC-Gemisch gefüllten Proben sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Die TG-Kurven der Ta/TaC-Proben weisen bis ca. 850°C einen gleichen Verlauf wie die TG-Kurven der Ta- oder TaC-haltigen Proben auf. Im Temperaturbereich zwischen 300°C und 850°C ist ein Massenverlust aufgrund der Abspaltung der gasförmigen Produkte der Zersetzungsreaktion des Polymer zu beobachten. Ab 850°C zeigen die Proben den von der Pyrolyseatmosphäre abhängigen Verlauf. So weisen die Ta/TaC-Proben unter Stickstoff einen Massenzuwachs bis ca. 1300°C von etwa 0,5 % beim PMS-System und 1,8 % beim PMPS-System auf. Oberhalb 1300°C nimmt die Masse der Proben



**Abb. 4.38:** Ergebnisse der thermischen Analyse der mit 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC gefüllten Proben; oben: Thermogravimetrische Analyse; Mitte: Differenz-Thermoanalyse; unten: Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchungen

unter Stickstoff ohne sichtbares Ende des Massenverlustverlaufs bis zum Ende der Messungen ab. Im Unterschied dazu zeigen Proben unter Argon ab 850°C keine merkliche Massenänderung bei Temperaturbehandlung bis ca. 1400°C im PMS-System und bis ca. 1300°C im PMPS-System. Im weiteren Verlauf weisen die TG-Kurven unter Argon Massenverlust bis zum Ende der TG-Messungen auf.

Die Dilatometrie kurven der PMS-Proben zeigen zunächst bis 500°C eine Ausdehnung um bis zu 4 % unter Argon und um bis zu 3,5 % unter Stickstoff infolge der thermischen Ausdehnung des Polymers. Die PMPS-Proben wiesen zuerst eine Schwindung von etwa 1,5-1,6 % bis 150°C auf, an die sich eine Ausdehnung von etwa 1,1-1,3 % bis 450°C anschließt. Die geringe Schwindung von Beginn des

Pyrolyseprozesses der PMPS-Proben an kann mit der Nachvernetzung des Polymers erklärt werden. Im weiteren Verlauf schwinden die PMS-Proben bis ca. 900 °C unter Argon und bis 850 °C unter Stickstoff. Bei den PMS-Proben wird anschließend eine unwesentliche Längenzunahme bis 1150 °C unter Argon und bis 1100 °C unter Stickstoff beobachtet. Dann erfolgt wieder eine Längenabnahme bis zum Ende der Dilatometriemessungen. Die PMPS-Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf. So weisen erst die PMPS-Proben den kaum merklichen Längenzuwachs bei 1100 °C auf, an den sich die weitere Längenabnahme bis zur Endtemperatur anschließt.

Die DTA-Ergebnisse zeigen deutlich ausgeprägt exotherme Peaks im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C, was auf die Zersetzungsreaktion in der Polymermatrix hinweist. Ab 800 °C wurden sowohl endotherme als auch exotherme Peaks beobachtet. Es ist jedoch schwierig, infolge der Überlappungen einzelne Peaks zu identifizieren und konkreten Reaktionen zuzuordnen.

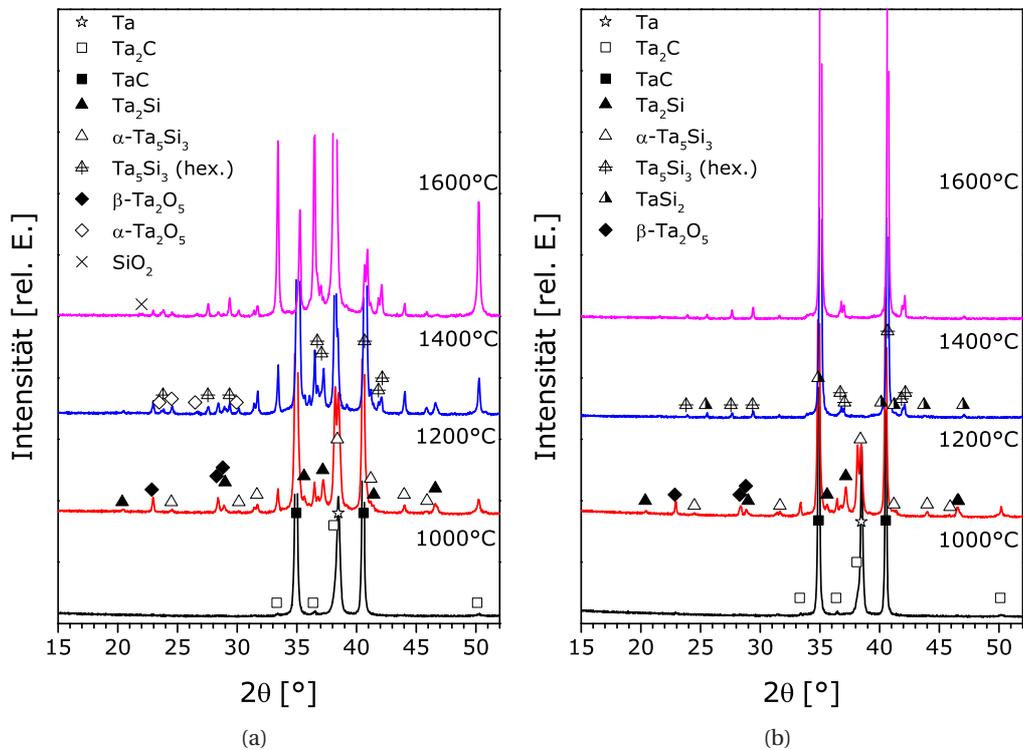
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Pyrolyse unter Stickstoff minimale Werte des Massenverlusts und der Schwindung bei der Ta/TaC/PMS-Probe erzielt werden können. Es ist jedoch nicht gelungen, Null-Schwindung zu erreichen. Proben mit PMPS-Polymer weisen größere Werte des Massenverlusts und der Schwindung im Vergleich zu den PMS-Proben auf. Ungeachtet der Pyrolyseatmosphäre zeigen alle Proben Massenverlust und Schwindung oberhalb 1300 °C ohne Kompensation, z. B. durch Expansion von Komponenten infolge von Stickstoffaufnahme.

### Phasen- und Mikrostrukturentwicklung

#### *Pyrolyse in Inertgasatmosphäre (Ar)*

Die Röntgendiffraktogramme der mit einem Gemisch von 20 % Ta und 20 % TaC gefüllten Proben nach Pyrolyse unter Argon sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Die identifizierten kristallinen Phasen der Proben sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Nach der thermischen Umsetzung bei 1000 °C sind schwache Reflexe von Ta<sub>2</sub>C in beiden Polymer-Systemen erkennbar (vgl. Abbildungen 4.39(a) und 4.39(b)). Der größere Teil der Proben besteht noch aus Tantalcarbide und metallischem Tantal, die in der Si-O-C-Matrix verteilt sind. In den bei 1200 °C pyrolysierten Proben liegt noch unreaktiertes Tantal neben Carbide-, Silizid- und Oxidphasen vor. Mit einer weiteren Erhöhung der Pyrolysetemperatur ist metallisches Tantal in beiden Polymer-Systemen nicht mehr nachweisbar.

Die Entwicklung der Carbidephase im PMS-System zeigt einige Abweichungen vom PMPS-System. So nimmt der Anteil an TaC in der PMS-Probe mit steigender Pyrolysetemperatur zugunsten von Ta<sub>2</sub>C ab (vgl. Abbildung 4.39(a)). Dies kann auf eine Reaktion zwischen Ta und TaC hindeuten, die oberhalb 1200 °C stattfinden kann [72]. In der PMPS-Probe liegt die Ta<sub>2</sub>C-Phase hingegen nur bis zu 1200 °C vor und ist oberhalb 1400 °C schon nicht mehr beobachtbar (vgl. Abbildung 4.39(b) und



**Abb. 4.39:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta/TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Ar-Atmosphäre: (a) PMS/20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC (b) PMPS/20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC

**Tabelle 4.4:** Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/TaC/Polymer-Mischungen unter Argon

Temperatur	Ta/TaC/PMS-System	Ta/TaC/PMPS-System
1000 °C	Ta, $\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC	Ta, $\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC
1200 °C	Ta, $\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC, $Ta_2Si$ , $\alpha$ - $Ta_5Si_3$ , $\beta$ - $Ta_2O_5$	Ta, $\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC, $Ta_2Si$ , $\alpha$ - $Ta_5Si_3$ , $\beta$ - $Ta_2O_5$
1400 °C	$\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC, $Ta_2Si$ , $\alpha$ - $Ta_5Si_3$ , $Ta_5Si_3$ (hex.), $\alpha$ - $Ta_2O_5$ , $\beta$ - $Ta_2O_5$	TaC, $Ta_5Si_3$ (hex.), $TaSi_2$
1600 °C	$\alpha$ - $Ta_2C$ , TaC, $Ta_2Si$ , $\alpha$ - $Ta_5Si_3$ , $Ta_5Si_3$ (hex.), $\alpha$ - $Ta_2O_5$ , $\beta$ - $Ta_2O_5$ , $SiO_2$	TaC, $Ta_5Si_3$ (hex.), $TaSi_2$

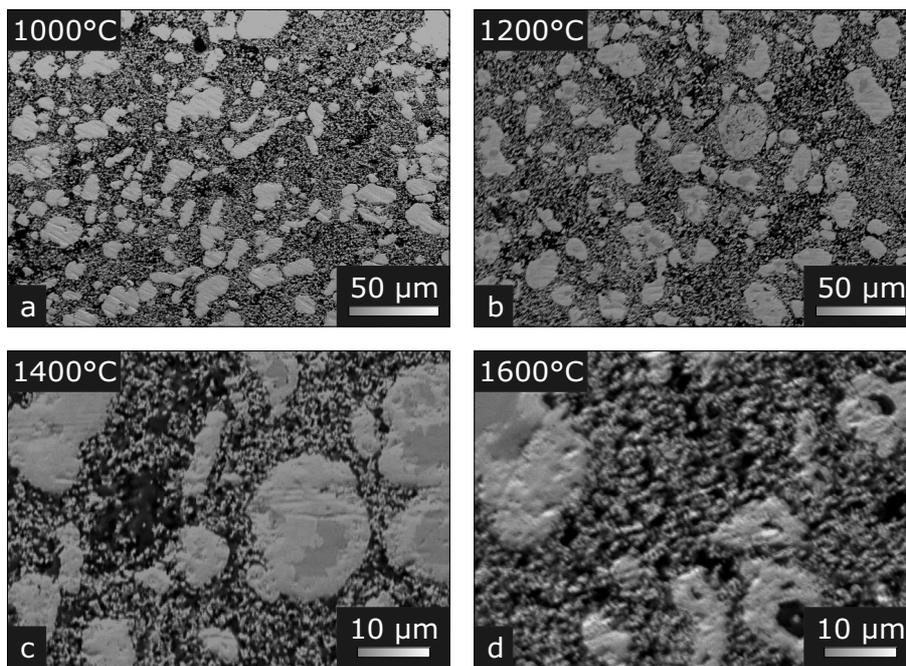
Tabelle 4.4). Da nur ein geringer Anteil an Siliziden neben der TaC-Phase oberhalb 1400 °C in der PMPS-Probe vorliegt, ist zu vermuten, dass die bei 1000 °C entstandene Ta<sub>2</sub>C-Phase bei Temperaturen oberhalb 1400 °C im PMPS-System vollständig in die TaC-Phase umwandelt. Dieser Sachverhalt wird auf den unterschiedlichen Kohlenstoffanteil in präkeramischer Vorstufe zurückgeführt.

Die Silizidphase in den mit Ta/TaC gefüllten Proben sind wie in den mit Ta gefüllten Proben bereits bei 1200 °C erkennbar. Im Unterschied zu den nur mit Ta gefüllten Proben überwiegen die siliziumreichen Phasen in Systemen mit gemischten Füllern wie z. B.  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) und TaSi<sub>2</sub>. Mit steigender Pyrolysetemperatur ist keine Bildung der siliziumarmen Ta<sub>3</sub>Si-Phase mittels XRD-Analyse nachweisbar. Dabei sind nur TaSi<sub>2</sub> und Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) in den PMPS-Proben oberhalb 1400 °C zu beobachten. Die Bildung von Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.) deutet indirekt auf die Anwesenheit von Kohlenstoff in der Probe hin, da diese Phase mit D8<sub>8</sub>-Struktur am besten durch Kohlenstoff stabilisiert wird [118]. Dennoch wurde reiner Kohlenstoff unmittelbar durch die XRD-Analyse in den Proben der beiden Polymer-Systeme nicht gefunden.

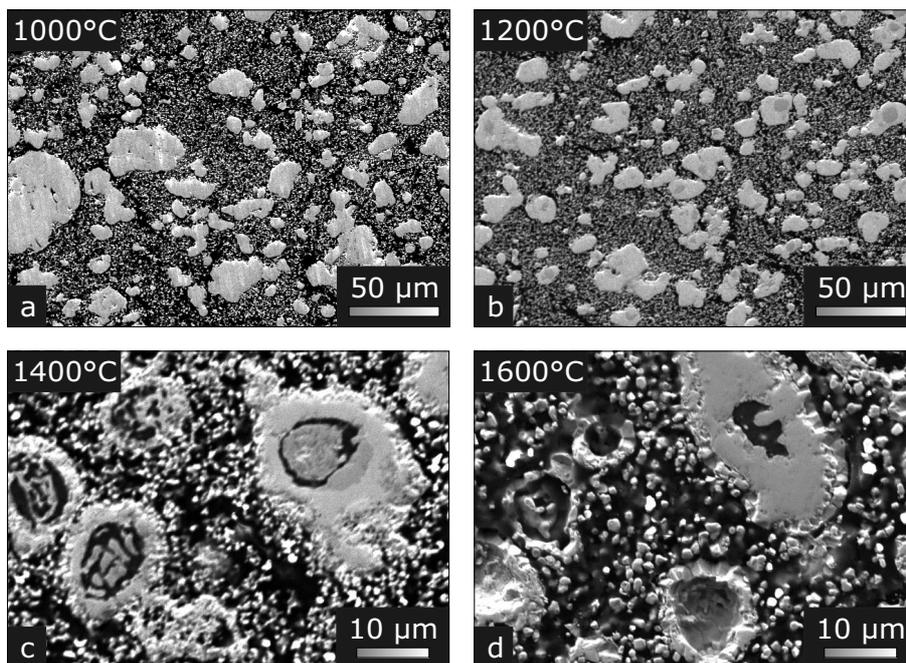
Die Bildung von Oxidphasen wie  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den Proben mit gemischten Füllern ist nach Pyrolyse bei 1200 °C zu erkennen, was ebenfalls in den mit Ta gefüllten Proben zu beobachten ist. Die weitere Entwicklung der Oxidphasen oberhalb 1200 °C verläuft dann in Abhängigkeit vom Polymer-System. So führt die Verwendung vom PMS-Polymer zur Bildung der  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hochtemperaturphase oberhalb 1400 °C, neben der noch ein geringer Anteil an  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorliegt. Bei 1600 °C bleiben geringe Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase im Pyrolysat. Bei Verwendung des PMPS-Polymers ist hingegen  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur bei 1200 °C nachweisbar. Mit der weiteren Erhöhung der Pyrolystemperatur sind keine Tantaloxide im PMPS-System zu finden.

Außer den Ta-Verbindungen in der bei 1600 °C pyrolysierten PMS-Probe lässt sich ebenfalls ein schwacher Reflex bei  $21,8^\circ 2\theta$  erkennen, was auf die Bildung von SiO<sub>2</sub>-Cristobalit, ähnlich wie in der Ta/PMS-Probe nach Pyrolyse bei 1400 °C, hindeutet. In der PMPS-Probe war hingegen keine Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> mittels XRD-Methoden bei hohen Temperaturen nachweisbar. Der Nachweis der Bildung von SiC bei hohen Pyrolysetemperaturen durch die carbothermische Reduktion ist wegen der Überlappungen der Reflexe von SiC mit den Reflexen von TaC und Ta<sub>2</sub>Si ebenso wie bei den mit Ta gefüllten Proben erschwert.

Die Mikrostrukturaufnahmen der mit Ta/TaC gefüllten Proben nach Pyrolyse unter Argon sind in den Abbildungen 4.40 und 4.41 dargestellt. Das Gefüge der bei 1000 °C pyrolysierten Proben zeigt diskret in der amorphen Matrix vorliegende Ta und TaC Partikel (vgl. Abbildungen 4.40(a) und 4.41(a)). Temperaturerhöhung auf 1200 °C führt zum Entstehen von Reaktionssäumen am Rand einiger Ta-Partikeln (vgl. Abbildungen 4.40(b) und 4.41(b)). Eine Temperaturbehandlung der Proben bei 1400 °C bewirkte ein erhebliches Anwachsen der bei 1200 °C entstehenden Reaktionssäume. Sintern der Teilchen ist jedoch nicht feststellbar (vgl. Abbildungen 4.40(c) und 4.41(c)). Die Mikrostruktur der Proben nach Pyrolyse bei 1600 °C



**Abb. 4.40:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur



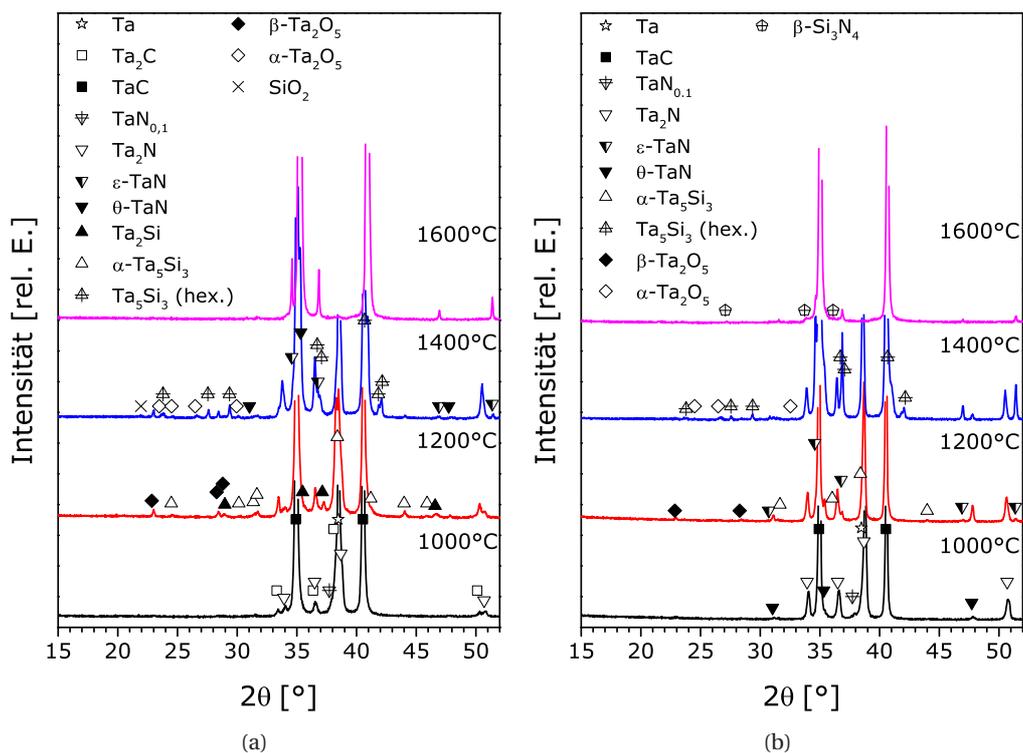
**Abb. 4.41:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Argon in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

verändert sich nur wenig im Vergleich mit der Mikrostruktur der bei 1400 °C pyrolysierten Proben. Es ist ein weiteres Anwachsen der Reaktionssäume zu sehen. Ehemalige Ta-Teilchen mit deutlich ausgeprägten Reaktionssäumen an der Phasengrenze Partikel/Matrix liegen neben den unreaktierten TaC-Partikeln in der amorph erscheinenden Matrix vor.

#### Pyrolyse in Reaktivgasatmosphäre ( $N_2$ )

Die Verwendung der Stickstoffatmosphäre bei der Pyrolyse führt zur Bildung von Tantalnitridphasen in den Ta/TaC-Proben, neben Carbid-, Silizid- und Oxidphasen. Die Ergebnisse der XRD-Analyse der mit 20 % Ta und 20 % TaC gefüllten Proben sind in Abbildung 4.42 und Tabelle 4.5 dargestellt. Nach Pyrolyse bei 1000 °C besteht die Ta/TaC-Probe des PMS- und des PMPS-Systems im Wesentlichen aus Tantalcarbide und Tantal. Reines Tantal ließ sich noch in den bei 1200 °C pyrolysierten Ta/TaC-Proben beobachten. Oberhalb 1200 °C wurde Tantal in diesen Proben nicht mehr identifiziert.

Wie in den mit Ta gefüllten Proben bildet sich die Carbidgephase in den Ta/TaC-Proben bereits bei 1000 °C. So sind schwache Reflexe von  $Ta_2C$  in den PMS-Proben bereits bei 1000 °C erkennbar. Der Anteil der  $Ta_2C$ -Phase in der PMS-Probe nahm bis



**Abb. 4.42:** Röntgenbeugungsdiagramme der mit Ta/TaC gefüllten präkeramischen Polymere in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in  $N_2$ -Atmosphäre: (a) PMS/20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC (b) PMPS/20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC

**Tabelle 4.5:** Phasenbestand der Keramiken nach der Pyrolyse von Ta/TaC/Polymer-Mischungen unter Stickstoff

Temperatur	Ta/TaC/PMS-System	Ta/TaC/PMPS-System
1000 °C	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, TaN <sub>0,1</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N	Ta, TaC, TaN <sub>0,1</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN
1200 °C	Ta, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, Ta <sub>2</sub> Si, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta, TaC, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1400 °C	$\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C, TaC, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	TaC, Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.), $\beta$ -Ta <sub>2</sub> N, $\theta$ -TaN, $\epsilon$ -TaN, $\alpha$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\beta$ -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1600 °C	TaC, $\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , $\epsilon$ -TaN	TaC, $\epsilon$ -TaN, $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

1400 °C zu. Bei 1600 °C besteht die Carbidgephase der PMS-Probe nur aus TaC. In den PMPS-Proben ist hingegen keine Ta<sub>2</sub>C-Phase im gesamten Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C nachweisbar, sondern nur TaC, dessen Anteil sich mit steigender Temperatur erhöht.

Die ersten Reflexe von Tantaloxiden wurden nach Pyrolyse bei 1200 °C gefunden; es bildet sich die  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase in den beiden mit Ta/TaC gefüllten Polymer-Systemen. Bei 1400 °C wandelt sich die  $\beta$ -Oxidphase in eine  $\alpha$ -Phase um. Der Anteil der Oxidphase, besonders in PMPS-Probe, ist im Vergleich zu den anderen Carbidge- oder Nitridphasen gering. Nach Pyrolyse bei 1600 °C unter Stickstoff sind die Tantaloxide nicht mehr beobachtbar.

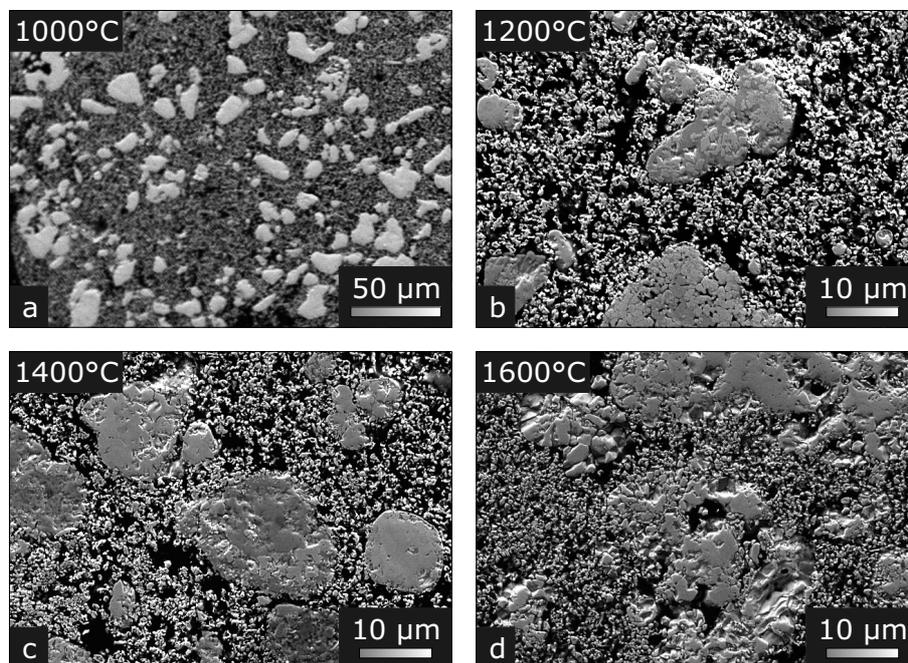
Die Bildung der Silizidgephase in den Ta/TaC-Proben findet wie in den mit Ta gefüllten Proben nach Pyrolyse bei 1200 °C statt. Die Silizidgephase in der PMS-Probe bei 1200 °C besteht größtenteils aus  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Daneben liegt noch eine geringe Menge an siliziumarmer Ta<sub>2</sub>Si-Phase vor. In der PMPS-Probe sind nur schwache Reflexe von  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nach Pyrolyse bei 1200 °C erkennbar. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1400 °C führt zur Bildung der Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(hex.)-Phase mit D8<sub>8</sub>-Struktur, sowohl in der PMS- als auch in der PMPS-Probe. In der PMS-Probe verbleibt eine geringe Menge an  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, während die Reflexe von  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in der PMPS-Probe nach Pyrolyse bei 1400 °C nicht mehr erkennbar sind. Pyrolyse bei 1600 °C führt zur Verringerung der Silizidgephase, sodass nur sehr schwache Reflexe von  $\alpha$ -Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in der PMS-Probe gefunden wurden. In der PMPS-Probe ist die Silizidgephase nach Pyrolyse bei 1600 °C nicht mehr nachweisbar.

Bei Pyrolyse der Ta/TaC-Proben unter Stickstoff erfolgt die Bildung der Tantalnitride, deren Reflexe bereits in den Proben nach der Pyrolyse bei 1000 °C nachweisbar

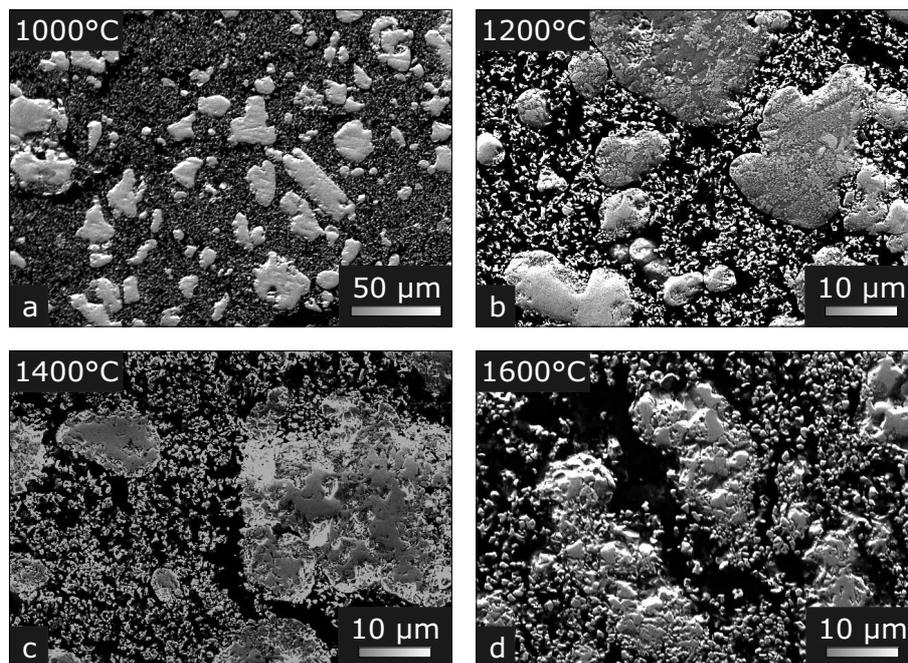
sind. So sind zunächst die Bildung der stickstoffarmen Tantalverbindungen wie  $\text{TaN}_{0,1}$  und  $\beta\text{-Ta}_2\text{N}$  in den Proben der beiden Polymer-Systeme zu beobachten. In der PMPS-Probe nach Pyrolyse bei  $1000^\circ\text{C}$  sind noch schwache Reflexe von  $\theta\text{-TaN}$  erkennbar. Mit Zunahme der Pyrolysetemperatur erfolgt eine weitere Diffusion von Stickstoff in die Ta-Teilchen, was zur Bildung der stickstoffreichen Tantalnitride führt. So lassen sich die ersten Reflexe von  $\theta\text{-TaN}$  in der PMS-Probe nach Pyrolyse bei  $1200^\circ\text{C}$  beobachten. In der PMPS-Probe liegt  $\epsilon\text{-TaN}$ -Phase neben der  $\theta$ -Phase bei  $1200^\circ\text{C}$  vor. Die  $\epsilon\text{-TaN}$ -Phase entsteht in der PMS-Probe hingegen nach thermischer Behandlung bei  $1400^\circ\text{C}$ . Im Pyrolysat des PMPS-Systems führt eine Temperaturerhöhung auf  $1400^\circ\text{C}$  zur Zunahme des Anteils der  $\epsilon$ -Phase, während der Anteil der  $\theta$ -Phase abnimmt. Nach Pyrolyse bei  $1600^\circ\text{C}$  besteht die Nitridphase der beiden Polymer-Systeme nur aus  $\epsilon\text{-TaN}$ .

Neben der Bildung von Tantalverbindungen kann ebenfalls die Bildung von kristallinen Phasen aus der amorphen Matrix erfolgen. So ist ein sehr schwacher Reflex bei  $21,8^\circ 2\theta$  in der PMS-Probe nach der Pyrolyse bei  $1400^\circ\text{C}$  zu beobachten, was auf die Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  (Cristobalit) hinweist. In der PMPS-Probe sind hingegen keine Reflexe von  $\text{SiO}_2$  mittels XRD-Untersuchungen nachweisbar. Jedoch sind die drei Reflexe in der PMPS-Probe nach  $1600^\circ\text{C}$  erkennbar, die gut mit den Reflexen von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  übereinstimmen.

Die Entwicklung der Mikrostruktur der Proben bei Wärmebehandlung unter Stickstoff ist in den Abbildungen 4.43 und 4.44 dargestellt. Nach Pyrolyse bei



**Abb. 4.43:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur



**Abb. 4.44:** REM-Aufnahmen des Gefüges im System Ta/TaC/PMPS nach Pyrolyse unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

1000 °C liegen die Ta- und TaC-Partikeln diskret in der amorphen Matrix vor (vgl. Abbildungen 4.43(a) und 4.44(a)). Temperaturerhöhung auf 1200 °C führt zur Bildung von Reaktionssäumen am Rand der Ta-Partikel (vgl. Abbildungen 4.43(b) und 4.44(b)). Eine weitere Steigerung der Pyrolysetemperatur lässt diese Reaktionssäume anwachsen (vgl. Abbildungen 4.43(c) und 4.44(c)). Nach der pyrolytischen Umsetzung bei 1600 °C ist eine beginnende Sinterung der Partikeln feststellbar, was besonders bei der PMS-Probe auffällt (vgl. Abbildungen 4.43(d) und 4.44(d)). Eine räumliche Trennung der neugebildeten Phasen und der Kristallisationsprodukte der Matrix ist mithilfe von REM-Aufnahmen kaum möglich.

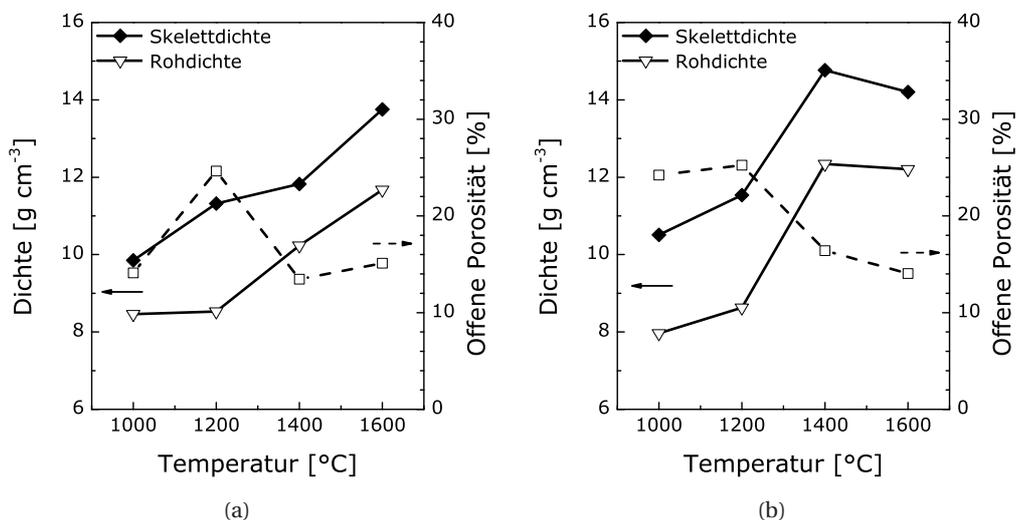
### Dichte und Porosität

Die Bestimmung der Dichte der mit Ta/TaC gefüllten Proben wurde, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, durchgeführt. Die Proben dieser Serie weisen jedoch einen unerheblichen Unterschied zwischen Reindichte und Skelettdichte auf. In einigen Fällen war die Reindichte der mit Ta/TaC gefüllten Probe größer als die Skelettdichte, was gemäß Formel 3.2 zu negativer geschlossener Porosität führen muss und physikalisch nicht sinnvoll ist. Die Messungen wurden drei Mal wiederholt, um einen möglichen Messfehler zu verhindern. Dennoch ist es nicht gelungen, interpretierbare Werte zu erhalten. Dies wurde entweder auf eine geringe Menge der geschlossenen Porosität in der Probe nach der Pyrolyse oder auf die Anwesenheit von

Mikro- und Nanoporosität nach Aufmahlung zurückgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass die He-Pyknometrie für eine präzise Bestimmung der Reindichte und der geschlossenen Porosität der mit Ta/TaC gefüllten Proben nicht geeignet ist. In den folgenden Ausführungen werden die Reindichte und die geschlossene Porosität nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Dichtemessungen der unter verschiedenen Pyrolyseatmosphären pyrolysierten Proben sind in den Abbildungen 4.45 und 4.46 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 4.45 zu sehen ist, weist die PMPS-Probe eine größere Skelettdichte als die PMS-Probe im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C nach Pyrolyse unter Argon auf. Dies deutet darauf hin, dass die PMPS-Probe einen niedrigen Wert der geschlossenen Porosität als PMS-Probe besitzt. Die Skelettdichte der PMS-Probe steigt von ca. 9,8 g cm<sup>-3</sup> bei 1000 °C schrittweise an und erreicht ein Maximum von ca. 13,7 g cm<sup>-3</sup> bei 1600 °C. Die PMPS-Probe zeigt ebenfalls eine Steigerung der Skelettdichte jedoch nur bis 1400 °C. Bei 1600 °C nimmt die Skelettdichte ab. Die Kurven der Rohdichte der Proben der beiden Polymer-Systeme weisen generell ähnliche Abhängigkeiten von der Temperatur auf, wie die Skelettdichte.

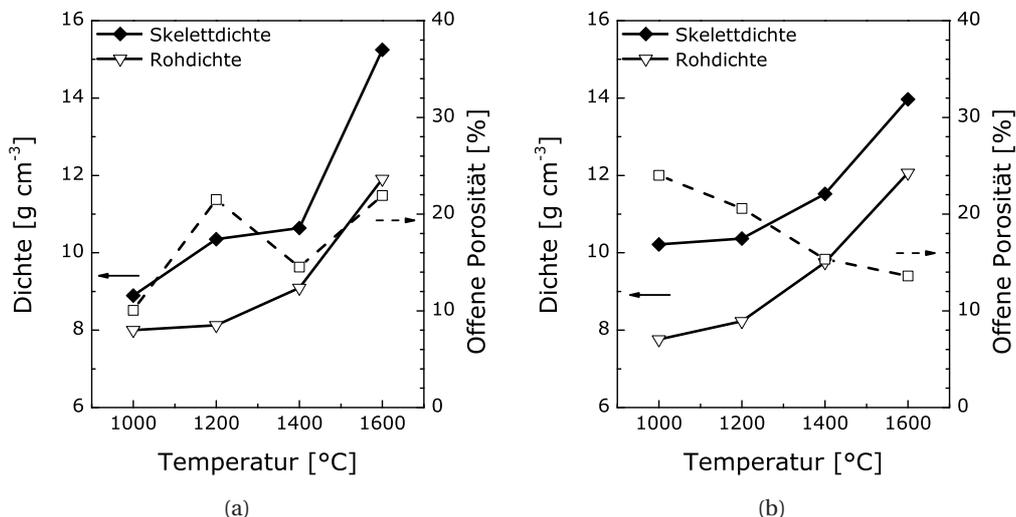
Die offene Porosität der unter Argon pyrolysierten PMS-Probe steigt ab 1000 °C drastisch an (vgl. Abbildung 4.45(a)). Die offene Porosität der PMPS-Probe verhält sich ähnlich (vgl. Abbildung 4.45(b)), jedoch mit wenig starkem Anstieg als der der PMS-Probe. Bei 1200 °C erreichen die Proben der beiden Polymer-Systeme das Maximum ihrer Porosität mit Werten von ca. 25 %. Zwischen 1200 °C und 1400 °C nimmt die Porosität der PMS-Probe als auch der PMPS-Probe deutlich zu, wobei die



**Abb. 4.45:** Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/TaC/Polymer-Mischungen, Ar-Atmosphäre: (a) 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC/PMS (b) 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC/PMPS

PMS-Probe das Minimum der Porosität von ca. 13 % bei 1400 °C erreicht. Im weiteren Verlauf der Porositätskurve weist die PMS-Probe eine nur geringfügige Steigerung bis 1600 °C auf. Die PMPS-Probe zeigt hingegen eine weitere Porositätsabnahme bis auf ein Minimum von ca. 9,5 % bei 1600 °C.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen der unter Stickstoff pyrolysierten Proben und deren offene Porosität sind in Abbildung 4.46 zu sehen. Die beiden Kurven der Skelettdichte und der Rohdichte weisen eine kontinuierliche Zunahme mit einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf, wobei die PMPS-Probe (vgl. Abbildung 4.46(b)) im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1400 °C die größere Skelettdichte als die PMS-Probe (vgl. Abbildung 4.46(a)) besitzt. Zwischen 1400 °C und 1600 °C steigt die Skelettdichte der PMS-Probe stark an, sodass der Dichtewert der PMS-Probe bei 1600 °C die Skelettdichte der PMPS-Probe bei gleicher Temperatur übersteigt. Die Rohdichte der beiden Polymer-Systeme zeigt eine kontinuierliche Zunahme mit steigender Pyrolysetemperatur, wobei die maximale Geschwindigkeit der Zunahme im Temperaturbereich von 1400 °C bis 1600 °C beobachtet werden konnte.

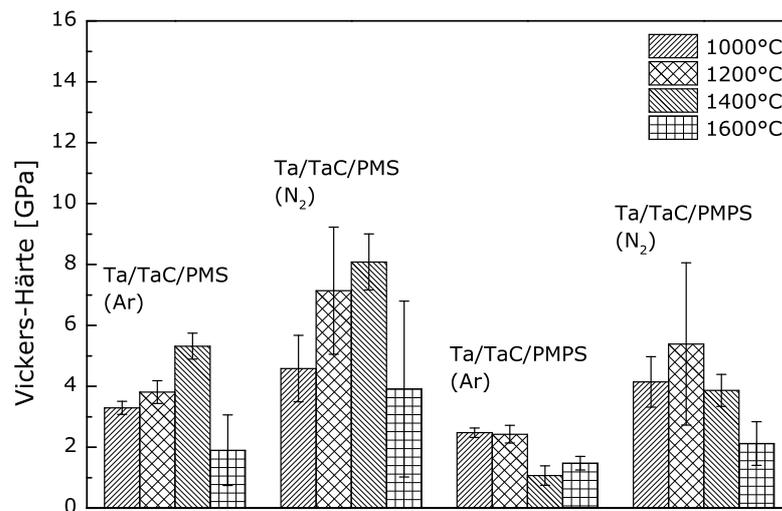


**Abb. 4.46:** Porosität und Dichte der pyrolysierten Ta/TaC/Polymer-Mischungen, N<sub>2</sub>-Atmosphäre: (a) 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC/PMS (b) 20 Vol.-% Ta/20 Vol.-% TaC/PMPS

Die offene Porosität der PMS-Probe nach Pyrolyse in Stickstoff weist einen gleichen Verlauf wie unter Argon auf (vgl. Abbildung 4.46(a)). So steigt die Porosität der PMS-Probe zwischen 1000 °C und 1200 °C an und sinkt dann bis 1400 °C. Oberhalb 1400 °C weist die offene Porosität der PMS-Probe unter Stickstoff wieder eine Steigerung bis 1600 °C auf, wobei die offene Porosität bei 1200 °C und 1600 °C nahezu gleich ist und ca. 25,5 % beträgt. Die PMPS-Probe weist hingegen eine kontinuierliche Abnahme der offenen Porosität mit steigender Temperatur auf (vgl. Abbildung 4.46(b)). Das Porositätsminimum der PMPS-Probe von ca. 13,5 % wird bei 1600 °C erreicht.

### Mikrohärte

Die Mikrohärte der mit Ta/TaC gefüllten Proben ist in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen in Abbildung 4.47 dargestellt. Ähnlich wie bei der Verwendung von Ta als Füller (vgl. Abbildung 4.27) weist das PMS-System nach Pyrolyse unter Stickstoff die höchsten Härtewerte von ca. 8 GPa der mit Ta/TaC gefüllten Proben auf. Die unter Argon pyrolysierte PMS-Probe zeigte einen gleichen zunehmenden Verlauf der Härte bis 1400 °C, so wie die PMS-Probe unter Stickstoff, jedoch liegt der Härtewert in diesem Fall deutlich niedriger. Bei 1600 °C ist ein Abfall der Härte der beiden Polymer-Systeme zu beobachten.



**Abb. 4.47:** Vickers-Härte der Ta/TaC/Polymer-Proben in Abhängigkeit von Pyrolysebedingungen und dem Art des Precursors

Die PMPS-Probe weist eine Zunahme der Mikrohärte bis 1200 °C in Stickstoff. Die Härte bei 1200 °C beträgt ca. 5,4 GPa. Oberhalb 1200 °C nimmt die Härte der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS-Probe deutlich ab. Nach der Pyrolyse der PMPS-Probe unter Argon ergeben sich die niedrigsten Mikrohärtewerte, die unter 3 GPa liegen.

#### 4.3.4 Diskussion der Ergebnisse der Untersuchungen der polymerabgeleiteten Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta

Im Temperaturbereich zwischen 300 °C und ca. 900 °C zeigen die Proben sowohl der PMS- als auch PMPS-Polymer-Systeme das gleiche Pyrolyseverhalten, das nahezu unabhängig von der Art des Füllstoffs oder der Pyrolyseatmosphäre ist und größtenteils von der Zersetzung des Polymers bestimmt wird. Mit einer weiteren Erhöhung der Pyrolysetemperaturen oberhalb 1000 °C ist die Wirkung von Füllstoffen und Pyrolysebedingungen auf das Pyrolyseverhalten deutlich stärker, da die Füllstoffe mit der polymerabgeleiteten Matrix sowie mit der reaktiven Atmosphäre reagieren

können und somit auf das Schwindungsverhalten der Polymer/Füller-Mischung und die Zersetzungsvorgänge der entstehenden polymerabgeleiteten Matrix beim Pyrolysevorgang einwirken [17].

Bei Temperaturen zwischen 100°C - 250°C erfolgt die Vernetzung der Polymere unter Bildung von Spaltprodukten aus dem präkeramischen Polymer wie Wasser, Ethanol sowie Oligomere. Daraus resultiert ein Duroplast, der weder schmelzbar noch in organischen Lösungsmitteln löslich ist [114]. Die Proben weisen kaum merklichen Massenverlust in diesem Temperaturbereich auf, da sie bereits vor der TG-Analyse vernetzt wurden. Oberhalb 300°C beginnt der thermische Umbau der polymeren Struktur in die Kompositkeramik, der durch die Abspaltung der Organogruppen des Ausgangspolymers mit einem deutlichen Massenverlust einhergeht. Wie in [113] mittels massenspektroskopischer Untersuchungen des gleichen Polymers gezeigt wurde, beginnt zuerst die Abspaltung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen bei der thermischen Behandlung des reinen PMPS-Polymers. Mit Zunahme der Temperatur konnten daneben Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) sowie Wasserstoff (H<sub>2</sub>) detektiert werden. Bei der thermischen Umsetzung des PMS-Polymers wurde überwiegend Methan detektiert. Die gleichen Ergebnisse ergeben sich bei der Pyrolyse des PMPS-Polymers mit Ti-Füller, was von Seibold [18] beschrieben wurde. Dabei stellte er eine Verringerung des Anteils an Methan fest, was auf die Beteiligung von Methan an der Carburierung des Füllstoffes hinweist. Somit kann der Massenverlustvorgang der PMPS-Proben im Temperaturbereich zwischen 300°C und 900°C in zwei Teilen eingeteilt werden. Für den Massenverlust im ersten Temperaturbereich zwischen 300°C und ca. 600°C ist die Abspaltung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> verantwortlich. Im zweiten Temperaturbereich zwischen 600°C und 900°C ist der Massenverlust wenig stark ausgeprägt und größtenteils auf die Freisetzung von CH<sub>4</sub> zurückzuführen. Die PMS-Probe (ohne Phenylgruppen in der Polymerkette) weisen von 300°C bis ca. 600°C ebenfalls eine schwache Massenänderung auf, da die Abspaltung von CH<sub>4</sub> bereits in diesem Temperaturbereich beginnt, jedoch die Maximalrate noch nicht erreicht [113]. Nach der Erreichung der maximalen Abspaltungsrate von CH<sub>4</sub> bei ca. 700°C [113] ist ein Massenverlust der PMS-Proben zwischen 600°C und 900°C deutlich zu sehen. Dieser Sachverhalt ist ebenfalls durch die Ergebnisse der DTA-Analyse der Polymer/Füller-Mischungen, die einen exothermischen Peak im Temperaturbereich zwischen ca. 400°C und 800°C zeigen, belegbar.

Unter Verwendung reaktiver Pyrolyseatmosphäre sind die Änderungen im Massenverlustvorgang lediglich oberhalb ca. 800°C zu beobachten. Bei dieser Temperatur ändert sich die Masse der Proben nahezu identisch. Jedoch muss beachtet werden, dass die 40 Vol.-% Ta/PMS-Probe auf den ersten Blick ein abweichendes Massenänderungsverhalten bei thermischer Behandlung unter Stickstoff aufweist, was bei näherer Betrachtung jedoch ein anderes Bild zeichnet. Das eingesetzte Diagramm in Abbildung 4.17 zeigt, dass die Masse der 40 Vol% Ta/PMS-Probe

ebenfalls wie bei den anderen Proben abnimmt. Dennoch erfolgt eine Kompensation des Massenverlustes gleichzeitig mit der Abnahme der Masse der Probe, vermutlich durch die Massenzunahme des Tantals, die durch den Einbau von Stickstoff ins Ta-Gitter bis zur Löslichkeitsgrenze (1,8 Mol-% bei 500°C [119]) bewirkt wird. Dies wird deutlich bei der TG-Analyse (vgl. Abbildung 4.18) des reinen Tantals unter Stickstoffatmosphäre: die Massenzunahme des reinen Tantals beträgt in diesem Fall im Temperaturbereich zwischen 400°C und ca. 700°C etwa 2 %.

Oberhalb 800°C sind deutliche Unterschiede des Pyrolyseverhaltens in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre zu beobachten, was lediglich bei den Ta-haltigen Proben auftritt. Beim Pyrolyseverhalten der nur mit TaC gefüllten Proben hat die Pyrolyseatmosphäre eine untergeordnete Bedeutung. Im Temperaturbereich zwischen 800°C und 1400°C stellt die ehemalige Polymer-Matrix eine SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>-Kompositkeramik dar, in der die strukturellen Umlagerungen stattfinden, die zur Bildung der Nano- oder Mikrokristallinität von SiO<sub>2</sub>, C und SiC führen [120–122]. Oberhalb von ca. 1200°C beginnen die carbothermischen Prozesse, die den drastischen Massenverlust in füllstofffreien Systemen bei weiterem Ansteigen der Pyrolysetemperatur durch die Bildung von Zersetzungsprodukten der Oxycarbidkeramik wie SiO und CO nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 bedingen [17, 123]. Es wird darauf hingewiesen, dass der Reaktionsablauf nach Gleichung 4.8 in Polymeren mit einem niedrigen Anteil an Kohlenstoff überwiegt, während carbothermische Prozesse in kohlenstoffreichen Polymeren großteils nach Gleichung 4.9 ablaufen [17]. Die Freisetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte von SiOC-Keramiken bewirkt die Ausbildung von Porosität [46, 121].



In den füllstoffhaltigen Systemen kann der durch den Zersetzungsprozess der SiOC-Keramik hervorgerufene Massenverlust deutlich durch die Reaktion des aktiven Füllstoffs mit den Reaktionsprodukten der Polymerumwandlung reduziert werden, was mittels TG-Analyse in den Ta-haltigen Proben zu beobachten ist. Bei Verwendung von Stickstoff als Pyrolyseatmosphäre bei der Umwandlung von Ta-haltigen Proben kann sogar eine Massenzunahme infolge der Reaktion zwischen Füllstoff und N<sub>2</sub> beobachtet werden. TaC-haltige Proben weisen hingegen einen hohen Massenverlust auf, da sich allein TaC als Füllstoff nahezu inert verhält. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die TaC-haltige Probe bei der Pyrolyse unter Stickstoff. Der Massenverlust ist hier ähnlich hoch wie bei Pyrolyse in Argon.

Das Schwindungsverhalten ist prinzipiell für alle Proben nahezu identisch und kann in vier Bereiche eingeteilt werden. Im ersten Bereich findet die thermische Ausdehnung der Proben statt, was auf das Polymer zurückgeführt wird und vom

Vernetzungsgrad bestimmt ist [116]. Die Temperatur, bei der die Schwindung diese Ausdehnung überlagert, liegt in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer in der Füller/Polymer-Mischung in unterschiedlichen Bereichen.

Nach Ausdehnung beginnt der zweite Bereich, der von Schwindung begleitet ist. Die Zersetzung des Polymers und die Schwindung erfolgen im gleichen Temperaturintervall, was darauf hinweist, dass das Schwindungsverhalten im zweiten Bereich mit der Abspaltung gasförmiger Zersetzungsprodukte des Polymers in Verbindung steht.

Nach intensiver Schwindung bis etwa 1000°C tritt die dritte Phase des Schwindens auf, die als Stagnationsphase gekennzeichnet ist. Diese Phase besitzt ein sehr enges Temperaturintervall, bei dem keine merklichen Volumenänderungen stattfinden. Dieser Temperaturbereich steht in Verbindung nicht nur mit dem verwendeten Polymer, sondern auch mit der Art der Füller und der Pyrolyseatmosphäre. Somit kann diese Phase nicht bei der Pyrolyse aller Proben beobachtet werden. Bei Proben, bei denen nur TaC-Pulver als Füller verwendet wurde, ist dieser Bereich besonders deutlich ausgeprägt. Nur die unter Argon pyrolysierte TaC/PMS-Probe zeigt ein von anderen TaC/Polymer-Proben abweichendes Schwindungsverhalten. Wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist, geht die Volumenänderung der unter Argon pyrolysierten TaC/PMS-Probe im Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1200°C nicht mit der Massenänderung einher. Darüber hinaus weist die Probe eine stärkere Schwindung im Vergleich zu den anderen TaC-haltigen Proben ab 1200°C auf. Zudem kann ein Sprung der Dichte der TaC/PMS-Probe ab 1200°C beobachtet werden. Hrastnik [124] schlug in seiner Arbeit vor, dass viskoses Fließen oder Reaktionsintern dafür verantwortlich ist. Der Mechanismus einer solchen Verdichtung wurde von Riedel [125] beschrieben. Einen gleichen Schwindungsverlauf wie die unter Argon pyrolysierte TaC/PMS-Probe weisen die Ta/PMPS-Proben (vgl. Abbildung 4.17) auf. Die mit Ta/TaC-Gemisch gefüllten Proben zeigen hingegen nach ca. 900°C -1200°C keine Stagnationsphase, sondern eine Ausdehnung. Dies wird auf die beginnende Bildung der Oxide und Silizide von Tantal bei der Pyrolyse unter Argon zurückgeführt, die die Schwindung infolge der Zersetzung des präkeramischen Polymers teilweise kompensieren können.

Nach dem oben beschriebenen, dritten Bereich tritt die nächste Phase auf, die mit einer weiteren Schwindung aufgrund der Freisetzung der gasförmigen Produkte einhergeht. Ein solches Verhalten weisen die Grünkörper mit TaC-Füller bei Pyrolyse sowohl in inerte als auch in aktiver Pyrolyseatmosphäre auf. Die Proben, die nur mit Ta-Pulver gefüllt wurden, zeigen hingegen bei Pyrolyse unter Stickstoff ab ca. 1400°C eine Ausdehnung, die die gesamte Schwindung der Probe nach der Zersetzung des Polymers und der SiOC-Keramik kompensieren kann. Dies ist bei der Pyrolyse Ta/PMS-Probe unter Stickstoff oberhalb 1400°C deutlich zu beobachten. Die Schwindungskompensation wird in diesem Fall wesentlich von der TaN-Bildung bestimmt. Interessanterweise zeigen die mit Ta/TaC-Gemisch gefüllten Proben

unter Stickstoff keine Ausdehnung oberhalb 1400 °C im Unterschied zu den mit Ta gefüllten Proben, obwohl die Bildung von TaN neben TaC, wie dies in Ta/PMS-Probe gefunden wurde, stattfindet. Dieser Sachverhalt ist auf den unterschiedlichen Anteil von Tantal in der Probe zurückzuführen. Während der Pyrolyse der Grünkörper mit höheren Ta-Gehalten (40 Vol.-% Ta) steht nicht mehr genügend Kohlenstoff aus polymerabgeleiteter Matrix zur Verfügung, um vollständige Carburierung des Metalls zu erreichen. Dies wurde auch von Dernovsek et al. [126] bei den Untersuchungen von Niob/Polymethylsiloxan-System festgestellt. Er ermittelte, dass die vollständige Carburierung von Niob durch Kohlenstoff aus dem Polymer erfolgt, wenn der Anteil von Niob etwa 20 Vol.-% nicht übersteigt. Der höhere Volumengehalt an Niob kann nur teilweise carburiert werden. Tantal ist dem Niob chemisch ähnlich [71] und könnte sich somit im System mit Polysiloxan auch ähnlich wie Niob verhalten. Nichtreagiertes Tantal kann mit den Zersetzungsprodukten der Matrix und mit Stickstoff durch Porenkanäle unter Bildung von Tantalnitriden, -oxiden sowie -siliziden reagieren, was in den XRD-Diffraktogrammen tatsächlich beobachtet wurde. Daher kann die durch carbothermische Reduktion hervorgerufene Schwindung bei höheren Temperaturen in den Proben mit 40 Vol.-% Ta durch die Bildung von TaN kompensiert werden, während die Volumenzunahme durch das gebildete Tantalnitrid in den Proben mit 20 Vol.-% Ta aufgrund der konkurrierenden Carburierung zur vollständigen Kompensation nicht ausreichend ist.

Wie die Ergebnisse von thermischer Analyse und Dilatometrie zeigten, spielen die bei der Pyrolyse ablaufenden Prozesse in der Metall/Polymer-Mischung eine wesentliche Rolle.

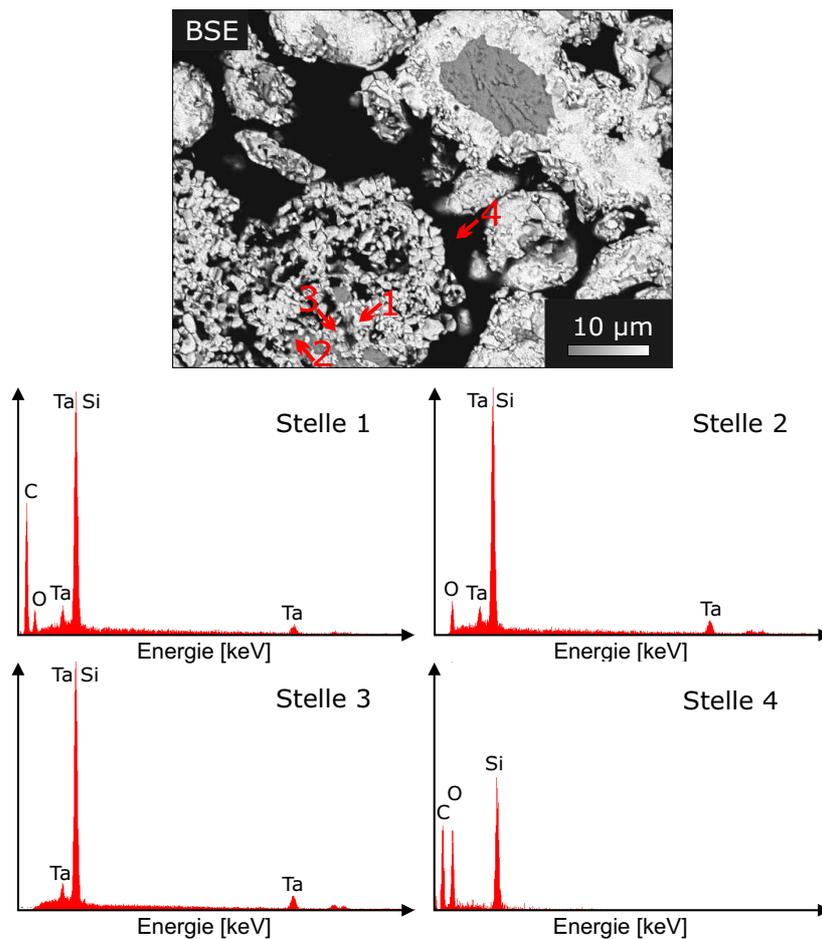
Die vollständige Beschreibung der Diffusionsvorgänge ist mangels Daten in der Literatur zum Thema Pyrolyse von Ta-Verbindungen im Si-O-C(-N) System nicht möglich. Jedoch können erste Konsequenzen mittels der erhaltenen XRD- und SEM-Ergebnisse gezogen werden. Untersuchungen von Ta-Beschichtungen auf SiC und SiO<sub>2</sub>-Substraten [127–131] liefern hierzu wichtige Anhaltspunkte. Bei der Pyrolyse des präkeramischen Polymers in Anwesenheit von Ta- oder TaC-Pulvern als Füllstoff können die Reaktionen mit der amorphen Polymer-Matrix und mit den auskristallisierten Produkten und Füllern stattfinden. Darüber hinaus muss die reaktive Atmosphäre in Betracht gezogen werden, da diese die Nitridbildungsreaktionen im gesamten Reaktionsschema ermöglicht. Auf diese Weise können zwei Reaktionsschemata entsprechend der verwendeten Pyrolyseatmosphäre dargestellt werden. Es handelt sich um die Reaktionswege, die nach der Pyrolyse zu den Endprodukten a) ohne Tantal/Stickstoff-Verbindungen und b) mit Tantal/Stickstoff-Verbindungen führen.

Die Carburierung des Metalls in den Ta-haltigen Proben bei Pyrolyse unter Argon erfolgt prinzipiell durch das gleiche Reaktionsschema. Wie aus XRD-Diffraktogrammen zu ersehen ist, findet die Carburierung von Ta bereits bei 1000 °C statt. Die von Hörz durchgeführten Untersuchungen zur Kinetik der Kohlenstoff-

zersetzung bei der Aufkohlung von Nb und Ta im Methanstrom ergaben, dass der entstehende Kohlenstoff bis zur Löslichkeitsgrenze in die Lösung geht [132]. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Ta liegt unter 0,07 Mol-% [119]. Somit diffundiert der durch den Zerfall des Kohlenwasserstoffs gebildete, freie Kohlenstoff in Ta-Partikel und führt zur Bildung von Ta-Carbiden an der Grenzfläche Matrix/Pulverteilchen. Die Füllercarburierung geht mit einem Entzug von Kohlenstoff aus der Matrix einher, was mit der beginnenden Zersetzung der SiOC-Keramik oberhalb 1200 °C zur vermehrten Entstehung von kristallinem SiO<sub>2</sub> führt. Jedoch zeigten die XRD-Diffraktogramme keine kristallinen SiO<sub>2</sub>-Bestandteile bei 1200 °C; nur geringe SiO<sub>2</sub>-Anteile sind bei höheren Temperaturen in einigen Proben nachweisbar. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass die gebildete SiO<sub>2</sub>-Phase ebenfalls mit dem Ta-Füller unter Bildung von Ta-Siliziden und -oxiden reagieren kann [127, 128].

Die Bildung von Tantal-Suboxiden TaO<sub>x</sub> ist ebenfalls möglich [133]. Jedoch ist die Bestätigung mittels Röntgenographie wegen des möglicherweise sehr geringen Anteils dieser Suboxide erschwert. Darüber hinaus besitzt das Oxid TaO ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von  $a = 4,43 \text{ \AA}$  [134], das nahezu identisch mit dem kubischen Gittersystem von TaC ( $a = 4,41 \text{ \AA}$ ) [135] ist. Somit sind diese zwei Verbindungen röntgenographisch tatsächlich ununterscheidbar. Die Bildung von Ta-Oxiden und -siliziden stimmt gut mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen von Ta-haltigen Proben überein, die bei 1200 °C das Vorhandensein von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ta<sub>2</sub>Si,  $\alpha - \text{Ta}_5\text{Si}_3$  aufweisen. In einigen Proben kann die Verbindung Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hex.)) beobachtet werden, in der Kohlenstoff auf Zwischengitterplätzen der D8<sub>8</sub>-Struktur eingebaut ist. Diese Verbindung wurde in Proben entweder mit kohlenstoffreichem Polymer oder mit einem geringen Anteil an Ta gefunden.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 1400 °C führt zur Bildung einer neuen, siliziumarmen Ta<sub>3</sub>Si-Phase, die nur in den Proben mit 40 Vol.-% Ta auftritt, was auf die weitere Diffusion von Silizium in die noch unreaktierten Ta-Teilchen hinein zurückgeführt wurde. Die Entstehung und das Wachstum von Reaktionssäumen können ebenfalls darauf zurückgeführt werden. Ausgehend von Ergebnissen der EDX-Analyse wurden diese Reaktionssäume als Tantalcarbid identifiziert (vgl. Abbildung 4.48, Stelle 1). Dennoch lassen sich die Ta<sub>Mα</sub>- und Si<sub>Kα</sub>-Peaks aus der EDX-Analyse wegen der gegenseitigen Überlappungen nicht unterscheiden (vgl. Abbildung 4.48, Stelle 3 und 4). Daher lässt sich unter Berücksichtigung der Bildung von Ta<sub>3</sub>Si und das Fehlen der Peaks vom unreaktierten Tantal im XRD-Diffraktogramm oberhalb 1400 °C vermuten, dass die Ta-Silizide an der Bildung von Reaktionssäumen ebenso wie Ta-Carbide teilnehmen können. Es handelt sich um unterschiedliche Kristallstrukturen, die im Verlauf von Carburierung und Silizidierung des Metalls entstanden sind, sodass die Entstehung von Reaktionssäumen dadurch bewirkt wird. In der Ta/PMPS-Probe ist ein Verschwinden der TaC-Phase oberhalb 1200 °C zu beobachten, was auf die weitere Diffusion von Kohlenstoff in unreaktiertes Tantal von der gebildeten TaC-Schicht auf Ta-Teilchen zurückgeführt werden kann. Darauf



**Abb. 4.48:** BSE-Abbildung von 40 Vol.% Ta/PMPS-Probe nach Pyrolyse bei 1600 °C unter Argon (oben) und EDX-Spektren der markierten Stellen (unten)

weist ebenfalls der mit der Temperatur ansteigende Anteil an kohlenstoffarmem  $Ta_2C$  hin. Die Pyrolyse bei 1600 °C führt lediglich zu einer Verschiebung dieser beiden Phasenanteile der Probe. So besitzen die PMS-Proben nach Pyrolyse oberhalb 1400 °C mehr Ta-Oxide und Ta-Silizide, während die PMPS-Proben hingegen höhere Gehalte an Ta-Carbiden aufweisen. Darüber hinaus ist der Einbau von Kohlenstoff- und Siliziumatomen in die Gitterstruktur des Metalls mit einer Gitteraufweitung verbunden, was zu einer Dichteabnahme führt. Dies kann in den 40 Vol.% Ta-haltigen Proben deutlich bei 1400 °C beobachtet werden.

Auf diese Weise können die bei der Pyrolyse möglichen Reaktionen unter Hinzuziehen der Ergebnisse von XRD- und REM-Untersuchungen sowie unter Berücksichtigung dieser Schlussfolgerungen beschrieben werden.

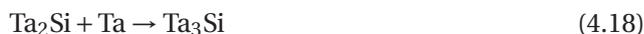
Reaktionen unterhalb 1000 °C führen zur Entstehung erster Carbide gemäß Gleichungen 4.10 und 4.11. Gleichzeitig kann die Diffusion von Sauerstoff in Tantal stattfinden; seine Gegenwart wurde mittels EDX-Analyse nachgewiesen.



Bei den Temperaturen unterhalb 1200 °C können Tantal-Partikeln mit entstehendem SiO<sub>2</sub> nach den möglichen Gleichungen 4.12 und 4.13 reagieren. Die Verringerung des Anteils an TaC in den Ta-haltigen Proben kann mit Gleichung 4.14 beschrieben werden.



Im Temperaturintervall zwischen 1400 °C und 1600 °C kann SiC durch die carbothermische Reduktion als Kristallisationsprodukt der SiOC-Matrix nach Gleichung 4.9 gebildet werden. Somit scheint eine Umsetzung des noch nicht vollständig durchreagierten Füllstoffs mit SiC denkbar. Die Möglichkeit der Wechselwirkungen dieser zwei Reaktanten wurde in Arbeiten zur Untersuchung der Ta/SiC-Grenzfläche beschrieben [129, 131]. Als Reaktionsprodukte zwischen Ta und SiC wurden von den Autoren Ta-Carbide und Ta-Silizide identifiziert. Feng et. al [131] stellten ebenfalls die Bildung von Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> mittels XRD-Analyse fest, was gut mit den in dieser Arbeit durchgeführten XRD-Ergebnissen übereinstimmt. Darüber hinaus beginnt die Bildung von Ta<sub>3</sub>Si oberhalb 1400 °C. Mit Rücksicht auf die Reaktionen, die unterhalb 1400 °C stattfinden, und die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen können die zwischen 1400 °C und 1600 °C möglichen Reaktionen wie folgt formuliert werden:



Die Verwendung von TaC-Pulver in Verbindung mit Polysiloxanen zeigt keine wesentlichen Änderungen der Zusammensetzung nach Pyrolyse des Grünkörpers im Unterschied zu den Ta-haltigen Proben. Tantalcarbid reagiert mit der SiOC-Matrix nicht. Die XRD-Analyse der TaC-haltigen Proben ergibt außer der TaC-Phase bei höheren Temperaturen noch SiO<sub>2</sub>, SiC und S<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, abhängig von der Pyrolyseatmosphäre. Jedoch steht die 40 Vol.-% TaC/PMS-Probe abseits von anderen TaC-haltigen Proben: Durch XRD-Untersuchungen wurde die Entstehung einer neuen TaSi<sub>2</sub>-Phase in dieser Probe nach Pyrolyse bei 1600 °C unter Argon

nachgewiesen. Außerdem zeigten REM-Untersuchungen ein starkes Sintern der TaC-Partikel nach Pyrolyse bei 1600 °C im Vergleich zu den anderen TaC-haltigen Proben. Wie bereits erwähnt, kann die Bildung einer Flüssigphase dafür verantwortlich sein. Das Silizium mit einem Schmelzpunkt von 1410 °C kann ebenfalls in dieser Flüssigphase auftreten. Bei Kontakt von TaC-Pulvern mit dieser Phase kann flüssiges Silizium nach Gleichung 4.20 reagieren:

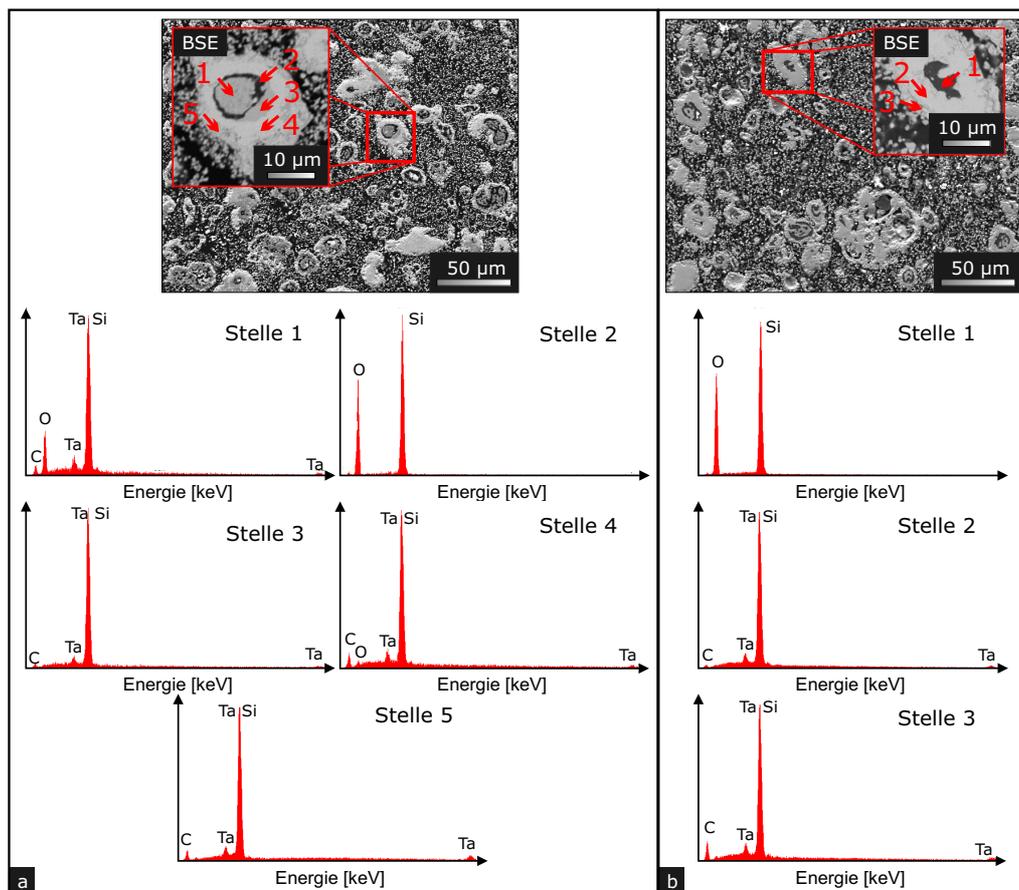


Der Mechanismus der Bildung von flüssiger Phase und TaSi<sub>2</sub> in den nur TaC-haltigen Proben ist noch weitgehend ungeklärt. Zur Bildung von TaSi<sub>2</sub> kann auch die Reaktion zwischen TaC-Pulver und gasförmigen Spezies SiO und CO gemäß Gleichung 4.21 führen.



Bei den REM-Untersuchungen der unter Argon pyrolysierten Ta/TaC/Polymer-Proben wurde die Entstehung einer Kern-Schale-Struktur mit einem höheren Anteil an Silizium und Sauerstoff im Inneren der ehemaligen Tantal-Partikel beobachtet. In den Ta/TaC/PMS-Proben kann die Bildung dieser Struktur nur nach Pyrolyse bei 1600 °C in einigen Füllerpartikeln (vgl. Abbildung 4.40(d)) beobachtet werden, während die Kern-Schale-Struktur in den Ta/TaC/PMPS-Proben bereits ab 1400 °C (vgl. Abbildung 4.41(c,d)) deutlich erkennbar ist. Die Zusammensetzung dieser Strukturen wurde mit Hilfe von EDX-Untersuchungen ermittelt (vgl. Abbildung 4.49). In der Mitte des Kerns der bei 1400 °C pyrolysierten Probe liegt vermutlich die Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase mit geringen Mengen an eingelagertem Kohlenstoff (vgl. Abbildung 4.49(a), Stelle 1) vor, die von einer SiO<sub>2</sub>-Phase (vgl. Abbildung 4.49(a), Stelle 2) umgeben ist. Als Zwischenphase zeigte die EDX-Analyse die Anwesenheit reinen Tantals mit sehr niedrigen Gehalten an Kohlenstoff (vgl. Abbildung 4.49(a), Stelle 3). Unter Berücksichtigung der XRD-Ergebnisse und Überlappungen der Ta- und Si-Peaks bei EDX-Analysen kann jedoch angenommen werden, dass die Zwischenphase ein Ta-Silizid oder eine Mischung von Ta-Siliziden (Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> und TaSi<sub>2</sub>) darstellt. Die Schale kann als Ta-Carbid mit abnehmendem Sauerstoffgehalt von der Partikelmitte zu Partikel/Matrix-Grenze (vgl. Abbildung 4.49(a), Stelle 4 und 5) aufgefasst werden.

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1600 °C führt zum Verschwinden der Ta-Oxid-Phase aus dem Kern, in dem nun lediglich SiO<sub>2</sub> zu beobachten ist (vgl. Abbildung 4.49(b), Stelle 1). Das Fehlen von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist ebenfalls röntgenographisch nachweisbar, was somit auf eine Reaktion von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit der benachbarten Umgebung hindeutet. Die Kern umgebende Zwischenphase kann als Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>-Phase bezeichnet werden, die nach den Ergebnissen der XRD-Analyse (vgl. Abbildung 4.39(b)) unter den Silizidphasen bei 1600 °C überwiegt. Die Schale besteht nach



**Abb. 4.49:** REM-Aufnahmen von 20 Vol.% Ta/20 Vol.% TaC/PMPS-Probe nach Pyrolyse unter Argon und EDX-Spektren der markierten Stellen a) bei 1400°C b) bei 1600°C

Pyrolyse bei 1400°C aus Ta-Carbid. Die Gegenwart von Ta-Siliziden in der Schale kann unter Verwendung der Ergebnisse von XRD- und EDX-Analysen nicht eindeutig bestätigt werden. Einer der Gründe der Bildung von SiO<sub>2</sub> in der Mitte der Kern-Schale-Struktur ist die Diffusion von Silizium aus Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sodass dadurch die Entstehung von SiO<sub>2</sub> und TaSi<sub>2</sub> nach Gleichung 4.22 möglich ist. Das Ta-Oxid, das einen direkten Kontakt mit Kohlenstoff besitzt, kann durch die Reduktion zu TaC ab 1200°C (Gl. 4.23) reagieren.



Unter Pyrolyse in Stickstoff verlaufen praktisch die gleichen Reaktionen wie bei der Pyrolyse unter Argon. Zusätzlich finden Nitridbildungsreaktionen infolge des Zusammentreffens von N<sub>2</sub> und Tantal-Partikeln statt. Die Bildung der Ta-Nitride

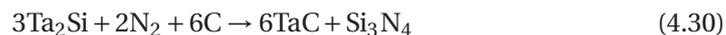
erfolgt durch dissoziative Chemisorption von Stickstoff an der Metalloberfläche [136] nach Gleichungen 4.24 und 4.25.



Gleichzeitig mit der Nitridierung findet, quasi als Konkurrenzreaktion, die Carburierung des Füllstoffs durch Reaktion mit Kohlenstoff aus der Polymer-Matrix nach Gleichungen 4.10 und 4.11 statt. Es muss ebenfalls beachtet werden, dass die Bildung von geringen Mengen der Ta-Oxide bereits bei 1000°C nachweisbar ist. Oberhalb 1200°C weisen Ta-haltige Proben in Stickstoff eine Zunahme von  $\theta$ -TaN- und Ta<sub>2</sub>N-Phasen auf. Bei 1400°C sinkt der Anteil dieser zwei Phasen stark, was mit einer erheblichen Erhöhung der Gehalte der  $\epsilon$ -TaN-Phase einhergeht. Die Bildung von Carbiden in den Ta-haltigen Proben in Stickstoff erfolgt in zwei Richtungen: Im Ta/PMS-System bleibt die Ta<sub>2</sub>C-Phase nur bis 1400°C bestehen; der TaC-Anteil ist deutlich geringer. Im Ta/PMPS-System steigt hingegen der Anteil der TaC-Phase mit Erhöhung der Temperatur auf Kosten des Anteils der Ta<sub>2</sub>C-Phase, die nur bis 1200°C nachweisbar ist. Die Bildung von Ta-Oxiden und -siliziden erfolgt bei 1200°C in gleicher Weise wie bei der Pyrolyse unter Argon nach Gleichungen 4.12 und 4.13. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen können die bei der Pyrolyse unter Stickstoff verlaufenden Reaktionen (Gln. 4.26, 4.27, 4.28 und 4.29) wie folgt definiert werden:



Bei der Verwendung des Ta/TaC-Gemisches als Füllstoff kann den oben beschriebenen Reaktionen noch die Reaktion zur Bildung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gemäß Gln. 4.30 und 4.31 angefügt werden. Außerdem ist die Bildung von Siliziumnitrid durch die carbothermische Reduktion unter Stickstoff (Gl. 4.32) möglich [137].



Auf diese Weise gewähren die oben beschriebenen chemischen Reaktionen einen kurzen Einblick in die ablaufenden Prozesse im System Si-O-C(-N)-Ta. Damit kann

die Phasen- und die Mikrostrukturentwicklung beschrieben und gesteuert werden, was die Herstellung der Keramik mit definierten Eigenschaften gewährleistet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Mikrohärteprüfungen an den hergestellten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen zeigten, dass die Proben mit dem kohlenstoffarmen präkeramischen PMS-Polymer höhere Mikrohärtewerte unabhängig von den verwendeten Füllstoffen aufbauen. Ebenfalls muss angemerkt werden, dass die Proben mit dem kohlenstoffreichen PMPS-Polymer in den meisten Fällen ein Absinken der Mikrohärte ab 1400°C aufweisen. Mit der Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis auf 1600°C können die PMPS-Proben in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre eine Zunahme (in Ar) oder ein weiteres Absinken (in N<sub>2</sub>) zeigen. In den PMS-Proben kann hingegen der Abfall der Mikrohärte großteils nach der Pyrolyse bei 1600°C nahezu unabhängig von Pyrolyseatmosphäre beobachtet werden. Dieser Sachverhalt steht mit der carbothermischen Reduktion und der damit entstehenden Porosität in Verbindung. In den Proben mit PMS-Polymer wird der Kohlenstoff aus der SiOC-Matrix im Verlauf der Carburierungsreaktion durch die Tantal-Füller entzogen. Da die Gegenwart von Kohlenstoff für den Ablauf der carbothermischen Reduktion notwendig ist, führt die Verringerung des reinen Kohlenstoffanteils zur Abnahme der gasförmigen Produkte, die infolge der carbothermischen Reduktion freigesetzt werden und somit die Entwicklung der Porosität bewirken. Darüber hinaus kann das durch Reaktion mit SiO<sub>2</sub> gebildete Ta-Oxid in den PMPS-Proben mit freiem Kohlenstoff unter Bildung von CO (Gl. 4.23) reagieren, was ebenfalls zur Ausbildung von Porosität führt und somit die Mikrohärte in einigen Fällen senkt. Jedoch wurde kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Änderung der Vickers-Härte und der Porosität beobachtet, was vermutlich mit der mehrphasigen Zusammensetzung und dem Vorhandensein der amorphen PDC-Matrix in den hergestellten Proben in Verbindung steht. Die höhere Härte der Ta-haltigen Proben nach der Pyrolyse unter Stickstoff wird im Vergleich zu den unter Argon pyrolysierten Proben mit der Bildung von Ta-Nitriden in signifikanten Mengen bereits ab 1000°C erklärt.

#### **4.4 Vergleich der berechneten Phasenanteile mit den experimentell ermittelten Phasenanteilen**

Wie bereits in Abschnitt 3.5.3 erwähnt, wurde die Intensitätsverhältnismethode unter Nutzung der in der PDF-Datenbank angegebenen RIR-Werte zur Auswertung der Phasenzusammensetzungen der pyrolysierten Proben angewandt. Jedoch waren die RIR-Werte für einige Phasen, die in Proben nach Pyrolyse gefunden wurden, nicht vorhanden. Um den Vergleich der thermodynamisch berechneten Phasenzusammensetzungen mit den experimentell ermittelten Phasenzusammensetzungen der Proben zu ermöglichen, wurden relative Abschätzungen der durch XRD-

Untersuchungen der pyrolysierten Proben gefundenen Phasen durchgeführt.

Die Intensität der Reflexen einer Phase in einer mehrphasigen Probe hängt vom Anteil dieser Phase an der Mischung ab. Die Beziehung zwischen den beiden Größen ist nicht linear, da die Reflexintensität stark vom Massenschwächungskoeffizient der Mischung abhängt, der ebenso mit der Konzentration variiert [109–111]. Im Verlaufe dieser Arbeit wurde keine Methode mit äußerem oder innerem Standard bei XRD-Untersuchungen angewandt. Demnach konnten keine präzisen Zahlenwerte der Phasenanteile erhalten werden. Deshalb erfolgte eine Phasenanteilmessung auf Basis der intensivsten Reflexe mit semiquantitativen Bezeichnungen wie “\*\*\*\*\*” (sehr viel), “\*\*\*\*” (viel), “\*\*\*” (mittel), “\*\*” (wenig) und “\*” (sehr wenig). Dabei erhielt die Phase mit größter Reflexintensität die Bezeichnung “\*\*\*\*\*” (sehr viel) und diente als “Normal” für die Abschätzung der weiteren Phasenanteile. Die Anteile der anderen Phasen mit Intensitäten weniger als die Basisintensität wurden durch einen Vergleich ihrer Intensitäten, bezogen auf den intensivsten Peak im untersuchten Röntgendiffraktogramm gemäß Tabelle 4.6 abgeschätzt. Dadurch war es möglich, die Änderungen der Phasenanteile im Verlauf der Pyrolyse mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben. Die Ergebnisse dieser Abschätzungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

**Tabelle 4.6:** Schema für die Abschätzung der Phasenanteile

% von Basisintensität	Bezeichnung
100–80	*****
80–50	****
50–30	***
30–10	**
< 10	*

Ein Vergleich von Tabelle 4.1 mit Tabelle 4.7 zeigt eine deutliche Korrelation zwischen den thermodynamisch berechneten Phasenanteilen und den experimentell ermittelten Phasenanteilen. Durch thermodynamischen Berechnungen wurde vorhergesagt, dass die Proben PMS/40 Vol.-% TaC, PMPS/40 Vol.-% TaC und PMPS/20 Vol.-%Ta/20 Vol.-%TaC nach Pyrolyse in Argon als Hauptphase TaC besitzen. Die Proben PMS/40 Vol.-% Ta, PMS/20 Vol.-% Ta/20 Vol.% TaC und PMPS/40 Vol.-% Ta weisen als Hauptphasen nach der thermischen Behandlung in Argon TaC und Ta<sub>2</sub>C auf, was ebenfalls zunächst thermodynamisch bestätigt wurde. Nach der Pyrolyse in Stickstoff wurde in den Proben PMS/40 Vol.-% Ta und PMPS/40 Vol.-% Ta die Hauptphasen  $\epsilon$ -Ta<sub>2</sub>N und Ta<sub>2</sub>N identifiziert, was teilweise mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen übereinstimmt.

Die Abweichungen der experimentellen Daten von den theoretischen Daten können auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden. Es ist aus Tabelle 4.1 zu erkennen, dass einige Phasen in geringem Umfang vorliegen. Diese Phasen können bei XRD-Untersuchungen infolge ihrer niedrigen Anteile nicht eindeutig

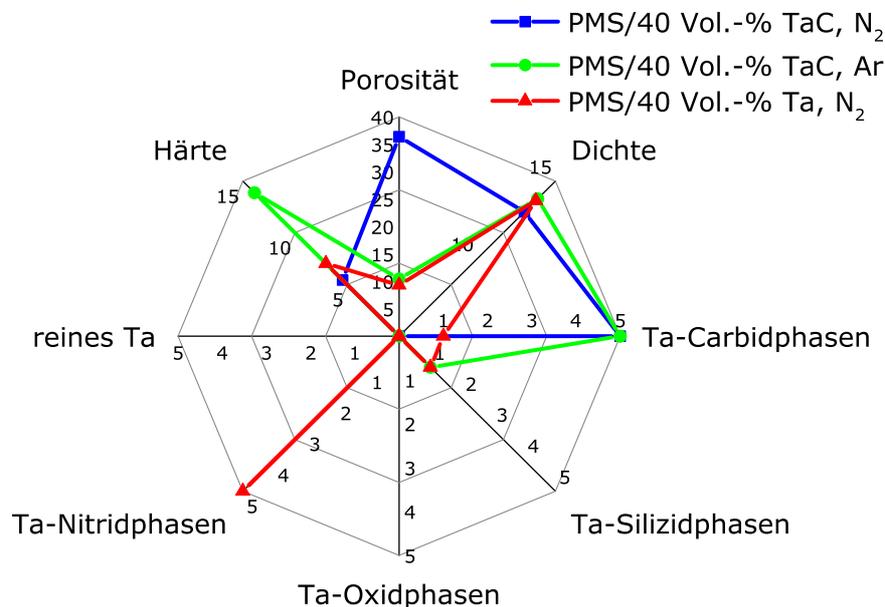
**Tabelle 4.7:** Überblick über die Phasen in pyrolysierten Proben

System, Vol.-% Füller	Temp., °C	Phasen															
		Ta	TaC	Ta <sub>2</sub> C	Ta <sub>2</sub> Si	Ta <sub>3</sub> Si	α – Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (hex.)	TaSi <sub>2</sub>	α – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	β – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaN <sub>0,1</sub>	β – Ta <sub>2</sub> N	θ – TaN	ε – TaN	SiO <sub>2</sub>	SiC
<b>Argon</b>																	
PMS/ 40 Ta	1000	*****	*	**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	*****	*	*****	**	–	**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1400	**	**	*****	***	**	**	–	–	*	*	–	–	–	–	–	–
	1600	–	*	*****	***	*****	**	–	–	**	*	–	–	–	–	–	–
PMS/ 40 TaC	1000	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1400	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*	–
	1600	–	*****	–	–	–	–	–	*	–	–	–	–	–	–	–	*
PMS/ 20 Ta/ 20 TaC	1000	***	*****	*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	**	*****	**	*	–	*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1400	–	*****	***	*	–	**	*	–	*	*	–	–	–	–	–	–
	1600	–	*****	*****	*	–	*	*	–	*	*	–	–	–	–	*	–
PMPS/ 40 Ta	1000	*****	*	**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	***	*****	*****	**	–	**	**	–	–	*	–	–	–	–	–	–
	1400	–	*	*****	**	*	**	*	–	*	*	–	–	–	–	–	–
	1600	–	*	*****	*	**	*	–	–	*	*	–	–	–	–	–	–
PMPS/ 40 TaC	1000	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1400	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1600	–	*****	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*
PMPS/ 20 Ta/ 20 TaC	1000	***	*****	*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1200	*	*****	**	*	–	*	–	–	*	–	–	–	–	–	–	–
	1400	–	*****	–	–	–	–	*	*	–	–	–	–	–	–	–	–
	1600	–	*****	–	–	–	–	*	*	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Stickstoff</b>																	
PMS/ 40 Ta	1000	*****	*	**	–	–	–	–	–	*	**	*****	*	–	–	–	–
	1200	**	*	**	**	–	**	–	–	*	–	*****	**	**	–	–	–
	1400	–	*	*	–	–	–	*	–	*	–	**	*	*****	*	–	–
	1600	–	*	–	*	–	–	–	–	–	–	–	*	*****	–	–	–
PMPS/ 40 Ta	1000	***	*	**	–	–	–	–	–	*	**	*****	**	*	–	–	–
	1200	*	*	*	*	–	*	–	–	*	–	*****	**	***	–	–	–
	1400	–	*****	–	–	–	–	*	–	–	–	**	**	*****	–	–	–
	1600	–	*****	–	–	–	–	*	–	–	–	–	*	*****	–	–	–

identifiziert werden und/oder lediglich Reflexe mit geringer Intensität aufweisen. Dabei können dieser Reflexe durch Überlappung mit stark intensiven Reflexen oder durch Rauschen im Röntgendiffraktogramm wegen der amorphen Phase verdeckt sein. Deshalb konnten solche Phasen nicht eindeutig erfasst und in Tabelle 4.7 berücksichtigt werden. Dies gilt besonders für Phasen wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Weitere Ursache der Abweichungen sind auf die bei den thermodynamischen Berechnungen angenommenen, idealen Bedingungen zurückzuführen, die bei der experimentellen Umsetzung schwierig eingehalten werden können. Deshalb kann z. B. das Vorhandensein des reinen Tantals in den experimentell hergestellten Proben und seine Abwesenheit im Phasenbestand bei thermodynamischen Berechnungen erklärt werden, da bei den Berechnungen angenommen wurde, dass das Tantal vollständig mit dem präkeramischen Polymer reagiert. Darüber hinaus wurden die thermodynamischen Berechnungen ohne Berücksichtigung der chemischen Kinetik durchgeführt, was ebenfalls einen gravierenden Einfluss auf die Endergebnisse ausübt.

#### 4.5 Zusammenfassung der Eigenschaften

In Abbildung 4.50 wurde die Mikrohärtigkeit der PMS-Proben mit Ta- und TaC-Füllern nach Pyrolyse bei  $1600^\circ\text{C}$  in Form eines Netzdiagramms in Beziehung zu den vorliegenden Phasen und der Porosität gesetzt. Wie bereits in Abschnitt 4.3.4 diskutiert



**Abb. 4.50:** Eigenschaften der auszugsweißen, pyrolysierten Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung

wurde, kann kein direkter Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Mikrohärtigkeit hergestellt werden, da die Eigenschaften der Proben eine Funktion ihrer komplexen Zusammensetzung darstellen. Dennoch ist diese Darstellung hilfreich und kann eine Orientierung für das Auffinden spezifischer Ausgangszusammensetzungen liefern. Die Netzdiagramme, die innerhalb der Probenserien einen Vergleich der Mikrostrukturen/Eigenschaften als Funktion der Temperatur liefern, sind im Anhang dargestellt.

## 4.6 Schichtherstellung

Die im Kapitel 4.3 beschriebenen Ergebnisse von monolithischen Proben im System Si-O-C(-N)-Ta dienten als Grundlage für die Entwicklung eines Beschichtungssystems für Graphitsubstrate. Da die Proben auf Basis des PMS-Polymers im Vergleich zu den Systemen mit dem PMPS-Polymer deutlich geringen Massenverlust und geringe lineare Schwindung aufweisen, wurde der Schlicker zur Beschichtung des Graphitsubstrats auf Basis des PMS-Polymers entwickelt. Um die Bildung von Ta-Nitriden neben den Ta-Carbiden und somit die mögliche Erhöhung der Mikrohärtigkeit von Beschichtungen analog zur Mikrohärtigkeitentwicklung der monolithischen Proben zu erreichen, wurde die Pyrolyse der beschichteten Substrate unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

### 4.6.1 Schlickerentwicklung

Zunächst wurde der Schlicker im nichtwässrigen System unter Verwendung von Butylacetat als Lösungsmittel gemäß Verfahrensschema in Abbildung 3.3(a) entwickelt. Das Mischverhältnis der Polymer/Füller-Mischung betrug 60 Vol.-% Polymer zu 40 Vol.-% Füllstoff, so wie bei der Herstellung der monolithischen Proben. Nach dem Herstellungsprozess, der im Kapitel 3.4.1 beschrieben wurde, wies der Schlicker mit Butylacetat eine deutlich niedrige Viskosität auf, um eine stabile Schicht mit einer definierten Dicke zu erhalten. Da Tantal im Vergleich zu den anderen Schlickerkomponenten\* eine sehr hohe Dichte mit  $16,6 \text{ g cm}^{-3}$  aufweist, sedimentierten die Ta-Partikel im Schlicker mit niedriger Viskosität sehr schnell. Demnach hat die Schlickerviskosität im Ta/PMS-Beschichtungssystem eine große Bedeutung für den Beschichtungserfolg. Darum wurde als zweiter Schritt der Schlickerentwicklung ein Verdickungszusatz zur Viskositätserhöhung des Schlickers eingesetzt. Als Verdicker wurden zwei organische Verbindungen, Polystyrol (PS) und Polyethylenoxid (PEO) mit niedrigen Siedepunkten untersucht.

Polystyrol zeigte gute Löslichkeit in Butylacetat und bereits bei niedrigen Mengen einen viskositätssteigernden Einfluss. Bei Zugabe des PMS-Polymers in die PS/Butylacetat-Lösung reagierten dennoch beide Komponenten unter Bildung

---

\*Butylacetat:  $\rho = 0,88 \text{ g cm}^{-3}$ ; PMS-Polymer:  $\rho = 1,15 \text{ g cm}^{-3}$

eines weißen, unlöslichen Niederschlags miteinander, was den Schlicker für die Beschichtung als ungeeignet erscheinen ließ. Polystyrol wurde als Verdickungsmittel nicht weiter untersucht.

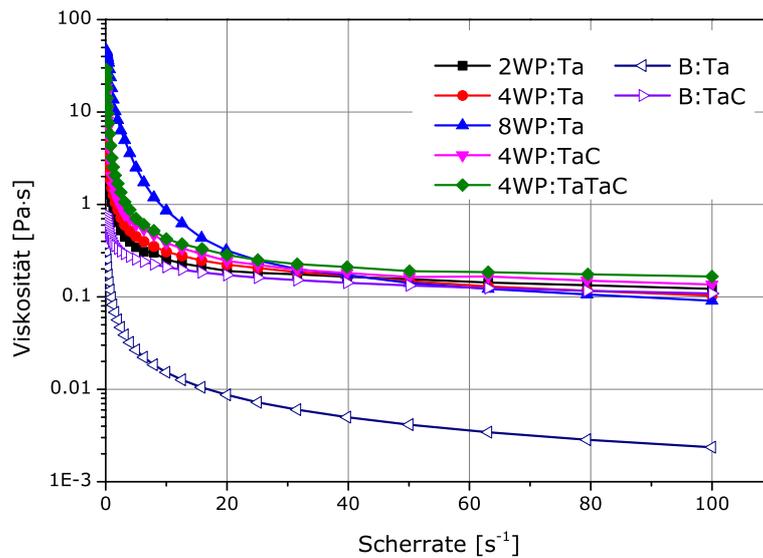
Bei der Verwendung von Polyethylenoxid als Verdicker konnte wegen der Unlöslichkeit von PEO in Butylacetat keine homogene Lösung hergestellt werden. Unter Berücksichtigung der guten Löslichkeit von PEO in Wasser wurde ein wässriges Beschichtungssystem gemäß dem Schema in Abbildung 3.3(b) entwickelt. Die Viskosität wurde dabei über die Konzentration von PEO eingestellt. Die Moderation zwischen wässriger Phase und dem hydrophoben präkeramischen Polymer erfolgte über den Zusatz von Tensiden. Im Vergleich dazu wurde ein Schlicker aus der Polymer/Butylacetat-Lösung (organisches Schlickersystem) hergestellt. Die Viskosität wurde in diesem Fall durch den Lösungsmittelgehalt eingestellt. Es muss ebenfalls angemerkt werden, dass nur Ta-Pulver mit  $d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$  zur Herstellung des Schlickers verwendet wurde. Die hergestellten Beschichtungssysteme sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.8:** Hergestellte Systeme zur Beschichtung der Graphitsubstrate

Bezeichnung	Trägerflüssigkeit	Polymer/Füller-Verhältnis, Vol.-%	Dichte, $\text{g cm}^{-3}$
2WP:Ta	33%ige PEO-Wasserlösung	60 PMS / 40 Ta	2,262
4WP:Ta	20%ige PEO-Wasserlösung	60 PMS / 40 Ta	2,118
4WP:TaC	20%ige PEO-Wasserlösung	60 PMS / 40 TaC	1,932
4WP:TaTaC	20%ige PEO-Wasserlösung	60 PMS / 20 Ta + 20 TaC	2,097
8WP:Ta	10%ige PEO-Wasserlösung	60 PMS / 40 Ta	1,917
B:Ta	30%ige Polymerlösung in Butylacetat	60 PMS / 40 Ta	4,05
B:TaC	43%ige Polymerlösung in Butylacetat	60 PMS / 40 TaC	3,55

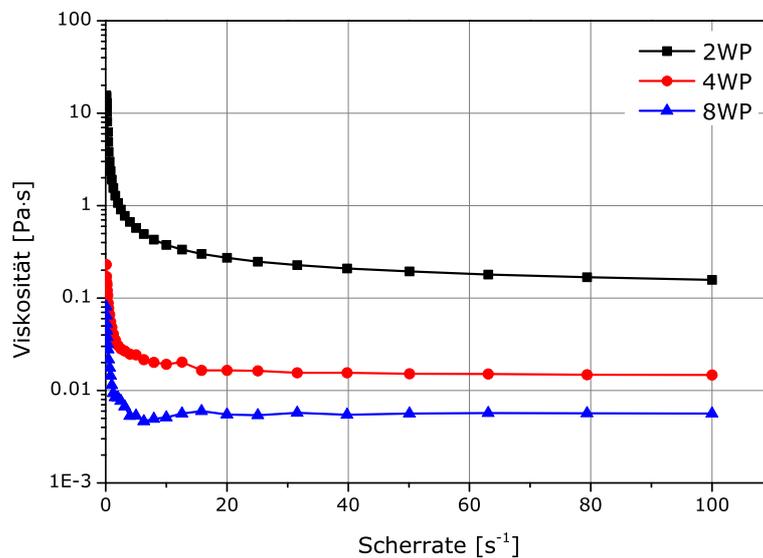
#### 4.6.2 Charakterisierung der Schlicker

Um die Viskosität der Beschichtungssysteme zu ermitteln, wurden die Schlicker, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, rheologisch untersucht. Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sind in Abbildung 4.51 als Funktion der Viskosität von der Scherrate dargestellt. Bei allen Schlickern ist ein strukturviskoses (pseudoplastisches) Verhalten festzustellen. Wie erwartet, zeigt der B:Ta-Schlicker die niedrigste Viskosität, was auf den hohen Anteil am Lösungsmittel zurückgeführt wurde. Der B:TaC-Schlicker mit einem deutlich geringeren Lösungsmittelgehalt (vgl. Tabelle 4.8) weist hingegen eine mit wässrigen Beschichtungssystemen vergleichbare Viskosität auf. Die wasserbasierten Suspensionen mit Tantal-Pulver (2WP:Ta, 4WP:Ta, 8WP:Ta) zeigten eine interessante Änderung der Viskosität bei Steigerung der Scherrate. So zeigt der Schlicker mit geringen PEO-Gehalten (8WP:Ta) eine höhere Viskosität im niedrigen Scherratenbereich, während der Schlicker mit höheren PEO-Gehalten



**Abb. 4.51:** Viskosität von Beschichtungssystemen in Abhängigkeit von der Scherrate

(2WP:Ta) hingegen eine geringe Viskosität bei der gleichen Scherrate aufwies. Der Grund solches Verhaltens liegt vermutlich in den Wechselwirkungen zwischen den Ta-Partikeln und der Trägerflüssigkeit bei Scherbelastung. Zusätzliche rheologische Untersuchungen der wässrigen Systeme ohne Zugabe von Ta-Pulver, die in Abbildung 4.52 dargestellt sind, bestätigen diese Vermutung, da der wässrige Schlicker ohne Tantal-Zusatz eine typische Zunahme der Viskosität mit steigendem PEO-Gehalt zeigte.



**Abb. 4.52:** Viskosität von PEO-Wasserlösungen mit eingemischtem Polymer ohne metallische Füllstoffe in Abhängigkeit von der Scherrate

### 4.6.3 Substratvorbereitung

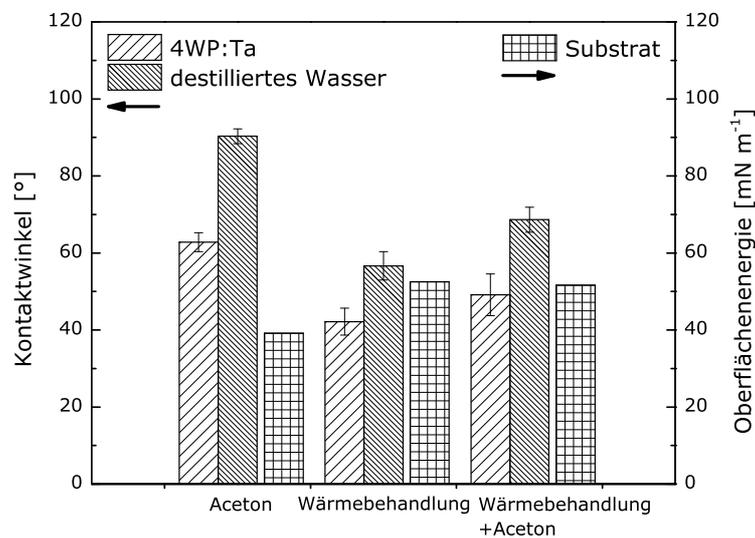
Um optimale und reproduzierbare Schichten auf den Graphitsubstraten zu erhalten, war die Vorbehandlung der Substratoberfläche erforderlich. Da die verfügbaren Graphitsubstrate eine geringe Dicke ( $<3$  mm) besitzen und weich sind, eigneten sich zerspanende Verfahren wie Schleifen für die Vorbehandlung und Reinigung der Substratoberfläche nicht. Um Verunreinigungen wie Öle und Fette auf der Substratoberfläche zu beseitigen, wurde das Reinigungsverfahren in drei Phasen durchgeführt. Zuerst wurden die Substrate im Ultraschallbad mit Aceton über 5 Minuten gereinigt. Unmittelbar nach der Reinigung in Aceton wurden die Graphit-Plättchen 5 Stunden lang bei  $900^{\circ}\text{C}$  im Vakuum thermisch behandelt. Zum Schluss wurden die Substrate nach der Wärmebehandlung nochmals im Ultraschallbad mit Aceton über 5 Minuten gereinigt.

Zwischen jeder Behandlungsphase wurden einige Substrate entnommen, um die Wirkung des Behandlungsverfahrens durch die Messung der Benetzbarkeit des Substrats zu bestimmen; die Benetzbarkeit dient als Indikator für die Änderung der Oberflächeneigenschaften. Dazu wurde die Kontaktwinkelanalyse nach der Methode des abgesetzten Tropfens (Sessil-Drop-Methode) unmittelbar nach der Reinigungsbehandlung durchgeführt. Durch den Kontaktwinkel kann eine Aussage über die Benetzbarkeit des Festkörpers mit einer Flüssigkeit getroffen werden. Die Benetzbarkeit ist abhängig von Art der Flüssigkeit sowie vom Material und der Topografie der Oberfläche. Beträgt der Kontaktwinkel  $< 90^{\circ}$ ; benetzt die Flüssigkeit den Festkörper. Keine oder unvollständige Benetzung des Festkörpers tritt bei einem Kontaktwinkel von  $> 90^{\circ}$  auf. Absolute Unbenetzbarkeit erfolgt bei einem Kontaktwinkel von  $180^{\circ}$ . Bei einem Kontaktwinkel von  $0^{\circ}$  benetzt die Flüssigkeit den Festkörper vollständig [138]. Die Kontaktwinkelanalyse wurde für 4WP:Ta-Schlicker und destilliertes Wasser mittels eines Kontaktwinkelmessgeräts "OCA20" der Firma Dataphysics und der Auswertesoftware SCA20 durchgeführt. Mit diesem Kontaktwinkelmessgerät lässt sich ebenfalls die freie Oberflächenenergie von Graphitsubstraten bestimmen [139]. Dazu wurden drei Prüfflüssigkeiten mit verschiedenen polaren und dispersen Anteilen (vgl. Tabelle 4.9) nach [139] verwendet. Für jede Flüssigkeit wurde der gemittelte Kontaktwinkel gemessen, von dem die freie Oberflächenenergie des Substrats mittels der Auswertesoftware SCA20 zum Gerät berechnet wurde.

**Tabelle 4.9:** Verwendete Prüfflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie des Graphitsubstrats

Prüfflüssigkeit	Oberflächenenergie		
	Oberflächenspannung $\text{mN m}^{-1}$	disperser Anteil $\text{mN m}^{-1}$	polarer Anteil $\text{mN m}^{-1}$
Wasser	72,8	21,8	51
Diiodmethan	50,8	50,8	0
Ethylenglycol	47,7	30,9	16,8

Die Kontaktwinkelmessungen zeigten, dass die Wärmebehandlung gut auf die Benetzbarkeit einwirkt. Wie in Abbildung 4.53 dargestellt ist, ergeben die wärmebehandelten Substrate bessere Ergebnisse im Vergleich zu den lediglich in Aceton gereinigten Graphitplättchen, die höhere Kontaktwinkel und niedrigere Oberflächenenergien aufwiesen. Die Reinigung in Aceton nach der thermischen Behandlung im Vakuum führte zur Erhöhung des Kontaktwinkels, senkte jedoch unmerklich die Oberflächenenergie des Substrats. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen wurde die Behandlungsmethode ohne Reinigung in Aceton nach der Wärmebehandlung angewandt. Die Beschichtung der Graphitsubstrate erfolgte unmittelbar nach der thermischen Behandlung, um die Wirkung des Zeitraums zwischen der Vorbereitung des Substrats und dem Beschichtungsvorgang auf die Benetzbarkeit zu minimieren.



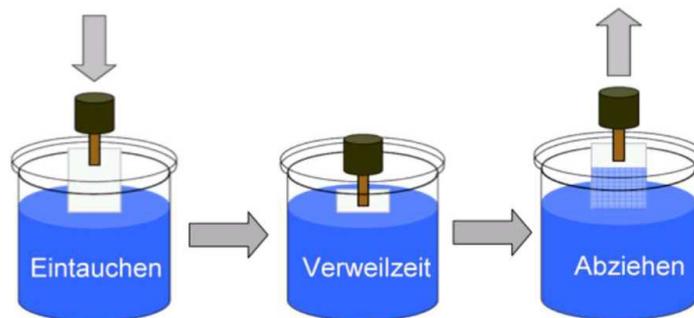
**Abb. 4.53:** Kontaktwinkelmessungen von 4WP:Ta-Schlicker und destilliertes Wasser auf Graphitsubstrat sowie freie Oberflächenenergie von Graphitplättchen in Abhängigkeit vom Reinigungsverfahren

#### 4.6.4 Beschichtung von Graphit-Substraten

Die hergestellten Schlicker wurde mittels Tauchbeschichtung(engl.: Dip-Coating) auf die Graphitplättchen aufgetragen. Beim Dip-Coating Verfahren handelt es sich um ein relativ einfaches und kostengünstiges Beschichtungsverfahren. Dabei wird das Substrat in den Schlicker eingetaucht, eine definierte Zeit in dem Beschichtungsmedium gehalten und anschließend mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit herausgezogen (vgl. Abbildung 4.54). Die resultierende Schichtdicke  $h$  kann mithilfe der Landau-Levich-Gleichung 4.33 bei bekannter Dichte  $\rho$ , Viskosität  $\eta$ , Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma$  und definierter Ziehgeschwindigkeit  $v$

berechnet werden [140]. Die Landau-Levich-Gleichung gilt streng genommen nur für Systeme mit newtonschen Flüssigkeiten und bezieht sich gemäß Gleichung 4.33 auf einen idealisierten kontinuierlichen Prozess, bei dem ein Band mit einer konstanten Ziehgeschwindigkeit aus einem Bad gezogen wird, sodass sich eine konstante Schichtdicke ausbilden kann.

$$h = \frac{0,94(\eta v)^{2/3}}{\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \quad (4.33)$$



**Abb. 4.54:** Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung [141]

Jedoch zeigten Untersuchungen von Bordia [142], dass das Landau-Levich-Modell bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten die Schichtdicke auch von nicht-newtonschen Systemen hinreichend gut vorhersagen kann. Bei hohen Geschwindigkeiten zeigt dieses Modell deutlich zu hohe Schichtdickenwerte.

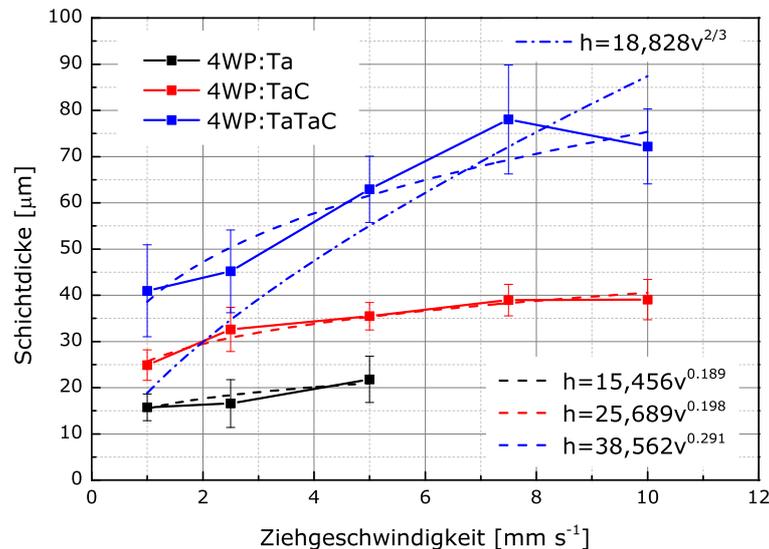
Durch die Variation der Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10  $\text{mm s}^{-1}$  wurden die Beschichtungen auf dem Graphitsubstrat mit verschiedenen Schichtdicken hergestellt. Nach Beschichtung und Trocknung wurden ein Teil der beschichteten Substraten in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert. Im Weiteren wurde die Schichtdicke der polierten Proben mittels Lichtmikroskop Jenaphot 2000 im Querschliff bestimmt, um den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit des Beschichtungssystems auf die Schichtdicke zu untersuchen. Proben einer weiteren Serie beschichteter Graphitsubstrate wurden vernetzt und pyrolysiert.

#### 4.6.5 Charakterisierung der Beschichtungen

Das Landau-Levich-Modell 4.33 lässt sich unter Vernachlässigung der Werte von  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$  in eine Gleichung mit einem Proportionalitätsfaktor (vgl. Gl. 4.34) vereinfachen, da keine Änderung des Beschichtungsmediums beim Beschichtungsvorgang erfolgt. Der Proportionalitätsfaktor ( $a$ ) muss auf das jeweilige System angepasst werden. Der Verlauf der Schichtdicke sollte somit nach der Theorie eine potentielle Abhängigkeit in der Form der Gleichung 4.34 aufweisen [143].

$$h = av^{2/3} \quad (4.34)$$

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen für das 4WP:Füller-Beschichtungssystem in Abbildung 4.55 zeigten einen Zusammenhang zwischen den Schichtdicken und der Ziehgeschwindigkeit. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde eine Regression in Form der Gleichung 4.34 (siehe strichpunktierte Kurve in Abbildung 4.55) für das 4WP:TaTaC Beschichtungssystem gemäß Landau-Levich-Modell aufgestellt. Es ist ersichtlich, dass die aufgestellte Regression nach Landau und Levich mit den Messdaten nicht genau übereinstimmt. Dazu wurde eine Näherungskurve nach der Formel  $h = av^b$  mit freien Parametern  $a$  und  $b$  gefunden, die geringste Abweichungen von den Messwerten aufweist (siehe punktierte Kurven in Abbildung 4.55). Die Parameter  $a$  und  $b$  hängen in diesem Falle vom Volumen der metallischen Füller im Beschichtungssystem ab. Somit ergibt sich die Schichtdicke in groben Ansätzen analog zur Landau-Levich-Gleichung als potentielle Funktion der Ziehgeschwindigkeit. Die Abweichung zwischen der gefundenen Abhängigkeit der Schichtdicke und dem Landau-Levich-Modell kann mit nicht newtonschem Verhalten des Beschichtungssystems erklärt werden.

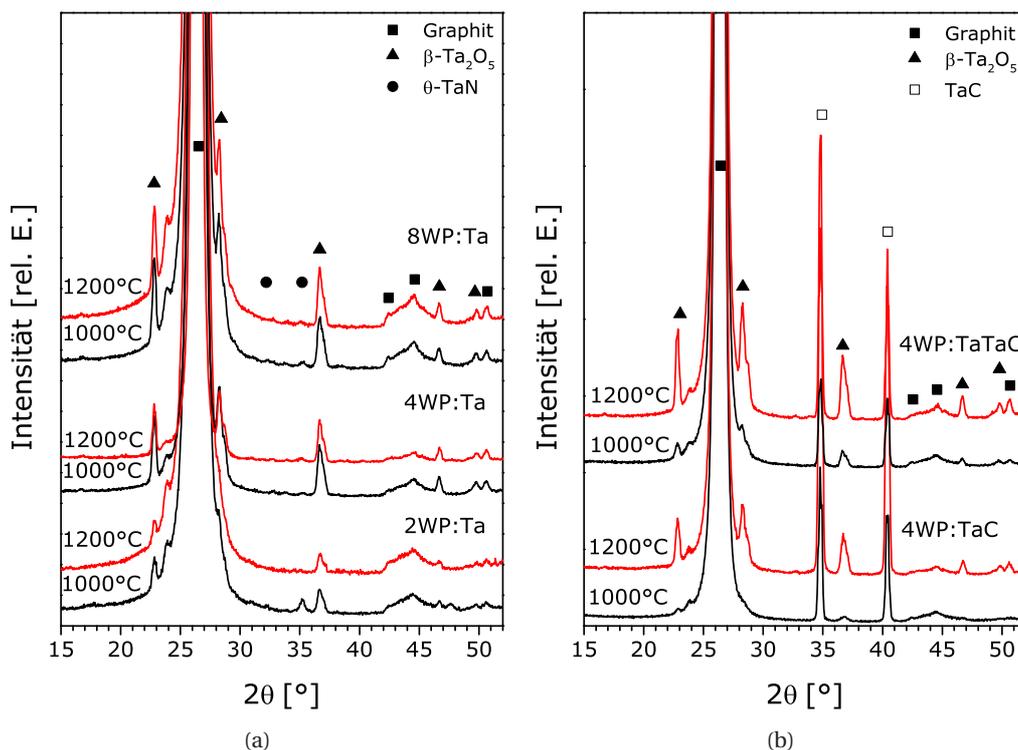


**Abb. 4.55:** Schichtdicke des 4WP:Füller-Beschichtungssystems in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit

Die beschichteten Graphitplättchen wurden unter Stickstoff bei 1000°C und 1200°C, wie in Abschnitt 3.4.3 dargestellt, pyrolysiert. Einige Proben wurden ebenfalls bei 1400°C und 1600°C thermisch behandelt. Jedoch zeigten diese Proben starke Rissbildung und ein Ablättern der aufgetragenen Schicht vom Substrat. Deshalb wurde die Pyrolysetemperatur auf 1200°C begrenzt. Die Beschichtungen wurden mittels Elektronenmikroskopie und XRD-Analyse untersucht.

XRD-Untersuchungen wurden für die Proben, die mit Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm s<sup>-1</sup> beschichtet wurden, durchgeführt. Die XRD-Ergebnisse in Abbildung 4.56 zeigen, dass metallisches Tantal in den mit Ta/Polymer-Schlicker beschichteten

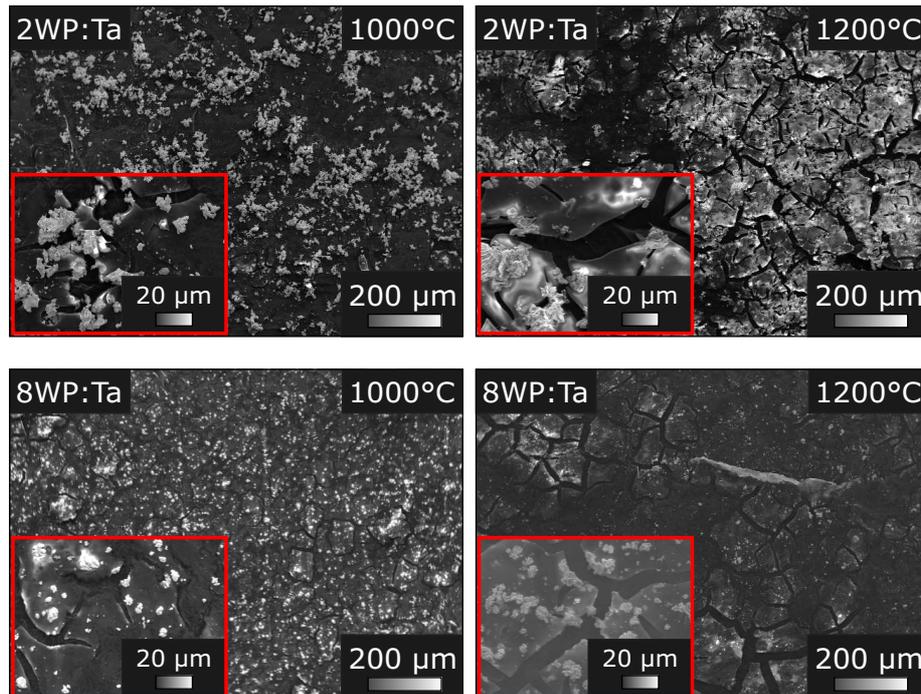
Substraten größtenteils in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  umwandelt (vgl. Abbildung 4.56(a)). Daneben sind geringe Mengen von  $\theta$ -TaN zu beobachten, was auf die Reaktion von Tantal mit der Pyrolyseatmosphäre hindeutet. Dabei ist zu beachten, dass der Anteil an Oxid mit dem Sinken des PEO-Gehalts und somit mit der Erhöhung des Anteils an Wasser im Beschichtungssystem zunimmt, was auf Wasser aus dem Beschichtungsmedium als mögliches Oxidationsmittel hinweist. Substrate, auf die das TaC/Polymer-Beschichtungssystem aufgebracht wurde (vgl. Abbildung 4.56(b)), weisen ebenfalls die Bildung von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf, wobei der Oxidanteil mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis auf  $1200^\circ\text{C}$  ansteigt. Dieser Sachverhalt weist auf die Reaktion von TaC mit Sauerstoff aus dem Schlicker-System sowie aus dem präkeramischen Polymer hin. Die Oxidbildung sollte in diesem Fall von der Freisetzung von CO begleitet sein, was zur Bildung der Porosität in der Beschichtung führt. Im Ta/TaC/Polymer-Beschichtungssystem lässt sich der gleiche Verlauf der Phasenentwicklung, wie beim TaC/Polymer-Beschichtungssystem, jedoch mit einem höheren Anteil an Tantaloxid beobachten. In den TaC-haltigen Beschichtungen konnten jedoch keine Anzeichen für die von TaN gefunden werden. Die mit B:Ta-Schlicker beschichteten Substrate zeigten keine verwendbaren XRD-Ergebnisse. Bei diesen Proben wurden Graphit-Reflexe mit hoher Intensität und sehr schwach



**Abb. 4.56:** Röntgenbeugungsdiagramme der beschichteten Graphitsubstrate in Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur und Füllstoff,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre: (a) Ta-haltigen Beschichtungen (b) TaC und Ta/TaC-haltigen Beschichtungen

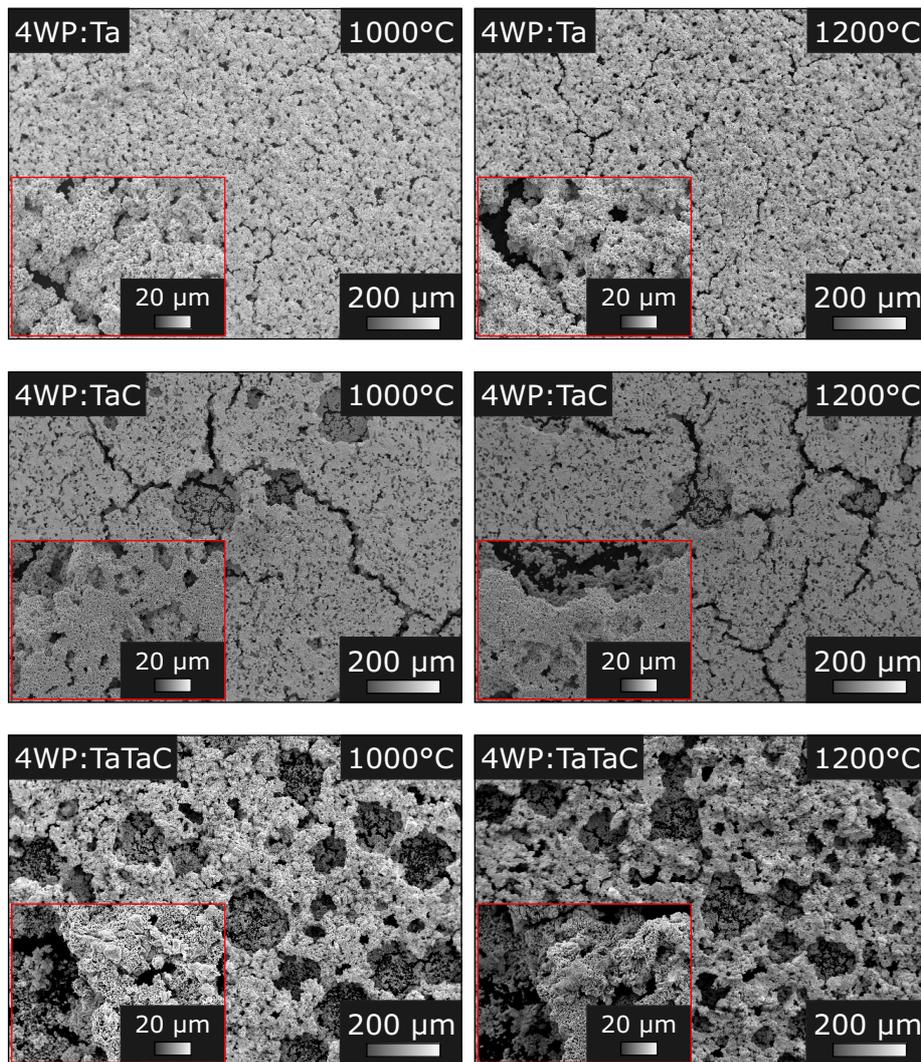
ausgeprägte Reflexe von Tantaloxid identifiziert. Die Beschichtungen aus dem B:TaC-System wiesen außer den Graphit-Reflexen die gleiche XRD-Peaklage wie bei den monolithischen TaC/PMS-Proben auf; es handelt sich nur um die TaC-Reflexe.

REM-Untersuchungen der beschichteten Proben zeigten eine starke Rissbildung bei der Verwendung des Systems 2WP:Ta und 8WP:Ta (vgl. Abbildung 4.57). Eine Erhöhung der Pyrolystemperatur führte zur Vergrößerung der vorhandenen Risse (vgl. Abbildung 4.57 (eingesetzte Abbildungen)). Die Beschichtungen stellen sich als Si-O-C-Schicht mit an der Oberfläche verteilten, ehemaligen Ta-Partikeln dar.



**Abb. 4.57:** REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit 2WP:Ta- (oben) und 8WP:Ta- (unten) Beschichtungssystem nach der thermischen Behandlung bei 1000°C und 1200°C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s<sup>-1</sup>)

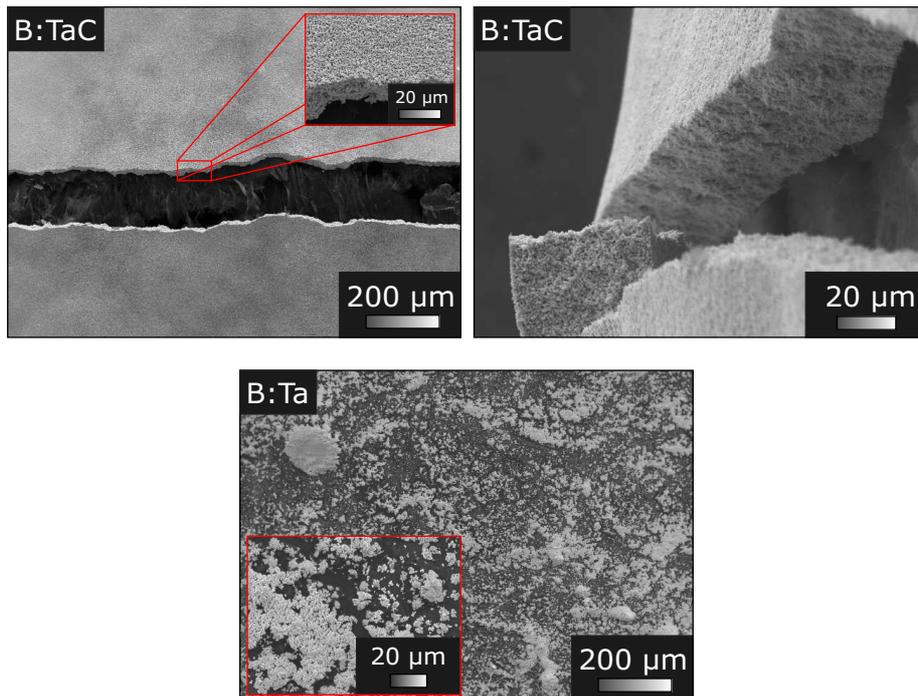
Die REM-Aufnahmen der mit dem 4WP-System beschichteten Substraten in Abbildung 4.58 zeigen hohe Porosität und Rissbildungen mit steigenden Temperaturen. Darüber hinaus sind große Poren in den Abbildungen von 4WP:TaC- und 4WP:TaTaC-Substraten zu beobachten, die durch Blasenbildungen beim Trocknungs- oder Vernetzungsvorgang gebildet wurden. Die Blasenbildung kann auch mit dem Einsatz des Tensids im Schlicker in Verbindung stehen, da die Tenside Luft von der Oberfläche des Schlickers aufnehmen und im Schlicker lösen können. Die aufgenommene Gasphase kann nach dem Beschichtungsvorgang als unerwünschte Blasen an die Oberfläche diffundieren. Darüber hinaus kann die beginnende thermische Zersetzung von PEO beim Vernetzungsvorgang zur Bildung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> [144] führen, was einen Hinweis auf die Ursachen der vermehrt auftretenden Porosität liefert



**Abb. 4.58:** REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit dem 4WP-Beschichtungssystem mit unterschiedlichen Füllstoffen nach thermischer Behandlung bei 1000°C und 1200°C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s<sup>-1</sup>)

Die mit dem organischen Schlicker beschichteten Proben führten zu den unterschiedlichen Beschichtungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgehalt (vgl. Abbildung 4.59). So zeigt der Schlicker mit einem höheren Lösungsmittelgehalt (B:Ta) die Bildung der Si-O-C-Beschichtungen mit an der Oberfläche verteilten ehemaligen Ta-Partikeln. Dies ist auf eine hohe Beweglichkeit der Füllerpartikeln im Schlicker während des Beschichtungsvorgangs und die schnelle Sedimentation zurückzuführen. Das Beschichtungssystem (B:TaC) mit geringem Lösungsmittelgehalt führte hingegen zu einer homogenen Beschichtung, die jedoch bereits nach der Pyrolyse bei 1000°C eine Rissbildung und ein Abblättern im Rissbereich aufwies.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Beschichtungen ergaben, dass zum



**Abb. 4.59:** REM-Aufnahmen beschichteter Graphitsubstrate mit dem nichtwässrigen Beschichtungssystem mit unterschiedlichen Füllstoffen nach thermischer Behandlung bei 1000 °C (Ziehgeschwindigkeit 2,5 mm s<sup>-1</sup>)

gegenwärtigen Zeitpunkt eine Verwendung als Schutzschicht noch nicht möglich ist und weiterer Forschungsbedarf besteht. Es scheint sinnvoll, das organische Schlickersystem weiterzuentwickeln. Dazu muss ein Schlicker entweder mit weiteren/anderen Additiven entwickelt werden, insbesondere, um der Sedimentation der Füllerpartikel entgegenzuwirken, oder es müssen Füllerpartikel im sub-Mikrometerbereich in Kombination mit einer hohen Viskosität des Schlickers eingesetzt werden. Zudem könnten Ta-Silizide oder andere Tantal-Verbindungen als Füllstoffe zum Einsatz kommen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte die Ermittlung der Reaktionswege, der Phasenbestandteile und der resultierenden Eigenschaften bei der Herstellung von Kompositkeramiken im System Si-O-C(-N)-Ta mittels füllergesteuerter Reaktionspyrolyse präkeramischer Polymere zum Inhalt. Auf diesen Erkenntnissen aufbauen wurde ein viskoses System zur Beschichtung planarer, hochtemperaturstabiler Substrate entwickelt.

Zunächst wurden zwei präkeramische Polymere vom Polysiloxantyp mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt (PMS und PMPS) und die partikulären Füllstoffe Tantal und Tantalcarbid ausgewählt. Die Untersuchungen der Phasenbildung während der thermischen Umsetzung erfolgten in Stickstoff als Reaktiv- oder in Argon als Inertgasatmosphäre.

Im ersten Schritt wurden thermodynamische Berechnungen der Phasenanteile als Funktion der Elementzusammensetzung und der Temperatur durchgeführt. Im zweiten Schritt folgten experimentelle Untersuchungen füllstoffbeladener Polysiloxanproben, deren Ausgangskomponenten im Überkopfmischer homogenisiert und bei 200 °C unter Druck thermisch vernetzt wurden. Die Pyrolysen wurden im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C über 4 Stunden in Argon oder in Stickstoff durchgeführt. Der Füllstoffanteil betrug bei allen Proben 40 Vol.-%, wobei entweder reines Tantal oder ein Gemisch mit gleichen Volumenanteilen beider Füllerarten eingesetzt wurde. Die Charakterisierung der Werkstoffe wurde mit den gängigen Verfahren der Festkörperanalytik (thermischer Analyse - TA, Röntgendiffraktometrie - XRD, Rasterelektronenmikroskopie - REM und Pyknometrie) durchgeführt. Als mechanische Größe wurde die Mikrohärtigkeit der Proben ermittelt.

Anhand der in den obigen Untersuchungen gefundenen Phasenzusammensetzungen und Härtewerte erfolgte die Auswahl der Polymer/Füller-Zusammensetzung für die Entwicklung des Beschichtungssystems, bei der zwei Prozessvarianten verfolgt wurden: ein System in wässriger Phase und ein System in organischer Phase als Suspensions- und/oder Lösungsmittel. Als Hochtemperatursubstrat wurde Graphit ausgewählt. Die Schichtherstellung erfolgte mittels eines kostengünstigen, technisch auch einsetzbaren Tauchbeschichtungsverfahrens. Von den beschichteten Substraten wurden die Schichtdicken ermittelt und mit dem Landau-Levich-Modell verglichen. Ausgewählte Proben wurden pyrolysiert und mittels REM und XRD charakterisiert.

Die dilatometrische Analyse der monolithischen Proben zeigte, dass die Umsetzung des reaktiven Ta-Füllers während der Pyrolyse zur (Teil-)Kompensation der im Verlauf der Polymerdegradation auftretenden Schwindung der Matrixphase

führen kann. Die Proben aus dem kohlenstoffarmen Polymer (PMS) mit Ta-Füller (40 Vol.-% Ta /60 Vol.-% PMS) zeigten die niedrigsten Schwindungswerte unter allen Proben, wobei Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre zu nahezu vollständiger Schwindungskompensation führte; es wurde Null-Schwindung erreicht. Die lineare Schwindung der anderen Proben, außer derjenigen, die aus dem kohlenstoffarmen Polymer (PMS) und dem inerten TaC-Füller (40 Vol.-% TaC /60 Vol.-% PMS) unter Argon pyrolysiert wurden, überstieg Schwindungswerte von 7 % nicht. Diese Probe zeigte im Unterschied zu den anderen mit TaC- gefüllten Proben eine mit massivem Massenverlust einhergehende, starke Schwindung ab etwa 1200°C. Die Ursache dieses Verhaltens ist noch nicht vollständig geklärt.

Durch Variation des verwendeten Polymers und der Pyrolysatmosphäre wurden Kompositkeramiken mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung erhalten. Die Pyrolyse des kohlenstoffarmen Polymers (PMS) mit Ta-Füller (40 Vol.-% Ta /60 Vol.-% PMS) unter Argon führte zur Bildung von Ta-Siliziden und -oxiden als Hauptphasen, während die Pyrolyse der gleichen Polymer/Füller-Mischungen unter Stickstoff zur Bildung von Ta-Nitridphasen führte. Neben den Ta-Nitriden konnten in diesen Proben unterschiedliche Mengen an Ta-Siliziden, -oxiden und -carbiden identifiziert werden. Die Pyrolyse der kohlenstoffreichen Probe (40 Vol.-% Ta /60 Vol.-% PMPS) führte unter Stickstoff und unter Argon erwartungsgemäß zur Bildung von Carbidphasen, die den größten Anteil der Phasen dieser Proben ausmachten. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen zu Phasenart und Phasenanteil in den polymerabgeleiteten Kompositkeramiken zeigten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der XRD-Analyse.

Die Gefüge der Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Mikrostruktur neben amorphen Bestandteilen aus einem Netzwerk der ehemaligen Füllerpartikel konturiert ist, wobei sich hinter diesen Gefügebestandteilen die verschiedenen, mittels XRD gefundenen Phasen verbergen und teilweise Kern-Schale-Strukturen ausbildeten. In einigen Fällen konnte bei Proben, die bei 1400°C pyrolysiert wurden, der Beginn eines Sinterprozesses beobachtet werden, der jedoch bei 1600°C nicht vollständig war.

Die Mikrohärteprüfungen zeigten für unter Stickstoff pyrolysierte, mit Ta gefüllte Proben aus dem kohlenstoffarmen Polymer (40 Vol.-% Ta /60 Vol.-% PMS) mit >10 GPa die größten Härtewerte. Aufgrund der variierenden Porosität und des variierenden Phasenbestands kann hieraus jedoch nicht auf die Festigkeit der Proben geschlossen werden. Für die Ermittlung der Festigkeit sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die röntgenographische Phasenanalysen der Proben zeigten, dass die Steuerung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta über die Auswahl der Füller und präkeramischen Polymere sowie über die Prozessparameter wie Temperatur und Pyrolyseatmosphäre erfolgen

kann. Mit diesen Erkenntnissen kann unter Variation der Zusammensetzung und der oben genannten Parameter eine Optimierung der Phasenzusammensetzung erfolgen. Offen bleibt in diesen Untersuchungen, wie sich Temperaturen oberhalb 1600 °C auf die Phasenzusammensetzung und die Mikrostruktur auswirken. Ziel weiterführender Untersuchungen sollte daher sein, den Temperaturbereich der pyrolytischen Umsetzung auf bis zu 2400 °C zu erweitern, die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Zähigkeit) zu ermitteln und Beziehungen zu Phasenanteil und Mikrostruktur herzustellen.

Die Untersuchungen zu Beschichtungen von Graphitsubstraten haben gezeigt, dass es mithilfe des Tauchbeschichtungsverfahrens prinzipiell möglich ist, keramische Schichten im System Si-O-C(-N)-Ta herzustellen. Dazu wurden wasserbasierte und organische Beschichtungssysteme entwickelt. Im Verlauf der Arbeiten wurde festgestellt, dass die Sedimentation der Füllstoffe aufgrund ihrer äußerst hohen Dichte ( $> 16 \text{ g cm}^{-3}$ ) eines der Hauptprobleme darstellt. Am Beispiel eines wässrigen Schlickers wurde untersucht, wie sich die Schlickereigenschaften auf die Beschichtung hinsichtlich Dicke und Morphologie auswirken. REM-Untersuchungen zeigten, dass wässrige Systeme zur Blasenbildung an der Oberfläche der Schichten neigen, was zur Ausbildung poröser und rissiger Schichten führte. Damit können wässrige Si-O-C(-N)-Ta-Beschichtungssysteme gegenwärtig noch nicht zur Herstellung intakter Schichten verwendet werden. Hier ist weiterer Entwicklungsaufwand notwendig, um dichte Schichten zu erzeugen.

Die Untersuchungen der organischen Systeme ergaben, dass die Verringerung des Gehalts an Lösungsmittel im Schlicker zur Bildung homogener Schichten mit wenigen Rissen führte. Damit stellt die Weiterentwicklung des organischen Beschichtungssystems eine vielversprechende Alternative zum wässrigen Beschichtungssystem dar. In beiden Systemen bleibt die Sedimentation der hoch dichten Füllstoffe jedoch kritisch. Abhilfe könnte hierbei die Verwendung von Ta- bzw. TaC-Nanopartikeln schaffen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Reaktionswege der Phasenbildung und die Phasenanteile im System Si-C-O-Ta in Gegenwart von Stickstoff und Argon bis zu einer Temperatur von 1600 °C weitgehend identifiziert wurden. Dabei wirken sich die Art des Füllstoffs, der Kohlenstoffgehalt, die Pyrolyseatmosphäre und die Pyrolysetemperatur signifikant auf die sich bildenden Phasen aus. Viskose Systeme mit den oben genannten Komponenten können zur Herstellung von Si-C-O-Ta-Schichten genutzt werden. Offen bleibt, wie sich Pyrolysetemperaturen von bis zu 2400 °C auf Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur und damit auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositkeramiken auswirken. Mit der Ausdehnung der Untersuchungen auf diesen Temperaturbereich sowie der anwendungsnahen Testung von Si-C-O-Ta-Schichten kann an die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit angeknüpft werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. D. Tietz. *Technische Keramik: Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung*. VDI-Verl, Düsseldorf, 1994. 8
- [2] W. Kollenberg. *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Vulkan-Verl, Essen, 2 edition, 2009. 8
- [3] C. B. Carter and M. G. Norton. *Ceramic materials: Science and engineering*. Springer, New York, 2007. 8, 36
- [4] K. J. Wynne and R. W. Rice. Ceramics Via Polymer Pyrolysis. *Annual Review of Materials Science*, 14(1):297–334, 1984. 8
- [5] D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, and C. A. Sobon. Preceramic Polymers as Reagents in the Preparation of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10):2687–2689, 1991. 8
- [6] J. Bill and F. Aldinger. Precursor-derived Covalent Ceramics. *Advanced Materials*, 7(9):775–787, 1995. 8, 20
- [7] Paolo Colombo. *Polymer derived ceramics: From nano-structure to applications*. A DEStech Publications book. DEStech Publications, Lancaster and Pa, 2010. 8, 20
- [8] D. Seyferth and G. H. Wiseman. High-Yield Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(7):C–132–C–133, 1984. 9
- [9] M. Mirabelli, A. Lynch, and L. Sneddon. Molecular and polymeric precursors to boron-based ceramics. *Solid State Ionics*, 32-33:655–660, 1989. 9
- [10] M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Brück. Ceramics from organometallic polymers. *Advanced Materials*, 2(9):398–404, 1990. 9
- [11] Edwin Kroke, Ya-Li Li, christoph Konetschny, Emmanuel Lecomte, Claudia Fasel, and Ralf Riedel. Silazane derived ceramics and related materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 26(4-6):97–199, 2000. 9
- [12] J. Bill, T. W. Kamphowe, A. Müller, T. Wichmann, A. Zern, A. Jalowieki, J. Mayer, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, and F. Aldinger. Precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization. *Applied Organometallic Chemistry*, 15(10):777–793, 2001. 9

- [13] R.M Rocha, P. Greil, J. C. Bressiani, and A.H.A Bressiani. Development and Characterization of Si-Al-O-N-C Ceramic Composites Obtained from Polysiloxane-Filler Mixtures. *Materials Science Forum*, 416-418:505–511, 2003. [9](#)
- [14] A. Müller. Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(12):3409–3417, 2004. [9](#)
- [15] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, page no, 2010. [9](#), [20](#), [22](#)
- [16] J. Jamet, J. R. Spann, R. W. Rice, D. Lewis, and W. S. Coblenz. Ceramic-Fiber Composite Processing via Polymer-Filler Matrices. In William Smothers, editor, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 677–694. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken and NJ and USA, 1984. [9](#)
- [17] P. Greil. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(4):835–848, 1995. [9](#), [21](#), [69](#), [90](#), [91](#)
- [18] M. Seibold. *Füllergesteuerte Reaktionspyrolyse polymerer Precursoren - ein neues Verfahren zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe*. PhD thesis, 1993. [9](#), [90](#)
- [19] G. V. Samsonov and I. M. Vinitskiy. *Tugoplavkie soedinenija*. 1976. [10](#), [24](#), [25](#), [28](#), [29](#), [48](#)
- [20] W. Noll. *Chemie und Technologie der Silicone*. Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr, 1960. [11](#), [12](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#), [17](#)
- [21] H.J Emeleus and A.G Sharpe. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry v. 6*. Elsevier Science & Technology, 1964. [11](#), [12](#)
- [22] R. Schliebs and J. Ackermann. Chemie und Technologie der Silicone I. *Chemie in unserer Zeit*, 21(4):121–127, 1987. [11](#), [13](#)
- [23] K.M Lewis, C.L O’Young, A.T Mereigh, S. R. Cromer, R. N. Eng, and J. S. Ritscher. Direct Reactions of Silicon with Nanosized Copper and Copper Compounds as Catalyst Precursors. In *Silicon for the chemical industry VI*, pages 243–265. Trondheim and Norway, 2002. [12](#)
- [24] W. Noll. Zur Chemie und Technologie der Silicone. *Angewandte Chemie*, 66(2):41–55, 1954. [12](#), [14](#)

- [25] J. Ackermann and V. Damrath. Chemie und Technologie der Silicone II. Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren. *Chemie in unserer Zeit*, 23(3):86–99, 1989. [13](#), [14](#), [15](#), [16](#)
- [26] R. Benedix. *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*, 2008. [13](#)
- [27] S. Pawlenko. *Organosilicon chemistry*. de Gruyter, Berlin, 1986. [13](#)
- [28] R. O. Sauer. Derivatives of the Methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its Simple Ethers. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10):1707–1710, 1944. [13](#)
- [29] W. Patnode and D. F. Wilcock. Methylpolysiloxanes. *Journal of the American Chemical Society*, 68(3):358–363, 1946. [13](#)
- [30] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki. Silsesquioxanes. *Chemical Reviews*, 95(5):1409–1430, 1995. [14](#), [15](#)
- [31] J. Lambrecht, H. P. Wolf, and E. Gerlach. Chemische Eigenschaften von Siliconelastomeren, 1993. [15](#)
- [32] B. W. Wright, P. A. Peaden, M. L. Lee, and T. J. Stark. Free radical cross-linking in the preparation of non-extractable stationary phases for capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 248(1):17–34, 1982. [16](#), [17](#)
- [33] M. L. Dunham, D. L. Bailey, and R. Y. Mixer. New Curing System for Silicone Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(9):1373–1376, 1957. [16](#)
- [34] B. Marciniec. *Advances In Silicon Science*, volume 1. Springer Netherlands, Dordrecht, 2009. [17](#)
- [35] D. Wrobel. Struktur und Eigenschaften von heißvulkanisierenden Siliconkautschuken. In *Silicone*. Vulkan-Verl, Essen, 1989. [18](#)
- [36] C. W. Lewis. The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes. *Journal of Polymer Science*, 33(126):153–159, 1958. [19](#)
- [37] C. W. Lewis. The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes. II. *Journal of Polymer Science*, 37(132):425–429, 1959. [19](#)
- [38] T. H. Thomas and T. C. Kendrick. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(3):537–549, 1969. [19](#)

- [39] T. H. Thomas and T. C. Kendrick. Thermal analysis of polysiloxanes. II. Thermal vacuum degradation of polysiloxanes with different substituents on silicon and in the main siloxane chain. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8(10):1823–1830, 1970. [19](#)
- [40] G. Camino, S.M Lomakin, and M. Laguard. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer*, 43(7):2011–2015, 2002. [19](#)
- [41] K. A. Andrianov, A. G. Kolchina, N. V. Varlamova, V. N. Talanov, and S. E. Yakushkina. Thermal oxidative degradation of linear polydimethylsiloxanes and polydimethylelementosiloxanes. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 17(2):349–353, 1968. [19](#)
- [42] D. Li and S.-T. Hwang. Pyrolysis kinetics of highly crosslinked polymethylsiloxane by TGA. *Journal of Applied Polymer Science*, 44(11):1979–1987, 1992. [19](#)
- [43] S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, and J. Hayashi. SiC sintered bodies with three-dimensional polycarbosilane as binder. *Nature*, 264(5583):238–239, 1976. [20](#)
- [44] S. Yajima, J. Hayashi, and K. Okamura. Pyrolysis of a polyborodiphenylsiloxane. *Nature*, 266(5602):521–522, 1977. [21](#)
- [45] P. Greil and M. Seibold. Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. *Journal of Materials Science*, 27(4):1053–1060, 1992. [21](#)
- [46] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, and P. Greil. Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(1):207–213, 1993. [21](#), [58](#), [91](#)
- [47] P. Greil. Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(13):1905–1914, 1998. [21](#)
- [48] P. Greil. Near net shape manufacturing of ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 61(1):64–68, 1999. [21](#)
- [49] F.-W. Bach, A. Laarmann, K. Möhwald, and T. Wenz. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim and FRG, 2004. [22](#)
- [50] M. Harris, T. Chaudhary, L. Drzal, and R.M Laine. Silicon oxycarbide coatings on graphite fibers: chemistry, processing, and oxidation resistance. *Materials Science and Engineering: A*, 195:223–236, 1995. [22](#)

- [51] T.M Chaudhry, H. Ho, L.T Drzal, M. Harris, and R.M Laine. Silicon oxycarbide coatings on graphite fibers II. Adhesion, processing, and interfacial properties. *Materials Science and Engineering: A*, 195:237–249, 1995. [22](#)
- [52] F. Aldinger, M. Weinmann, and J. Bill. Precursor-derived Si-B-C-N ceramics. *Pure and Applied Chemistry*, 70(2):439–448, 1998. [22](#)
- [53] J. Bill and D. Heimann. Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(10):1115–1120, 1996. [22](#)
- [54] M. R. Mucalo, N. B. Milestone, I. C. Vickridge, and M. V. Swain. Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors: Part I SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O coatings on alumina substrates. *Journal of Materials Science*, 29(17):4487–4499, 1994. [22](#)
- [55] M. R. Mucalo and N. B. Milestone. Preparation of ceramic coatings from pre-ceramic precursors: Part II SiC on metal substrates. *Journal of Materials Science*, 29(22):5934–5946, 1994. [22](#)
- [56] R. J. Ciora, B. Fayyaz, P. K.T Liu, V. Suwanmethanon, R. Mallada, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis. Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23):4957–4965, 2004. [22](#)
- [57] H. Kita, K. Osumi, Y.-P. Zeng, and K. Yoshida. Formation of Polymer-Derived Ceramic Film on Rough-Ground Silicon Nitride Surface. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 113(1317):383–385, 2005. [22](#)
- [58] S. R. Shah and R. Raj. Multilayer Design and Evaluation of a High Temperature Environmental Barrier Coating for Si-Based Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(2):516–522, 2007. [22](#)
- [59] J. D. Torrey and R. K. Bordia. Mechanical properties of polymer-derived ceramic composite coatings on steel. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1):253–257, 2008. [22](#)
- [60] M. Günthner, A. Schütz, U. Glatzel, K. Wang, R. K. Bordia, O. Greißl, W. Krenkel, and G. Motz. High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15):3003–3010, 2011. [22](#), [23](#)
- [61] J. D. Torrey and R. K. Bordia. Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1):41–45, 2008. [22](#)

- [62] M. Günthner, K. Wang, R. K. Bordia, and G. Motz. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011. 23
- [63] K. Wang, M. Günthner, G. Motz, and R. K. Bordia. High performance environmental barrier coatings, Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15):3011–3020, 2011. 23
- [64] E. Stern, M. Heyder, and F. Scheffler. Micropatterned Ceramic Surfaces by Coating with Filled Pre-ceramic Polymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10):2438–2442, 2009. 23
- [65] M. Kappa, A. Kebianyor, and M. Scheffler. A two-component pre-ceramic polymer system for structured coatings on metals. *Thin Solid Films*, 519(1):301–305, 2010. 23
- [66] M. Woiton, M. Heyder, A. Laskowsky, E. Stern, M. Scheffler, and C. J. Brabec. Self-assembled microstructured polymeric and ceramic surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9):1803–1810, 2011. 23
- [67] F. Fairbrother. *Chimija niobija i tantalata*. Izd. Chimija, Moskva, 1972. 23, 25, 26, 27, 28
- [68] J. R. Davis. *Metals handbook*. ASM International, Materials Park and Ohio, 2 edition, 1998. 23
- [69] E. N. Marmer. *Vysokotemperaturnye materialy*. Izd. Metallurgija, Moskva, 1967. 23, 24
- [70] G. V. Samsonov. *Handbook of the physicochemical properties of the elements*. Oldbourne, London, 1968. 23
- [71] G. V. Samsonov. *Tantal i niobij*. Gos. naučno-techn. izdat. lit. po écernoj i cvetnoj met, Moskva, 1959. 23, 28, 93
- [72] T. J. Kosolapova. *Karbidy*. Izd. Metallurgija, Moskva, 1968. 24, 25, 29, 79
- [73] A. G. Alekseev and T. J. Kosolapova. *Svojstva, polučenie i primenenie tugoplavkich soedinenij: Spravočnik*. Metallurgija, Moskva, 1986. 24, 25
- [74] F. Cardarelli. *Materials handbook: A concise desktop reference*. Springer, London, 2 edition, 2008. 25, 26, 29
- [75] H. O. Pierson. *Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications*. Noyes Publ, Westwood and NJ, 1996. 25

- [76] H. Tullhoff. Carbides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim and Germany, 2000. 25
- [77] N. Schönberg, G. Heimbürger, E. J. Matikkala, and N. A. Sörensen. Ternary Metallic Phases in the Ta-C-N, Ta-C-O, and Ta-N-O Systems. *Acta Chemica Scandinavica*, 8:620–623, 1954. 25
- [78] J. Niebuhr. Die niederen oxide des tantals. *Journal of the Less Common Metals*, 10(5):312–322, 1966. 25
- [79] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi, and M. Venkatraman. The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*, 17(1):63–77, 1996. 25
- [80] H. Jehn and E. Olzi. High temperature solid-solubility limit and phase studies in the system tantalum-oxygen. *Journal of the Less Common Metals*, 27(3):297–309, 1972. 26
- [81] S. Lagergren, A. Magnéli, A. E. Nielsen, J. Plíva, J. S. Sörensen, and N. A. Sörensen. On the Tantalum - Oxygen System. *Acta Chemica Scandinavica*, 6:444–446, 1952. 25
- [82] G. V. Samsonov. *The Oxide handbook*. IFI data base library. IFI/Plenum, New York, 2d edition, 1982. 26
- [83] O. Hönigschmid. Über das Molybdänsilicid  $\text{MoSi}_2$ , das Wolframsilicid  $\text{WSi}_2$  und das Tantalsilicid  $\text{TaSi}_2$ . *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 28(8):1017–1028, 1907. 26
- [84] L. E.O Brewer, A.W Searcy, D.H Templeton, and C. H. Dauben. High-Melting Silicides. *Journal of the American Ceramic Society*, 33(10):291–294, 1950. 26
- [85] H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer, and F. Benesovsky. Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal-Silizium. *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 84(1):1–12, 1953. 27
- [86] L. Brewer and O. Krikorian. Reactions of Refractory Silicides with Carbon and Nitrogen. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(1):38, 1956. 27
- [87] E. Parthé, B. Lux, and H. Nowotny. Der Aufbau der Silizide  $\text{M}_5\text{Si}_3$ . *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 86(5):859–867, 1955. 27
- [88] M. E. Schlesinger. The Si-Ta (silicon-tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*, 15(1):90–95, 1994. 27
- [89] E. K. Storms. Special Report to the Phase Equilibria Program, 1989. 28

- [90] G. Brauer and K. H. Zapp. Die Nitride des Tantals. *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*, 277(3-4):129–139, 1954. 28
- [91] R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier, and J. Gatterer. Über das kubische tantalmononitrid mit B 1-Struktur. *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 102(2):483–485, 1971. 28
- [92] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, and R. Kieffer. Das kubische Tantalmononitrid (B 1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen übergangsmetallnitriden und-carbiden. *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 106(5):1137–1147, 1975. 28
- [93] V. F. Petrunin, N. I. Sorokin, I. P. Borovinskaya, and A. N. Pityulin. Stability of cubic tantalum nitrides during heat treatment. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 19(3):191–192, 1980. 28
- [94] G. Brauer and J. R. Weidlein. Synthesis and Properties of Red Tantalum Nitride  $Ta_3N_5$ . *Angewandte Chemie International Edition in English*, 4(3):241–242, 1965. 28
- [95] G. Brauer, J. Weidlein, and J. Strähle. Über das Tantalnitrid  $Ta_3N_5$  und das Tantaloxidnitrid TaON. *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*, 348(5-6):298–308, 1966. 28
- [96] N. Terao. Structure of Tantalum Nitrides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(2):248–259, 1971. 28, 29
- [97] J. Strähle. Die Kristallstruktur des Tantal(V)-nitrids  $Ta_3N_5$ . *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*, 402(1):47–57, 1973. 28
- [98] A. Vendl. Die Herstellung von  $Ta_5N_6$  aus Tantalpulver durch Drucknitridierung mit Stickstoff. *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 109(4):1009–1012, 1978. 28
- [99] G. V. Samsonov, V. G. Grebenkina, and L. A. Dvorina. Certain electrophysical properties of disilicides of transition metals in periodic groups V and VI. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 8(4):292–295, 1969. 29
- [100] A. Roine. HSC Chemistry 7.16, 2011. 30
- [101] Wacker-Chemie GmbH. Siliconharz MK, Firmenbroschüre, 2001. 30, 40, 47, 52
- [102] Wacker-Chemie GmbH. Wacker Silicon-Imprägnierharz H62, Firmenbroschüre, 1997. 31, 40, 47, 52

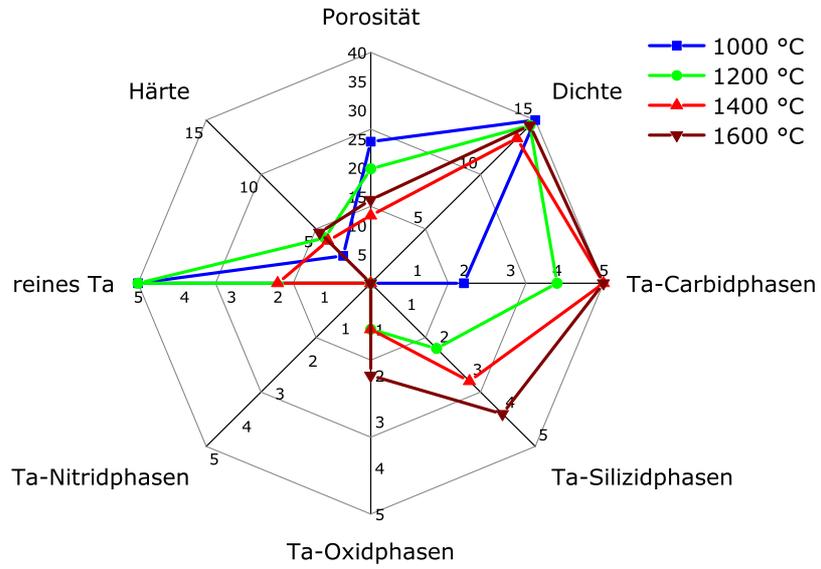
- [103] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 53019. Viskosimetrie-Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern, 2008. 35
- [104] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, München, 1998. 36
- [105] M. E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, volume 1 of *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004. 36
- [106] R. F. Egerton. *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, New York and NY, 3 edition, 2008. 37
- [107] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2 edition, 2009. 38
- [108] ICDD. *PDF-2 Database, Release 2004*. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2004. 38
- [109] F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7(6):526–531, 1974. 39, 101
- [110] F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7(6):519–525, 1974. 39, 101
- [111] F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1):17–19, 1975. 39, 101
- [112] H. Blumenauer. *Werkstoffprüfung: Mit 93 Tabellen*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 6 edition, 1994. 39
- [113] T. Erny. *Herstellung, Aufbau und Eigenschaften polymer abgeleiteter Verbundkeramik des Ausgangssystems MeSi<sub>2</sub>/Polysiloxan*. PhD thesis, 1996. 54, 55, 68, 90
- [114] M. Scheffler, T. Gambaryan-Roisman, T. Takahashi, J. Kaschta, H. Muenstedt, P. Buhler, and P. Greil. Pyrolytic decomposition of preceramic organo polysiloxanes. *Ceramic Transactions*, (115), 2000. 54, 67, 90
- [115] C. Schuh. *Oxidationsstabile, elektronisch leitende Verbundwerkstoffe durch Pyrolyse mit Chrom gefüllter Polysiloxane*. PhD thesis, 1996. 56, 68

- [116] D. Suttor, T. Erny, P. Greil, H. Goedecke, and T. Haug. Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites with a Polysiloxane/Boron-Derived Matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(7):1831–1840, 1997. 56, 92
- [117] F. L. Riley. Silicon Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2):245–265, 2000. 71
- [118] H. Nowotny, B. Lux, and H. Kudielka. Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. *Monatshefte für Chemie (Monatshefte für Chemie)*, 87(3):447–470, 1956. 81
- [119] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, and C. M. Schwartz. *Determination of Interstitial Solid-solubility Limit in Tantalum and Identification of the Precipitate Phases*. Battelle Memorial Institute, 1960. 91, 94
- [120] G. M. Renlund, S. Prochazka, and R. H. Doremus. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. *Journal of Materials Research*, 6(12):2723–2734, 1991. 91
- [121] G. M. Renlund, S. Prochazka, and R. H. Doremus. Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry. *Journal of Materials Research*, 6(12):2716–2722, 1991. 91
- [122] F. I. Hurwitz, P. Heimann, S. C. Farmer, and D. M. Hembree. Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides. *Journal of Materials Science*, 28(24):6622–6630, 1993. 91
- [123] F. I. Hurwitz, S. C. Farmer, F. M. Terepka, and T. A. Leonhardt. Silsesquioxane-derived ceramic fibres. *Journal of Materials Science*, 26(5):1247–1252, 1991. 91
- [124] K. Hrastnik. *Mechanische Eigenschaften von Pyrolyse-Keramiken auf Polysiloxan-Basis*. PhD thesis, 2000. 92
- [125] R. Riedel. *Nicht-oxidische Keramiken aus anorganischen Vorstufen: Univ., Habil.-Schr.–Stuttgart, 1992*, volume 12 of *Materialkundlich-technische Reihe*. Borntraeger, Berlin, 1993. 92
- [126] O. Dernovsek, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, W. Acchar, and P. Greil. Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures. *Journal of Materials Science*, 35(9):2201–2207, 2000. 93
- [127] W. M. Armstrong, A. C. D. Chaklader, and M. L. A. Cleene. Interface Reactions Between Metals and Ceramics: Refractory Metals-Fused SiO<sub>2</sub> System. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(9):407–412, 1962. 93, 94

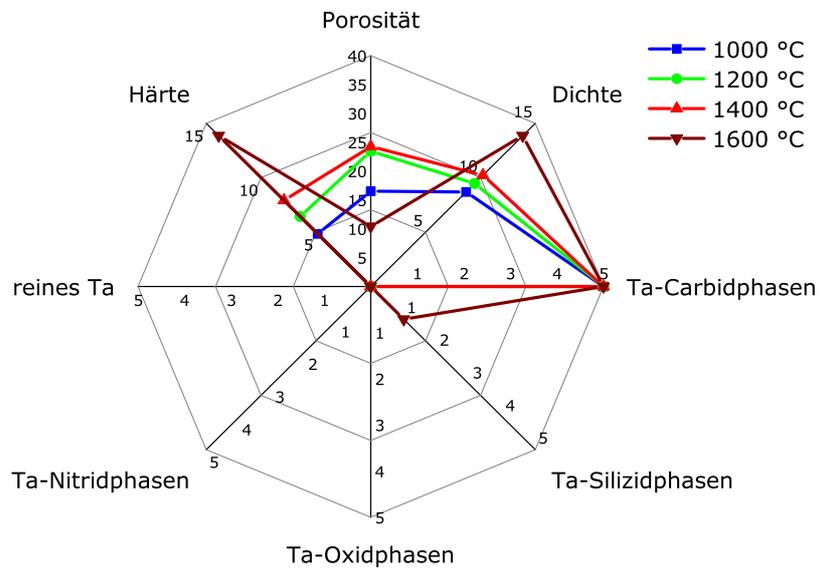
- [128] J.-R. Chen. Investigations on solid state reactions between tantalum thin films and oxidized silicon crystals. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1(2):570, 1983. 93, 94
- [129] K. M. Geib, C. Wilson, R. G. Long, and C. W. Wilmsen. Reaction between SiC and W, Mo, and Ta at elevated temperatures. *Journal of Applied Physics*, 68(6):2796, 1990. 93, 96
- [130] I. W. Donald. Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. *Journal of Materials Science*, 28(11):2841–2886, 1993. 93
- [131] J. C. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster. Phase formation and diffusion path of SiC/Ta/SiC joint. *Journal of Materials Science Letters*, 16(13):1116–1117, 1997. 93, 96
- [132] G. Hörz and K. Lindenmaier. Kinetik der Kohlenstoffaufnahme von Niob  
Kinetik der Kohlenstoffaufnahme von Niob aus Acetylen oder Methan, II. Aufkohlung in Methan. *Z. Metallkde.*, 63(2):103, 1972. 94
- [133] M. Zier. Interface formation and reactions at Ta-Si and Ta-SiO<sub>2</sub> interfaces studied by XPS and ARXPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137-140:229–233, 2004. 94
- [134] N. Schönberg, W. G. Overend, A. Munthe-Kaas, and N. A. Sørensen. An X-Ray Investigation of the Tantalum-Oxygen System. *Acta Chemica Scandinavica*, 8:240–245, 1954. 94
- [135] L.E Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Elsevier Science & Technology, 1971. 94
- [136] H. J. Grabke and G. Horz. Kinetics and Mechanisms of Gas-Metal Interactions. *Annual Review of Materials Science*, 7(1):155–178, 1977. 99
- [137] H. Wada and L. Wang. Effect of gas phase on SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formations from SiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 27(6):1528–1536, 1992. 99
- [138] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen*. Springer, Berlin, 2002. 107
- [139] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 55660-2. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels, 2011. 107
- [140] Landau L. and Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica (USSR)*, (17):42–54, 1942. 109

- 
- [141] M. Schmid and Levy G. Finishing und Coating von SLS-Teilen für Additive Manufacturing (AM). *RTejournal - Forum für Rapid Technologie*, 7(1), 2010. [109](#)
- [142] R. K. Bordia. Nanoscale Reinforced, Polymer Derived Ceramic Matrix Coatings. Final Scientific/Technical Report August 1, 2005-July 31, 2009., 2010. [109](#)
- [143] G. Fehringer. *Herstellung von Schichten aus Nanopartikeln über das Dip-Coating-Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und über Elektroschmelzsprühen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007. [109](#)
- [144] A. Choukourov, A. Grinevich, O. Polonskyi, J. Hanus, J. Kousal, D. Slavinska, and H. Biederman. Vacuum Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide). *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(10):2984–2989, 2009. [112](#)

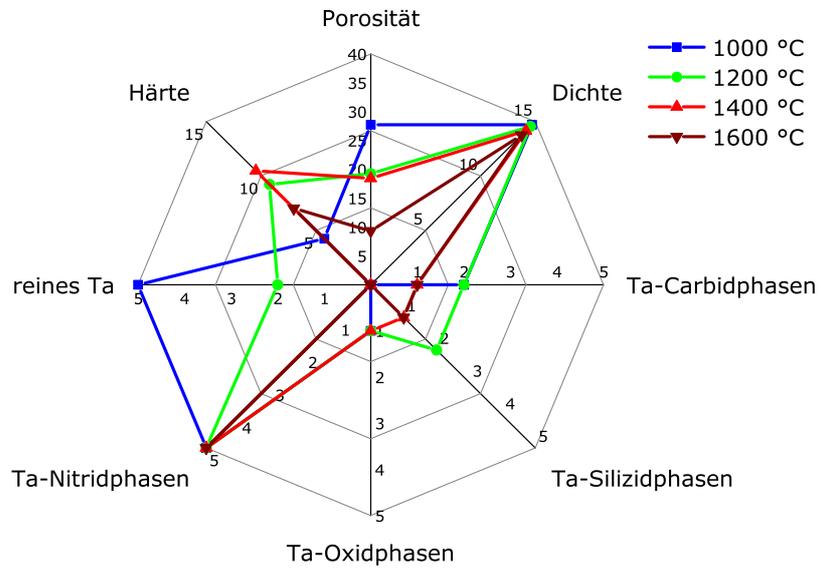
# Anhang



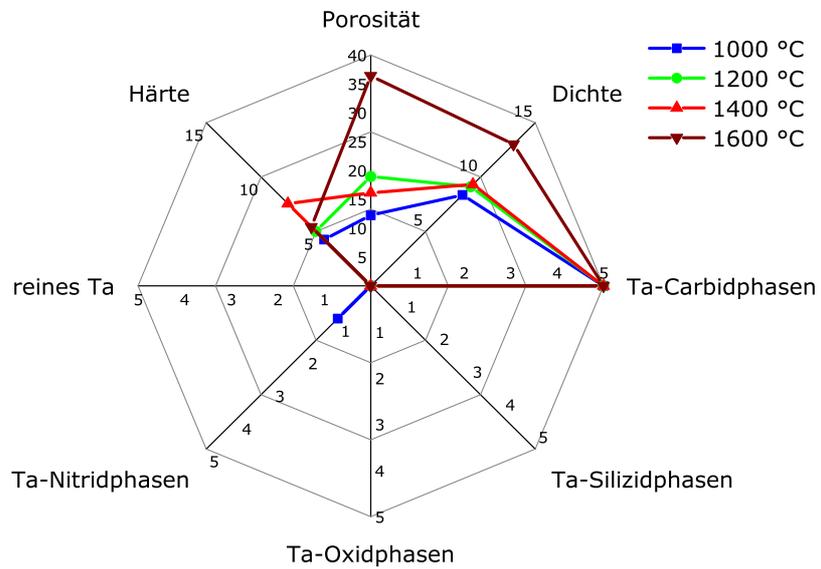
**Abb. 1:** Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



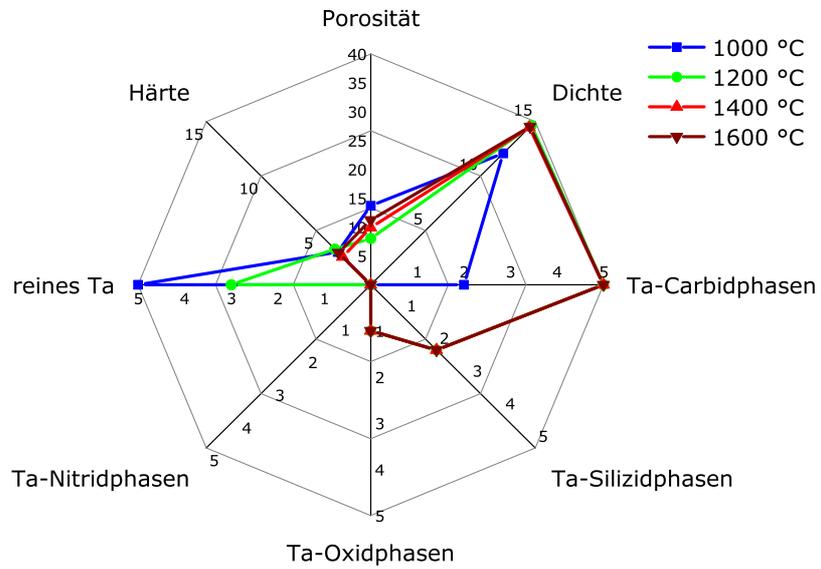
**Abb. 2:** Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



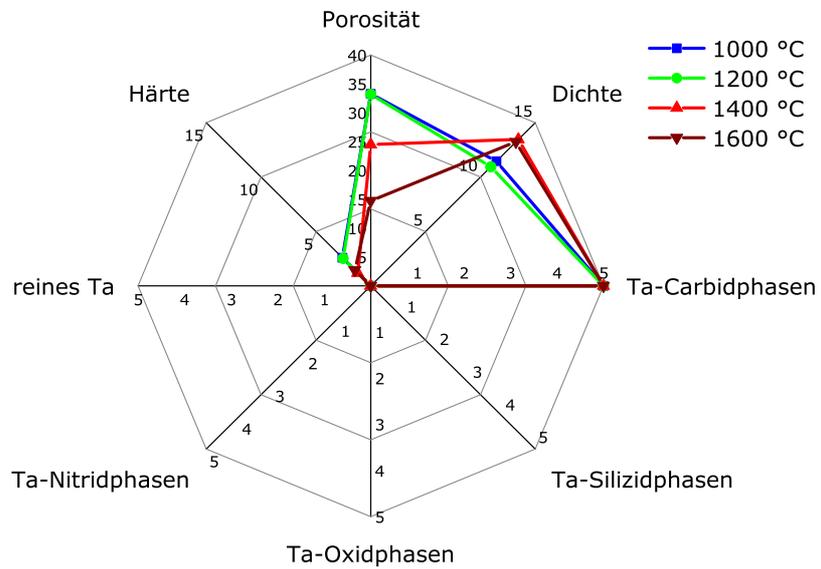
**Abb. 3:** Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



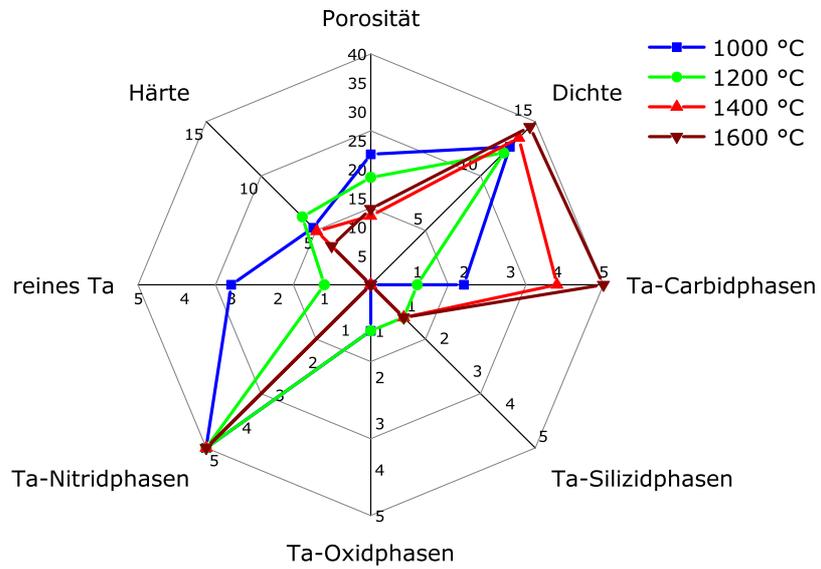
**Abb. 4:** Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



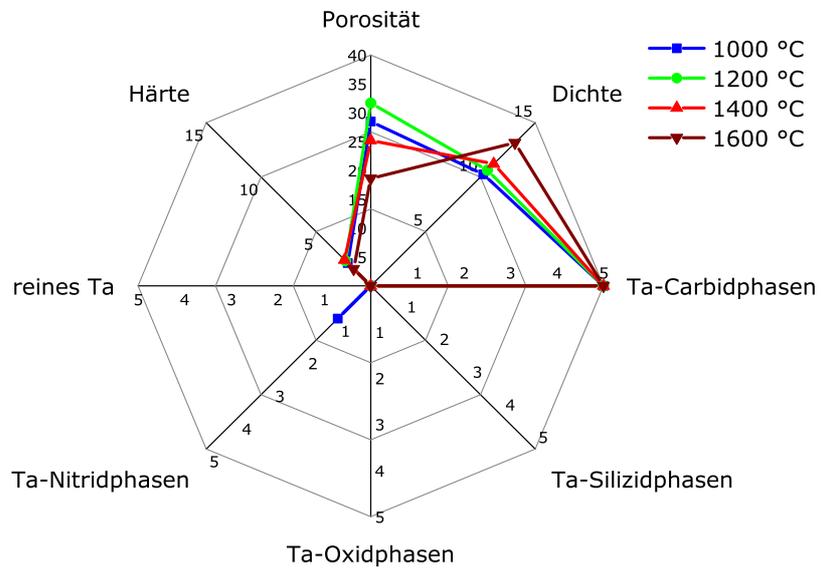
**Abb. 5:** Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



**Abb. 6:** Eigenschaften der unter Argon pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



**Abb. 7:** Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% Ta Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung



**Abb. 8:** Eigenschaften der unter Stickstoff pyrolysierten PMPS/40 Vol.-% TaC Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung