Herstellung und Charakterisierung von hochtemperaturbeständigen Fasern aus Yttrium-Aluminium-Granat

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Stephanie Pfeifer

(geb. Zinn)

aus Alsfeld

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. Joachim Bill

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2014

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf

Institut für Textilchemie und Chemiefasern

2014

Meinen Liebsten

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Überlassung des interessanten Themas und der damit verbundenen Möglichkeit, diese Doktorarbeit am ITCF Denkendorf durchführen zu können, bedanken. Weiterhin danke ich ihm und meinem Gruppenleiter Herrn Dr. Bernd Clauß für ihr großes wissenschaftliches Interesse sowie für die wertvollen Anregungen.

Ich danke meinen Mitdoktoranden, im Besonderen Hannah Winter, Maria Speiser, Johanna Spörl, Sarah Deh, Lisa Steudle und Dr. Alexander Müller für die gemeinsame Zeit und die moralische Unterstützung.

Herrn Ulrich Hageroth und Frau Sabine Henzler möchte ich für die Anfertigung der zahlreichen licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie für die EDX-Analysen danken.

Danke an Markus Bischoff für die Durchführung der pulverdiffraktometrischen Messungen.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meinem Mann Johannes, die mir stets zur Seite standen und Vertrauen und Zuversicht entgegenbrachten. Ich danke Johannes für seine Liebe und Unterstützung, die mich bis zum Ende dieser Doktorarbeit getragen haben und mir immer wieder neuen Mut und Kraft gaben.

„Habe Mut, dich deines eigenen Verstandes zu bedienen."
Immanuel Kant

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser in der Zeit von Dezember 2010 bis April 2014 am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart.

Die praktische Ausführung dieser Arbeit erfolgte am Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf.

Abkürzungsverzeichnis

DSC/TG	Differential Scanning Calorimetry/ Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
MS	Massenspektrometrie
r. F.	Relative Luftfeuchtigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
YAM	Monoklines Yttriumaluminiumoxid
YAP	Yttrium-Aluminium-Perowskit
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Inhaltsverzeichnis

1 Abstract 1

2 Einleitung und Zielstellung 5

3 Allgemeiner Teil 9

3.1 Verbindungen des Systems Y_2O_3/Al_2O_3 9

3.1.1 Yttrium-Aluminium-Perowskit 11

3.1.2 Monoklines Yttriumaluminiumoxid 12

3.1.3 Yttrium-Aluminium-Granat 12

3.2 Keramikfasern 14

3.2.1 Herstellungsverfahren 15

3.2.2 Struktur und Eigenschaften 19

3.2.3 YAG-Keramikfasern 24

3.3 Keramikfasern als Werkstoff 26

3.3.1 Anwendungsgebiete 27

3.3.2 Anforderungen 29

3.4 Strukturelle Eigenschaften der Spinnsysteme 31

3.5 Rheologie 33

3.5.1 Belastung und resultierende Deformation 33

3.5.2 Linear-viskoelastisches Verhalten 36

3.6 Sintern und Sinteradditive 39

3.7 Phasenanalyse über Röntgenpulverdiffraktometrie 44

4 Experimenteller Teil 51

4.1 Auswahl von keramikbildenden und keramischen Präkursoren und Additiven 52

4.2 Synthese der molekalurdispersen Spinnsysteme 54

4.3 Faserherstellung 56

4.3.1 Manuelle Faserherstellung 56

4.3.2 Trockenspinnprozess 57

4.4 Pyrolyse und Sintern 57

4.5 Charakterisierungsmethoden 58

4.5.1 Rheologie 58

4.5.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen 59

4.5.3 Kalorimetrische/ Thermogravimetrische Analytik in Kombination mit Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie 59

4.5.4 Röntgenbeugung 60

4.5.5 Infrarotspektroskopie 60

4.5.6 Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie 60

4.5.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie 61

5 Ergebnisse und Diskussionen 63

5.1 Prinzipien der Faserherstellung 63

5.1.1 Präkursoren und Additive 64

5.1.1.1 Aluminiumhydroxychlorid, $Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O$, als Aluminiumoxid-Präkursor 64

5.1.1.2 YX_3-Salze als Yttriumoxid-Präkursoren 65

5.1.1.3 Y_2O_3-Sol als Yttriumoxid-Präkursor 66

5.1.1.4 Polymere Spinnadditive 67

5.1.2 Die Herstellung der Spinnsysteme nach dem Lösungsprozess 67

5.1.3 Strukturelle Eigenschaften und Stabilitäten der Spinnsysteme 69

5.1.3.1 YAG1-YAG3/PVP/H_2O und YAG2/PEO/H_2O/EtOH Spinnsysteme 70

5.1.3.2 Stabilisierte YAG1/PVP/H_2O Spinnsysteme 75

5.1.3.3 Modifizierte Spinnsysteme zur Optimierung der Mikrostruktur 82

5.2 Faserherstellung im Labormaßstab 85

5.3 Faserherstellung über den Trockenspinnprozess 89

5.4 Der Brennprozess 95

5.4.1 Thermische Umsetzung 98

5.4.1.1 Kalorimetrische/ Thermogravimetrische Analytik gekoppelt mit Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie 99

5.4.1.2 Zusammensetzung und Phasenbildung 106

5.4.1.3 Strukturbildung – Intermediäre und finale Faserstrukturen 118

5.4.2 Optimierung der Mikrostruktur über Variablen der thermischen Umsetzung 127

5.4.3 Optimierung der Mikrostruktur über die Zugabe von Sinteradditiven 137

5.4.3.1 LiF als Sinteradditiv 139

5.4.3.2 SiO_2 als Sinteradditiv 151

6 Zusammenfassung 165

1 Abstract

The demand for innovative and high performance ceramic materials has rapidly increased in the past decades. Advanced high performance ceramics are applied in several technical areas as electric und thermal insulation material, catalyst support and filters. Particularly increasing resource shortages led to growing requirements regarding specific weight, high temperature resistance and E-modulus of materials in aerospace, power engineering and automotive industries. Since monolithic ceramics have an intrinsic brittleness and correspondingly a low damage tolerance, their use as structural materials is limited. The extension of the application scope of high performance ceramics can be achieved by embedding of ceramic fibers. The development of such fiber-reinforced ceramics is part of materials research in order to open new fields of applications. The global market for CMC-materials (CMC = *ceramic matrix composites*) has reached a total turnover of USD 870 million in 2010. Moreover, the market studies predict an annual growth rate of 8.3 % and a total turnover of USD 1.3 billion in 2015. The key sectors are the chemical/ mechanical sector (provision of high performance wear-resistant materials), the energy and environmental sector and the aerospace sector. CMC are attributed to meet the requirements, because they combine the positive properties of monolithic ceramics (strength, high temperature resistance, corrosion resistance) with a higher damage tolerance and associated better fracture toughness. Regarding the optimization of CMC, ceramic fibers play an important role. It is indispensable to incorporate ceramic fibers with unique properties such as high strength, high temperature stability as well as oxidation and corrosion resistance. The fiber preparation ideally occurs via a cost-efficient process. Oxide ceramic fibers as reinforcement for CMC are of enormous interest for technical applications in both aerospace and power engineering industry. They exhibit excellent properties such as high temperature and corrosion resistance as well as excellent mechanical stability. Furthermore, compared to metals, they are characterized by a relatively low density. During the last decades,

special efforts have been devoted to the development of oxide ceramic fibers based on corundum and mullite, which are now commercially available. The fibers are produced with small grain sizes in order to obtain high tensile strengths. Since the creep rate of polycrystalline oxide ceramic fibers increases with decreasing grain size, the creep resistance of the commercially available ultrafine grained fibers is comparatively low. The so far developed oxide ceramic fibers do not only tend to creep under mechanical stress at temperatures exceeding 1100 °C, but are also prone to embrittlement due to grain growth. They therefore cannot satisfy the growing requirements especially in terms of chemical and mechanical stability in long-term, high temperature use in oxidizing atmospheres. The optimization of the ceramic fiber properties with regard to high creep resistance while maintaining the strength and associated long-term high temperature resistance still represents one of the most challenging areas of research in materials science. Particularly yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) is an attractive material in this context. YAG is the only thermodynamically stable yttrium aluminum oxide. It is characterized by a very high melting point of 1940 °C and known as the oxide with the highest creep resistance. Furthermore, it is chemically inert under both reducing and oxidizing atmospheres. For these reasons, yttrium aluminum garnet is a promising material to outperform the so far developed ceramic fibers in this area. Despite intensive efforts it has not yet been possible to develop YAG fibers exhibiting a high creep resistance while maintaining the strength under mechanical stress. YAG fibers have a high potential as reinforcing components of CMC.

In the present thesis “preparation and characterization of high performance yttrium aluminum garnet (YAG) fibers” a contribution is made to open new approaches for the extension of the application scope of oxide ceramic fibers. The objective of the thesis is the optimization of previously developed spinning systems and their subsequent processing into ceramic fibers. Developing a process, which allows the

preparation from molecularly dispersed spinning systems provides a cost-effective procedure for the manufacturing of YAG ceramic fibers. The flow characteristics and the stability of the spinning systems required for a technical dry spinning process can be identified by rheological measurements and spinning experiments on a laboratory scale. Based on the coordination of ceramic-forming precursor materials (inorganic salts) and polymeric spinning additives, the properties of the spinning systems should be adjusted properly. By systematic variation of the process and spinning parameters, the conditions for the preparation of endless filaments on a technical scale were compiled. These preceramic fibers ("green fibers") could be converted into ceramic fibers by a thermal treatment. The polymeric spinning additive was pyrolyzed in an adapted intermediate step of the thermal treatment without damaging the fiber structure. The processes and structural developments during the thermal implantation of the green fibers to the ceramic fibers could be elucidated using DSC/TG-MS-measurements, X-ray powder diffraction, FT-IR spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and scanning electron microscopy. YAG ceramic fibers were produced with fiber diameters below 20 µm. Both the structure and the composition of the resulting ceramic fibers could be determined by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The final objective of this research was to obtain highly creep resistant and mechanically stable YAG ceramic fibers for use in CMC.

2 Einleitung und Zielstellung

In den letzten Jahrzehnten ist der Bedarf an neuartigen und hochwertigen keramischen Werkstoffen für Hochtemperaturanwendungen rasant gestiegen. Hochleistungskeramiken in ihrer weiterentwickelten Form finden auf Grund ihres hervorragenden Eigenschaftsprofils bereits Anwendung in vielen technischen Bereichen, z. B. als elektrisches und thermisches Isolationsmaterial, Katalysatorträger und Filter[1]. Nicht zuletzt die zunehmende Verknappung der Ressourcen führte zu wachsenden Anforderungen bezüglich spezifischem Gewicht, Hochtemperaturbeständigkeit und E-Moduln in Bereichen der Luft- und Raumfahrt sowie der Energietechnik und der Automobilindustrie. Da monolithische Keramiken über eine intrinsische Sprödigkeit und eine dadurch bedingte geringe Schadenstoleranz verfügen, ist ihr Einsatz als Strukturwerkstoffe limitiert. Die Erweiterung des Anwendungsspektrums von Hochleistungskeramiken kann durch Einbettung von keramischen Fasern erreicht werden[2]. Die Entwicklung solcher faserverstärkten Keramiken ist Bestandteil der Materialforschung zur Erschließung neuer Anwendungsgebiete. Der globale Markt für keramische Kompositmaterialien (engl. = *ceramic matrix composites*, CMCs) erreichte im Jahr 2010 einen Gesamtumsatz von 870 Mio. USD. Weiterhin sagen die Marktstudien eine jährliche Wachstumsrate von 8,3 % und damit einen Gesamtumsatz von 1,3 Mrd. USD für 2015 voraus. Zu den Kernbereichen gehören die Mechanik (Bereitstellung hochwertiger, verschleißfester Werkstoffe), die Energie- und Umwelttechnik sowie die Luft- und Raumfahrt[3]. CMCs wird zugeschrieben, die wachsenden Anforderungen erfüllen zu können, da sie die positiven Eigenschaften monolithischer Keramiken (Festigkeit, Hochtemperaturstabilität, Korrosionsbeständigkeit) mit einer höheren Schadenstoleranz und einer damit verbundenen besseren Bruchzähigkeit vereinen[4-5]. In Bezug auf die Optimierung von CMCs kommt den keramischen Verstärkungsfasern eine wichtige Rolle zu. Es müssen Keramikfasern mit hoher Festigkeit, sehr guter thermischer Stabilität sowie guter Oxidations- und Kriechbeständigkeit eingebracht

werden. Idealerweise erfolgt die Herstellung der Fasern über einen kosteneffizienten Prozess. Oxidische Keramikfasern sind für technische Anwendungen im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie der Energietechnik in keramischen Verbundwerkstoffen von besonderem Interesse. Sie zeichnen sich durch exzellente Eigenschaften wie Hochtemperatur- und Korrosionsstabilität sowie eine sehr hohe mechanische Belastbarkeit aus. Weiterhin verfügen sie im Vergleich zu Metallen über eine relativ geringe Dichte[6]. In den letzten Jahrzehnten wurden besondere Anstrengungen unternommen, um oxidische Keramikfasern basierend auf Korund und Mullit zu entwickeln und zu optimieren. Diese Fasern sind nun kommerziell erhältlich und werden mit kleinen Korngrößen hergestellt, um hohe Zugfestigkeiten zu gewährleisten[7-13]. Da die Kriechrate polykristalliner oxidischer Keramikfasern mit abnehmender Korngröße ansteigt, ist die Kriechbeständigkeit kommerziell erhältlicher ultrafeiner Fasern vergleichsweise gering. Die bisher entwickelten Keramikfasern neigen nicht nur zum Kriechen unter mechanischer Belastung bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C, sondern auch zur Versprödung auf Grund von Kornwachstum. Deswegen können sie den steigenden Anforderungen insbesondere hinsichtlich der chemischen und mechanischen Stabilität in Langzeithochtemperatur-anwendungen in oxidierender Atmosphäre nicht immer gerecht werden[14]. Die Verbesserung der Eigenschaften von oxidischen Keramikfasern im Hinblick auf die Kriechbeständigkeit unter gleichzeitigem Erhalt der Festigkeit und damit einhergehender Langzeithochtemperaturstabilität stellt immer noch einen der herausforderndsten Forschungsbereiche auf dem Gebiet der Materialwissenschaften dar. Insbesondere Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) ist in diesem Zusammenhang ein attraktives Material. Als einzig thermodynamisch stabile Verbindung des Systems Y_2O_3/Al_2O_3 zeichnet es sich durch einen sehr hohen Schmelzpunkt von 1940 °C sowie durch die höchste Kriechbeständigkeit eines Oxids aus[15-17]. Weiterhin ist es sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre chemisch inert[15-19]. Aus diesem Grund eignet sich Yttrium-Aluminium-Granat hervorragend dafür, die bisher entwickelten Keramikfasern in diesem Bereich

zu übertreffen. Trotz intensiver Forschungstätigkeiten konnte die Entwicklung von YAG-Keramikfasern mit hoher Kriechbeständigkeit unter Erhalt der Festigkeit bei mechanischer Beanspruchung bisher nicht realisiert werden. YAG-Keramikfasern verfügen aber zweifellos über ein hohes Potential als Verstärkungsfasern in keramischen Kompositmaterialien.

Die vorliegende Arbeit zum Thema „Herstellung und Charakterisierung von hochtemperaturbeständigen Fasern aus Yttrium-Aluminium-Granat“ soll dazu beitragen, neue Lösungswege für die Erweiterung des Anwendungsspektrums von oxidischen Keramikfasern zu beschreiten. Ziel der Arbeit war die Optimierung zuvor entwickelter Spinnsysteme und die anschließende Verarbeitung zu keramischen Fasern. Es sollte ein kostengünstiges Verfahren entwickelt werden, das die Herstellung aus molekulardispersen Spinnsystemen auf wässriger Basis ermöglicht. Die Spinnsysteme sollten in ihren Fließeigenschaften und Stabilitäten den Anforderungen an einen großtechnischen Trockenspinnprozess genügen. Durch die Abstimmung von keramikbildenden Präkursoren und polymeren Spinnadditiven und mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen und Spinnversuchen im Labormaßstab sollten die Eigenschaften der Spinnsysteme optimal eingestellt werden. Durch systematische Variation der Verarbeitungs- und Spinnparameter sollten Bedingungen zur Herstellung von Endlosfilamenten im Pilotmaßstab erarbeitet werden. Diese präkeramischen Fasern („Grünfasern“) sollten durch thermische Behandlung zu Keramikfasern umgesetzt werden. Das polymere Spinnadditiv sollte in einem angepassten Zwischenschritt pyrolysiert werden, ohne dabei die Faserstruktur zu zerstören. Die Prozesse und strukturellen Entwicklungen während der thermischen Umsetzung der Grünfasern zu den Keramikfasern sollten mittels DSC-TG/MS-Untersuchungen, Röntgenpulverdiffraktometrie, FT-IR-Spektroskopie, Energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie aufgeklärt werden. Es sollten Keramikfasern der Zielzusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}$ mit Faserdurchmessern unter 20 µm erhalten werden. Die Zusammensetzung und das

Gefüge sollten über Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert werden. Weiterhin sollten der Einfluss der Prozessführung der thermischen Umsetzung und von Sinteradditiven auf die Mikrostruktur der Keramikfasern untersucht werden.

Die finale Zielsetzung dieser Arbeit war die Bereitstellung von hochkriechbeständigen und mechanisch stabilen YAG-Keramikfasern für die Anwendung als Verstärkungsfasern in keramischen Kompositmaterialien.

Literaturquellen

[1] R. Naslain, in *Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications* (Ed.: F. T. Wallenberger), Kluwer Academic Publishers, Boston, **2000**.

[2] W. Krenkel, *Ceramic Matrix Composites*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[3] BCC Research, *Ceramic Matrix Composites: Technologies and Global Markets*, http://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/ceramic-matrix-composites-avm014d.html, **2010**.

[4] F. Raether, *Ceram. Appl.* **2013**, *1*, 45.

[5] D. Schawaller, B. Clauß, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 502.

[6] D. M. Wilson, L. R. Visser, *Composites, Part A* **2001**, *32*, 1143.

[7] D. J. Pysher, K. C. Goretta, R. S. J. Hodder, R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 284.

[8] V. Lavaste, M. H. Berger, A. R. Bunsell, J. Besson, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 4215.

[9] V. Lavaste, J. Besson, M.-H. Berger, A. R. Bunsell, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 3081.

[10] F. Deléglise, M. H. Berger, D. Jeulin, A. R. Bunsell, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 569.

[11] F. Deléglise, M. H. Berger, A. R. Bunsell, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 1501.

[12] B. Clauss, D. Schawaller, *Adv. Sci. Technol.* **2006**, *50*, 1.

[13] A. R. Bunsell, M. H. Berger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2249.

[14] B. Clauss, in *Ceramic Matrix Composites* (Ed.: W. Krenkel), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[15] G. S. Corman, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 379.

[16] G. S. Corman, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1991**, *12*, 1745.

[17] S. Karato, Z. Wang, K. Fujino, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 6458.

[18] T. A. Parthasarathy, T.-I. Mah, K. A. Keller, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1756.

[19] W. B. Hillig, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 129.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Verbindungen des Systems Y_2O_3/Al_2O_3

Das binäre System Y_2O_3/Al_2O_3 lässt je nach stöchiometrischen Verhältnissen und Bedingungen die Darstellung unterschiedlicher Verbindungen zu[20-24]. Die Methoden zur Herstellung der Yttriumaluminiumoxide sind ausführlich in der Literatur beschrieben und in ihrer Vielfalt kaum zu erfassen. Der traditionelle Verfahrensweg verläuft über die thermische Umsetzung der zuvor gemischten hochreinen Y_2O_3- und Al_2O_3-Pulver in einer Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen von bis zu 2000 °C[25-27]. Nasschemische Verfahren, ausgehend von löslichen anorganischen Salzen oder metallorganischen Verbindungen als Präkursoren, reichen von Prozessen der Kopräzipitation[28-32] über Sol-Gel-Verfahren[30, 33-38] bis hin zu Verbrennungssynthesen[38-42], bei denen unter anderen Harnstoff oder Zitronensäure als Brennstoff zum Einsatz kommen. Darüber hinaus sind auch kombinierte Verfahren denkbar[38, 43-44]. Im Allgemeinen ermöglichen nasschemische Verfahren im Vergleich zu den Festkörperreaktionen die Herstellung der Yttriumaluminiumoxide bei geringeren Reaktionstemperaturen, wobei die genauen Bedingungen von den gewählten Präkursoren, Stöchiometrien und Verfahren abhängen. Zur Herstellung von Yttriumaluminiumoxiden ist eine Betrachtung der Phasenverhältnisse empfehlenswert. Abbildung 3.1.1 zeigt das Phasendiagramm für das System Y_2O_3/Al_2O_3 für Temperaturen ab 1600 °C. Eine Yttrium-Aluminium-Granat-Keramik kann durch thermische Behandlung eines Gemisches von Y_2O_3/Al_2O_3 mit dem stöchiometrischen Verhältnis $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3:5$ erhalten werden. Zur Definition des Temperaturbereichs für die Synthese von Yttriumaluminiumoxid kann zusätzlich das Phasendiagramm in Abbildung 3.1.2 herangezogen werden, da es bis zu einer Temperatur von 800 °C reicht. Es ist jedoch zu beachten, dass in diesem Phasendiagramm das Yttriumaluminiumoxid der Zusammensetzung $1\ Y_2O_3 : 1\ Al_2O_3$ nicht berücksichtigt wurde, da es als nicht stabil eingestuft wurde[23]. Es kann ein generell gültiger Temperaturbereich zur Synthese von Yttriumaluminiumoxid

zwischen 800 und 1930 °C definiert werden. In dieser Arbeit soll der Fokus auf die Herstellung von Yttrium-Aluminium-Granat aus wässrigen Lösungen von anorganischen Salzen und anschließender thermischer Umsetzung des Systems gelegt werden. Im Folgenden werden die Verbindungen des Systems Y_2O_3/Al_2O_3 bezüglich ihrer Eigenschaften und Möglichkeiten zur Herstellung kurz beschrieben.

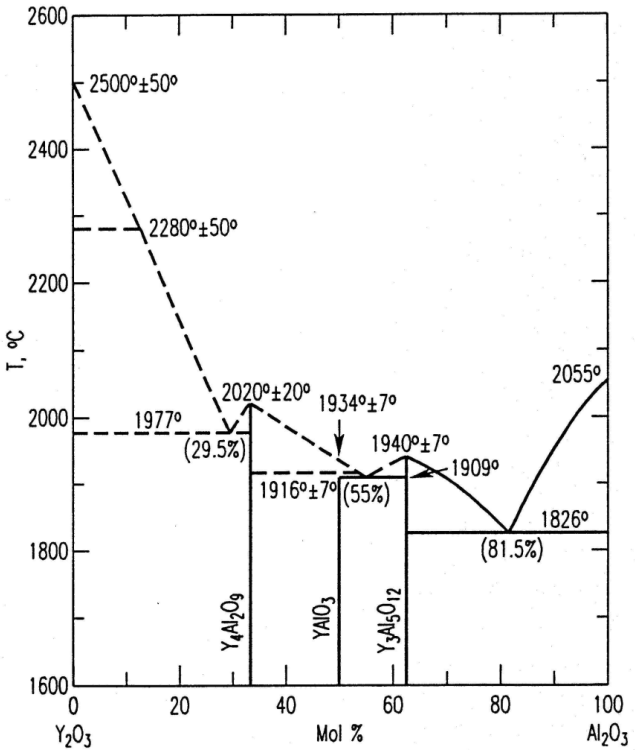

Abbildung 3.1.1: Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System Y_2O_3/Al_2O_3 mit Schmelztemperaturen, entnommen aus der Literatur von Roth[45].

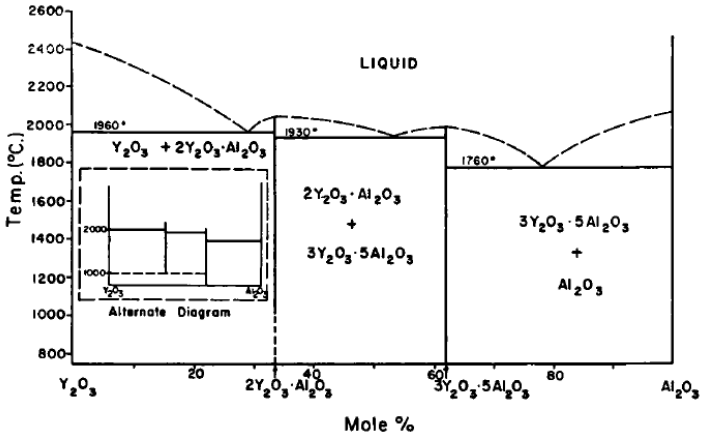

Abbildung 3.1.2: Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System Y_2O_3/Al_2O_3, entnommen aus der Literatur von Warshaw[23].

3.1.1 Yttrium-Aluminium-Perowskit

Yttriumaluminiumoxid mit einem stöchiometrischen Verhältnis von $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 1:1$ ($YAlO_3$, YAP) hat eine Perowskit-Struktur und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbnm*. Die Gitterparameter der Elementarzelle sind a = 5,179 Å, b = 5,329 Å und c = 7,370 Å und es existieren vier Formeleinheiten pro Elementarzelle[21, 46]. Die theoretische Dichte beträgt 5,352 $g \cdot cm^{-3}$. YAP kann über thermische Umsetzung aus unterschiedlichen Präkursoren dargestellt werden, wobei die Temperatur der YAP-Bildung von den gewählten Präkursoren abhängt. Beispielsweise lässt sich YAP ausgehend von Aluminiumtri-sek-butoxid und Yttriumacetat-Tetrahydrat über einen Sol-Gel-Prozess bei 1400 °C phasenrein darstellen und ist bis 1600 °C stabil. Die Synthese verläuft über intermediäre Phasen von monoklinem Yttriumaluminiumoxid ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 2:1$, $Y_4Al_2O_9$, YAM) und Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3:5$, $Y_3Al_5O_{12}$, YAG)[33]. Die Angaben zur Stabilität der YAP-Phase sind in der Literatur schwer durchschaubar. Es gibt unterschiedliche Ansichten dazu, ob YAP kongruent schmilzt oder sich zu YAM und YAG zersetzt. Ebenso gibt es unterschiedliche Angaben dazu, ob YAP bei Temperaturen unter 1400 °C stabil ist. Warshaw et al.[23] fanden eine schnelle Bildung der YAP-Phase bei unterschiedlichen Stöchiometrien und oberhalb von 1100 °C eine Zersetzung der metastabilen Phase zu YAM und YAG. Auf Grund dieses Resultats wurde YAP zunächst nicht in das Phasendiagramm aufgenommen (siehe Abbildung 3.1.2). Toropov et al. schrieben der YAP-Phase eine thermodynamische Stabilität zu[47]. Auf die peritektische Bildung von YAP aus YAM und einer flüssigen Phase bei 1875 °C folgte die Zersetzung YAG und YAM nach Abkühlung auf 1835 °C[47]. Andere Gruppen konnten später die Stabilität der YAP-Phase über den gesamten Temperaturbereich sowie die Ausbildung einer kongruenten Schmelze bei 1870 °C bestätigen[20, 33], sodass YAP nun Bestandteil des Phasendiagramms ist (siehe Abbildung 3.1.1).

3.1.2 Monoklines Yttriumaluminiumoxid

Monoklines Yttriumaluminiumoxid (YAM) hat die chemische Formel $Y_4Al_2O_9$. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern a = 7,375 Å, b = 10,507 Å, c = 11,113 Å und β = 108,58° mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle[21, 48]. Die theoretische Dichte liegt bei 4,525 g·cm^{-3}. Die Synthese kann über thermische Umsetzung aus unterschiedlichen Präkursoren erfolgen. Die Bedingungen hängen von den Präkursoren ab. YAM entsteht direkt aus Aluminiumtri-sek-butoxid und Yttriumacetat-Tetrahydrat über eine Sol-Gel-Prozess bei 900 °C und ist bis mindestens 1600 °C stabil[33]. Es schmilzt kongruent bei 1930 °C, während der Abkühlung der Schmelze wurde von Toropov et al. ein polymorpher Übergang bei 1000 °C beobachtet[47]. Dagegen stellten andere Gruppen eine Zersetzung fest[23]. YAM ist tolerant gegenüber Substitutionen von Al^{3+} und Y^{3+} durch Si^{4+} und Ca^{2+}, wodurch $Y_2Ca_2Si_2O_9$ entsteht[23].

3.1.3 Yttrium-Aluminium-Granat

Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) hat eine kubische Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ und eine Elementarzelle mit a = 12,000 Å und Z = 8[21, 49-50]. Die theoretische Dichte ist 4,55 g·cm^{-3}. YAG ist stabil von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt von 1940 °C und schmilzt kongruent ohne Zersetzung[23, 47, 51]. Es ist damit im System Y_2O_3/Al_2O_3 die thermodynamisch stabilste der drei ternären Verbindungen[20, 52]. Kriechversuche an YAG-Einkristallen haben gezeigt, dass es eines der kriechbeständigsten Oxide ist und die Kriechbeständigkeit, anders als es bei Korund der Fall ist, nicht stark von der Kristallorientierung abhängt[1, 15, 17]. Die hohe Kriechbeständigkeit wird unter anderem mit der geringen Dichte und der geringen Mobilität von Versetzungen in YAG-Einkristallen erklärt[18]. Die Methoden zur Herstellung von polykristallinem YAG sind vielfältig. Es kann über die Festkörperreaktion von fein gemahlenen und sorgfältig gemischten α-Al_2O_3- und Y_2O_3-Pulvern bei hohen Temperaturen von mindestens 1200 °C erhalten werden[53-55]. Die Reaktion zu YAG verläuft über die

intermediäre Bildung von YAM und YAP. Nachteilig sind dabei der hohe Energieaufwand sowie die je nach gewähltem Mahlvorgang hohe durchschnittliche Korngröße des YAG-Pulvers[56-57]. Weiterhin kann YAG über verschiedenste nasschemische Prozesse dargestellt werden. Als Präkursoren können bei einem Sol-Gel-Prozess metallorganische Verbindungen[18, 37, 58] und wasserlösliche anorganische Salze[35], bei einem Kopräzipitationsprozess[31, 59-60] wasserlösliche anorganische Salze oder Kombinationen von verschiedenen Präkursoren und Prozessen dienen[33, 39-40, 61]. Vorteile der nasschemischen Prozesse liegen in der Durchmischung der Präkursoren auf molekularer Ebene und einer dadurch höheren chemischen Homogenität. Weiterhin erfolgt die Kalzinierung bei Temperaturen weit unterhalb von denen, die bei Festphasenreaktionen benötigt werden, sodass zunächst nanokristallines YAG erhalten wird. Beim Citrat-basierten Prozess dienen in der Regel wasserlösliches Yttriumnitrat-Hexahydrat und Aluminiumnitrat-Nonahydrat als Ausgangsstoffe. Zitronensäure dient als Komplexbildner, um die Lösung gegen Hydrolyse und Kondensation zu stabilisieren. Die Schwierigkeiten liegen in der direkten Kristallisation von YAG aus den Präkursoren und der Kontrolle der finalen Korngröße. Typischerweise erfolgt die thermische Umsetzung der Präkursoren im Sol-Gel-Prozess trotz der stöchiometrischen Verhältnisse der Zielkeramik YAG ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3:5$) über die intermediäre Bildung von YAM und YAP. Aus Yttriumnitrat-Hexahydrat und Aluminiumnitrat-Nonahydrat lässt sich nanokristallines YAG im Kopräzipitationsprozess mit Ammoniumhydroxid als Fällungsmittel nach zwei Stunden bei 925 °C und im Sol-Gel-Prozess mit Zitronensäure als Komplexierungsreagenz nach einer Stunde bei 1000 °C darstellen[30]. Weiterhin kann YAG in einer Verbrennungssynthese mit Harnstoff und Glycin aus den Nitraten bereits bei 700 °C erhalten werden[41]. Der exakte thermische Verlauf der YAG-Bildung hängt stark von den gewählten Präkursoren, Verfahren und Bedingungen ab. So ergeben sich für die Bildung von YAG schließlich unterschiedliche Temperaturen. YAG verfügt über eine geringe Wärmeausdehnung ($6\text{-}7 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ [62]), eine hohe optische Transparenz, eine hohe Härte und eine hohe chemische und mechanische Stabilität.

Auf Grund dieses hervorragenden Eigenschaftsprofils eignet sich YAG für vielfältige Anwendungen[21, 63]. Einkristallines YAG ist das wichtigste Wirtsmaterial für Festkörperlaser. Je nach gewünschter zu emittierender Wellenlänge wird mit unterschiedlichen Lanthanoiden dotiert. Der Nd:YAG-Laser kommt auf Grund seiner Robustheit seit 50 Jahren in kommerziellen, medizinischen, militärischen und industriellen Bereichen zum Einsatz, vor allem beim Schneiden, Schweißen und bei der Heißbearbeitung von Metallen[49, 64]. Die Herstellung von YAG-Einkristallen erfolgt generell über das Czochralski-Verfahren aus der Schmelze[24, 65]. Daneben hat sich auch die Verwendung des Perowskits (YAP) als Lasermaterial etabliert[63, 66]. Über den Einsatz als Lasermaterial hinaus besitzt YAG ein großes Potential für die Verwendung als keramische Faser.

3.2 Keramikfasern

Die Klasse der anorganischen Fasern impliziert nichtmetallische und metallische Fasern unterschiedlicher Zusammensetzungen. Keramikfasern gehören zu den nichtmetallischen Fasern, ebenso wie Glas- und Mineralfasern. Eine weitere Untergliederung ergibt sich durch die Vielfalt an chemischen Zusammensetzungen und Strukturen der Keramikfasern, sodass oxidische und nichtoxidische Keramikfasern eigene Klassen darstellen. Die durch die chemische Zusammensetzung definierten einzigartigen Eigenschaften eröffnen vielfältige und unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten. Keramikfasern zeichnen sich dabei jedoch insgesamt durch ihre Hochtemperaturstabilität aus. Die oxidischen Keramikfasern werden deshalb vorwiegend zur thermischen und elektrischen Isolation genutzt. Darüber hinaus ist ihre Funktion als Verstärkungsfaser in keramischen Verbundwerkstoffen von Interesse[67]. Bedeutsam sind im Bereich der oxidischen Keramikfasern vor allem Stoffsysteme basierend auf Korund (α-Al_2O_3) und Mullit ($3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$), aber auch YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)[6, 68-69].

3.2.1 Herstellungsverfahren

Generell kann die Herstellung von Keramikfasern über verschiedene Verfahrenswege realisiert werden. Unabhängig vom Herstellungsverfahren werden Keramikfasern aus den Ausgangsmaterialien über eine thermische Behandlung, die Pyrolyse- und Sinterprozesse beinhaltet, gewonnen. Als Ausgangsmaterialien kommen dabei grundsätzlich feingemahlene Pulver der Zielkeramik oder Verbindungen, die durch chemische Reaktionen während der thermischen Behandlung zur Zielkeramik umgesetzt werden, in Frage. Das Ziel bei der Herstellung von Keramikfasern ist, das für die jeweilige Keramik typische Eigenschaftsprofil, welches entweder vom kovalenten Charakter oder vom ionischen Charakter der chemischen Bindungen geprägt ist, auf faserförmige Materialien zu übertragen. Auf Grund seiner einzigartigen Eigenschaften wie die hohe Kriechbeständigkeit und die hohe thermische Stabilität eignet sich YAG hervorragend für den Einsatz als Verstärkungsfaser in keramischen Verbundwerkstoffen. Zur Herstellung von YAG-Keramikfasern können die für die Herstellung von Keramikfasern allgemein verwendeten Verfahren herangezogen werden[14].

Bei indirekten Herstellungsverfahren erfolgt eine Tränkung oder Beschichtung von Templatfasern mit keramikbildenden oder keramischen Präkursoren. Anschließend werden in einem Brennprozess durch thermische Umsetzung keramische Fasern erzeugt. Im CVD-Verfahren (CVD = *Chemical Vapour Deposition*) werden anorganische Fasern als Trägermaterial verwendet, auf die durch Gasphasenabscheidung keramikbildendes oder keramisches Material aufgebracht wird. Die Templatfaser bleibt nach der thermischen Umsetzung im Inneren der keramischen Fasern erhalten. Daraus resultieren relativ dicke und damit schwer zu verarbeitende Fasern[70-71]. Im Relic- oder Tränkverfahren werden hingegen organische Fasern mit Präkursorlösungen getränkt. Bei der thermischen Behandlung wird das organische Trägermaterial ausgebrannt während die Präkursoren zur Zielkeramik umgesetzt werden.

Bei direkten Herstellungsverfahren werden keramikbildende oder keramische Präkursoren zu sogenannten „Grünfasern“ versponnen und durch anschließende Temperaturbehandlung zu Keramikfasern umgesetzt. Dabei kann generell von unterschiedlichen Spinnsystemen ausgegangen werden, denen jedoch allen die Grünfaserherstellung über einen Spinnprozess gemein ist. Das Fließverhalten der Spinnsysteme wird an den jeweiligen Prozess angepasst. Die Spinnsysteme bestehen aus keramikbildenden oder keramischen Präkursoren. Zusätzlich kann noch ein polymeres Spinnadditiv zugegeben werden, um die rheologischen Eigenschaften zu verbessern. Als Präkursoren sind nicht gebrannte Ausgangsmaterialien für die Zielkeramik zu verstehen. Solche Ausgangsmaterialien können Sol-Gel-Systeme[72-76], anorganische Salze[77-79], partikuläre Feststoffe[80] oder Polymere[81] sein. Die genannten Präkursoren definieren dann den jeweiligen Prozess.

Präkursorpolymerverfahren: polymere Präkursoren (engl. = *Polymer Derived Ceramics, PDC*)

Hierbei wird von einer Lösung oder einer Schmelze von anorganischen Polymeren ausgegangen, die entweder im Trockenspinnverfahren oder im Schmelzspinnverfahren verarbeitet werden. Die Polymerschmelzen werden dabei mit hohem Druck durch Düsenlöcher gepresst und die Verfestigung der Faser durch Abkühlung der Schmelze herbeigeführt. Der Zusatz von organischen Polymeren zur Generierung viskoelastischer Eigenschaften ist bei höhermolekularen Präkursoren nicht notwendig, da die Lösung oder die Schmelze des anorganischen Polymers selbst ein temporäres Netzwerk ausbilden kann und damit bereits das für die Spinnbarkeit nötige viskoelastische Fließverhalten zeigt. Das Verfahren wird vorwiegend zur Herstellung nichtoxidischer Keramikfasern, z. B. SiC oder Si-C-N, angewandt[82]. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich mit polymeren Präkursoren bei weitem höhere keramische Ausbeuten erzielen lassen, obwohl die anorganischen Polymere üblicherweise organische Gruppen enthalten, die während der thermischen Umsetzung pyrolysiert

und freigesetzt werden. Für die Herstellung von YAG-Keramikfasern über den PDC-Prozess liegen derzeit keine polymeren, verspinnbaren Verbindungen vor.

Sol-Gel-Prozess: kolloiddisperse Präkursoren

Im Sol-Gel-Prozess werden kolloidal verteilte anorganische Präkursoren als partikuläre Sole verwendet. Eine homogene Verteilung der sehr feinen Partikel im Lösungsmittel wird dabei gewährleistet[83]. Als Präkursoren für YAG-Keramikfasern eignen sich kolloidale Sole von Y_2O_3 und AlO(OH)[72, 74], anorganische Salze (Chloride, Nitrate)[77-79] sowie metallorganische Verbindungen (Alkoxide[75], Carboxylate[73, 76]). Es treten Kondensationsreaktionen zwischen den Ausgangsmaterialien auf, die zur Ausbildung eines Netzwerks und einem damit verbundenen Anstieg der Viskosität führen[83]. Der Sol-Gel-Prozess wird häufig angewendet. Die so generierten Spinnsysteme können durch Zugabe eines Spinnhilfspolymers in Trocken- oder Zentrifugalspinnverfahren zu Grünfasern verarbeitet werden. Ein Nachteil bei der Herstellung von Spinnsystemen über den Sol-Gel-Prozess ist die unzureichende Stabilität der Spinnsysteme gegenüber Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dadurch erzeugte Änderungen der Fließeigenschaften[1]. Auf Grund dieser Wechselwirkungen wird das Zeitfenster zwischen der Herstellung der Spinnsysteme und der Verarbeitung zu Grünfasern deutlich eingeschränkt.

Lösungsprozess: molekulardisperse Präkursoren

Bei molekulardispersen Präkursoren handelt es sich um anorganische Salze, die größtmögliche Löslichkeiten in Wasser oder Wasser/Ethanol-Gemischen auch bei kleinem Lösungsmittelvolumen aufweisen. Diesen der Stöchiometrie der Zielkeramik angepassten Salzlösungen werden organische Polymere wie Poly(vinylpyrrolidon) oder Poly(ethylenoxid) als Spinnhilfsmittel zugesetzt, um die Spinnbarkeit zu gewährleisten und ein viskoelastisches Verhalten zu generieren. Beim Lösungsprozess finden im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozess keine Kondensationsreaktionen zwischen den Präkursoren statt. Stattdessen werden durch sukzessives Entfernen des Lösungsmittels hochviskose Spinnsysteme erhalten, die in einem Trocken-

spinnverfahren zu Grünfasern versponnen werden. Die Verfestigung der Fasern erfolgt durch das Verdampfen des Lösungsmittels. Die Auswahl und das stöchiometrische Verhältnis der keramikbildenden Präkursoren bestimmen die Zusammensetzung der Zielkeramik. Die strukturellen Eigenschaften der Spinnsysteme sind für ihre Verarbeitung zu Grünfasern von hoher Bedeutung. Für die Spinnbarkeit ist ein Fadenziehvermögen unabdinglich, das durch ein viskoelastisches Fließverhalten der Spinnsysteme gewährleistet wird. Dafür muss sich innerhalb der Systeme ein temporäres physikalisches Netzwerk ausbilden, welches durch die Zugabe eines wasserlöslichen organischen Polymers erreicht wird[1, 14]. Durch eine thermische Umsetzung werden die keramikbildenden Präkursoren in die Zielkeramik überführt, während das organische Polymer pyrolytisch zersetzt wird. Ein Nachteil sind die relativ geringen keramischen Ausbeuten von etwa 30 Gew.-% bedingt durch die thermische Umsetzung der Präkursoren und die hohe erforderliche Menge an polymerem Spinnadditiv. Bei der Auswahl der Präkursoren liegt deshalb der Fokus auf einem möglichst geringen Molekulargewicht bzw. einem möglichst geringen Abbrand. Vorteilhaft sind die individuell anpassbaren Fließeigenschaften und die Stabilität der Spinnsysteme gegen deren Änderung. Die Herstellung aller in dieser Arbeit diskutierten Fasern erfolgte ausgehend von molekulardispersen Spinnsystemen.

Slurry-Prozess: grobdisperse Präkursoren

Im Slurry-Prozess werden den molekulardispersen oder kolloiddispersen Systemen keramische Pulver geringer Korngröße zugesetzt, um die Schwindung beim Sintern zu reduzieren und die keramische Ausbeute zu erhöhen. Oft kommen dabei Partikel der Zielkeramik zum Einsatz[1]. Die Fließeigenschaften der Spinnsysteme werden durch zu große Partikelgrößen oder eine zu hohe Konzentration des Additivs allerdings negativ beeinflusst[84].

3.2.2 Struktur und Eigenschaften

In Abhängigkeit von der Auswahl des Herstellverfahrens und der Präkursoren lassen sich Keramikfasern mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und individuellen Eigenschaftsprofilen generieren. Die Keramikfasern können als Stapel- oder Endlosfasern hergestellt werden und eine amorphe oder kristalline Struktur haben. Die Herstellung der Keramikfasern mit geringen Faserdurchmessern von wenigen Mikrometern gewährleistet trotz der intrinsischen Sprödigkeit ein gewisses Maß an Flexibilität. Diese Flexibilität ist für die Anwendungen in Verbundwerkstoffen essentiell. Das Sprödbruchverhalten von monolithischen Keramiken lässt sich mit einer relativen groben Mikrostruktur und daraus resultierenden Defekten, die über das ganze Volumen des Werkstoffs verteilt sind, erklären. Keramikfasern verfügen auf Grund der feineren Mikrostruktur über vergleichsweise wenige Defekte. Obwohl der Faserbruch bei Keramikfasern bei zu hoher mechanischer Belastung dennoch spröde erfolgt, ist demnach eine wesentlich höhere Belastung vor dem Versagen des Materials möglich[70]. Keramikfasern zeichnen sich neben der feinen Mikrostruktur im Allgemeinen durch eine geringe Dichte, eine hohe Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit sowie durch eine Hochtemperaturstabilität aus. Die Stabilität von Keramikfasern bei sehr hohen Temperaturen prädestiniert sie für den Einsatz in Hochtemperaturanwendungen, z. B. in der thermischen Isolation. Weiterhin eignen sich Keramikfasern nicht zuletzt wegen ihrer hohen Steifigkeit grundsätzlich zum Einsatz als Verstärkungsfasern in keramischen Matrices. Die genauen Bedingungen, unter denen die Struktur- oder Funktionswerkstoffe ihre Anwendung finden, hängen maßgeblich von der Struktur und den damit verbundenen Eigenschaften der Keramikfasern ab. Die Stabilität von Keramikfasern ist im Allgemeinen abhängig von den bei der jeweiligen Anwendung vorherrschenden Bedingungen. So ergeben sich neben der chemischen Zusammensetzung auch für die Atmosphäre, in der die Keramikfasern genutzt werden, sowie für die Art und Dauer der Belastung unterschiedliche Einsatztemperaturen[12]. Ein etwaiges Versagen von Keramikfasern

wird durch strukturelle Änderungen, Kriechen oder langsame Oxidation, jedoch in der Regel nicht durch eine Zersetzung hervorgerufen. Auf Grund der spezifischen Eigenschaften nichtoxidischer und oxidischer Keramikfasern ergeben sich verschiedene Vor- und Nachteile, durch die individuell die Anwendungsgebiete definiert werden. Die optimalen Werkstoffeigenschaften können durch die Auswahl der Keramikfasern erhalten werden.

Nichtoxidische Keramikfasern basieren in der Regel auf Systemen von SiC und Si-C-N, sowie Si-B-C-N mit Sauerstoffanteilen zwischen 0,2 und 17,9 Gew.-%. Teilweise sind zu geringen Gewichtsanteilen noch Fremdatome wie Al, Ti und Zr enthalten. Die nichtoxidischen Keramikfasern weisen eine kristalline oder amorphe Struktur ohne einheitliche Stöchiometrie auf. Vielmehr bestehen sie aus unterschiedlichen Phasen. Die Fasern zeichnen sich durch eine sehr hohe Kriechbeständigkeit und eine hervorragende Hochtemperaturstabilität aus, sodass unter inerten Bedingungen Temperaturen bis zu 1500 °C standgehalten werden kann. Die geringen Kriechraten sind auf ihre Struktur zurückzuführen. Charakteristisch für die nichtoxidischen Keramikfasern sind hohe E-Moduln und Festigkeitswerte in nicht oxidierender Atmosphäre[70]. Die Zugfestigkeiten der meisten kommerziell erhältlichen nichtoxidischen Keramikfasern liegen zwischen 3000 und 4000 MPa. Als nachteilig erweisen sich neben der bei hohen Temperaturen ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit die sehr hohen Herstellungskosten auf Grund der aufwendigen, in inerter Atmosphäre verlaufenden, Herstellungsverfahren. Wegen der mangelnden Stabilität in oxidierender Atmosphäre eignen sich nichtoxidische Keramikfasern ohne Oxidationsschutz von CMC-Bauteilen nicht für Langzeitanwendungen bei hohen Temperaturen[14].

Für die Herstellung oxidischer Keramikfasern sind grundsätzlich alle Oxide oder Mischoxide metallischer oder halbmetallischer Elemente geeignet, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 1600 °C liegen[85]. Da die Eigenschaften der Keramikfasern unter anderem durch die Eigenschaften des Oxids bestimmt werden, ist eine sorgfältige Auswahl der Ausgangsmaterialien geboten. Die

Auswahl der Ausgangsmaterialien für oxidische Keramikfasern ist demnach auf wenige Oxide begrenzt: Al_2O_3, Al_2O_3/SiO_2, ZrO_2 und $Y_3Al_5O_{12}$. Kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern basieren hauptsächlich auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Mullit ($3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ bis $2\ Al_2O_3 \cdot 1\ SiO_2$). Teilweise werden als Nebenbestandteile noch andere Oxide wie ZrO_2 oder B_2O_3 beigefügt. Die Struktur aller oxidischen Keramikfasern ist polykristallin. Eine Übersicht über die derzeit kommerziell erhältlichen oxidischen Keramikfasern, ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die US-amerikanische Firma 3M stellt als Marktführer in dem Bereich Al_2O_3- und Al_2O_3/SiO_2-Keramikfasern verschiedener chemischer Zusammensetzungen bereit, wodurch sich völlig unterschiedliche Anwendungsgebiete erschließen. Daneben bieten auch japanische Firmen wie Sumitomo Chemicals und Mitsui Mining oxidische Keramikfasern an. Die Preise liegen zwischen 260 und 790 €/kg (Stand 2007)[14]. Damit sind die oxidischen Keramikfasern in der Produktion wesentlich günstiger als nichtoxidische Keramikfasern, deren Preis je nach spezifischer Zusammensetzung zwischen 1000 und 11000 €/kg (Stand 2007) variiert. Die oxidischen Keramikfasern zeichnen sich durch einen hohen E-Modul und eine herausragende Oxidationsstabilität aus. Sie werden gezielt mit sehr geringen Korngrößen produziert, um möglichst hohe Festigkeiten zu gewährleisten. Die Kriechbeständigkeit wird von der chemischen Zusammensetzung und von der Mikrostruktur bestimmt. Für YAG, Mullit und Korund ist generell eine sehr hohe Kriechbeständigkeit charakteristisch. Da die Kriechrate polykristalliner oxidischer Keramikfasern mit abnehmender Korngröße zunimmt, ist die Kriechbeständigkeit der industriell gefertigten, sehr feinkörnigen oxidischen Keramikfasern vergleichsweise gering[86]. Sie neigen zum Kriechen unter mechanischer Beanspruchung bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C, sodass ihr Anwendungsspektrum im Hochtemperaturbereich begrenzt ist[12]. Ohne mechanische Belastung werden höhere Einsatztemperaturen möglich[6, 13].

Tabelle 3.1: Übersicht über kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern[6, 13-14, 70, 86-87].

Name Hersteller	Zusammen-setzung	Endstruktur	Durch-messer [µm]	Festigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Sonstige Eigenschaften
Nextel 720 3M	85 % Al_2O_3 15 % SiO_2	59 Vol.-% α-Al_2O_3 + 41 Vol.-% Mullit	10-12	2100	260	bis 1150 °C einsetzbar[6]
Nextel 610 3M	>99 % Al_2O_3 0,7 % Fe_2O_3 0,3 % SiO_2	α-Al_2O_3	10-12	3300	370	bis 1000 °C einsetzbar[6]
Nextel 550 3M	73 % Al_2O_3 27 % SiO_2	γ-Al_2O_3 + $SiO_{2\ amorph}$	10-12	2000	190	bis 1100 °C einsetzbar[88]
Nextel 312 3M	62,5 % Al_2O_3 24,5 % SiO_2 13 % B_2O_3	Mullit + amorph oder 100% amorph	10-12	1700	150	ab 1000 °C Verlust von B_2O_3; ab 1200 °C starker Schrumpf[13]
Nextel 440 3M	70 % Al_2O_3 28 % SiO_2 2 % B_2O_3	γ-Al_2O_3 + Mullit + $SiO_{2\ amorph}$	10-12	2000	190	geringerer Schrumpf als Nextel 312[13]
Nextel 650 3M	89 % Al_2O_3 10 % ZrO_2 1 % Y_2O_3	α-Al_2O_3 + ZrO_2	11	2500	360	bis 1080 °C einsetzbar[6]
Altex Sumitomo	85 % Al_2O_3 15 % SiO_2	γ-Al_2O_3 + $SiO_{2\ amorph}$	10-15	1800	210	ab 1200 °C Kriechen[13]

Die Auswahl an Fasern, die für den Einsatz in Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen geeignet sind, ist auf Grund der vorherigen Ausführungen begrenzt. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Fasern bei Langzeitbeanspruchung oberhalb von 1000 °C zu Kornwachstum neigen und damit verspröden[14]. Trotz der im Vergleich zu nichtoxidischen Keramikfasern niedrigeren Festigkeiten und ihrer Kriechneigung sind oxidische Keramikfasern auf Grund ihrer Oxidationsbeständigkeit für Langzeitanwendungen bei hohen Temperaturen interessant. Die Auswahl der Keramikfasern muss deshalb unter Abwägung ihrer Eigenschaften und unter Berücksichtigung der durch die bestimmte Anwendung vorgegeben Anforderungen erfolgen. Die derzeit kommerziell erhältlichen Keramikfasern sind zwar für eine

Kurzzeitbeanspruchung im Bereich der Luft- und Raumfahrt schon geeignet. Speziell für Langzeitanwendungen von mechanisch beanspruchten keramischen Verbundwerkstoffen bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200 °C in oxidierender Atmosphäre stehen aber derzeit keine oxidischen Keramikfasern zur Verfügung[12]. Der Forschungsbedarf im Bereich der oxidischen Keramikfasern ist also groß, da die kommerziell erhältlichen Fasern entweder zu teuer sind oder den gewachsenen Anforderungen im Bezug auf den Einsatz in Verbundwerkstoffen nicht genügen. Zur Optimierung der keramischen Strukturen eignet sich beispielsweise die Einführung von Fremdphasen. Dadurch kann die Kriechbeständigkeit erhöht und das Kornwachstum verlangsamt werden. Von den kommerziell erhältlichen Fasern verfügt die Nextel™ 720 Faser der Firma 3M als Mischfaser aus Korund und Mullit im Verhältnis von 59:41 Vol.-% über die beste Kriechbeständigkeit bei gleichzeitig höchster Temperaturbeständigkeit. Ihre maximale Einsatztemperatur ist auf 1150 °C beschränkt[87]. Sie zeigt im Gegensatz zu reinen Korund-Keramikfasern (Nextel™ 610) um ein bis zwei Zehnerpotenzen verbesserte Kriechraten. Die gute Kriechbeständigkeit der Nextel™ 720 Faser ist auf das Hochtemperaturverhalten des Mullits und auf die Ausrichtung der Körner zurückzuführen[86-87]. Die Nextel™ 610 Faser wird allerdings trotz ihrer um 150 °C geringeren maximalen Einsatztemperatur derzeit am häufigsten als Verstärkungsfaser in CMCs eingesetzt. Dies lässt sich auf die überaus hohen Zugfestigkeiten (3300 MPa) zurückführen. Darüber hinaus verfügt Korund über eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Mullit. Bei manchen Anwendungen wird diese Eigenschaft gezielt dazu genutzt, die Wärme abzuführen und damit das Aufheizen des Bauteils in den für das Kriechen kritischen Temperaturbereich zu verhindern. Neben der Verbesserung der Kriechbeständigkeit und der Unterbindung des Kornwachstums konzentrieren sich weitere Anstrengungen im Bereich der Materialforschung auf die Entwicklung neuer Herstellungsrouten sowie auf die Auswahl anderer Ausgangsmaterialien, um die Produktionskosten zu minimieren[12].

3.2.3 YAG-Keramikfasern

YAG-Keramikfasern gehören zu der Klasse der oxidischen Keramikfasern und bestehen aus polykristallinem $Y_3Al_5O_{12}$. Unter dem Gesichtspunkt der Optimierung der keramischen Strukturen sowie der Verbesserung der Kriechbeständigkeit ist das Mischoxid Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) interessant. Die Vereinigung einzigartiger Eigenschaften wie Kriechbeständigkeit, Hochtemperaturstabilität sowie chemische Stabilität in oxidierender und korrosiver Atmosphäre machen YAG für den Einsatz als Keramikfaser in Hochtemperaturanwendungen sehr attraktiv[15-19]. Darüber hinaus weist YAG eine geringe Kornwachstumsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen auf[6]. Die Eigenschaften der YAG-Keramikfasern werden einerseits durch die Eigenschaften von YAG und andererseits durch die polykristalline Mikrostruktur bestimmt. Während die Mikrostruktur die Festigkeit, den E-Modul und das Hochtemperaturverhalten (Kriechen und Kornwachstum) bestimmt, definieren die Eigenschaften von YAG die chemische Reaktivität, die thermische Leitfähigkeit, den thermischen Expansionskoeffizienten und die thermische Schockresistenz der Fasern[6]. Auf Grund des relativ hohen E-Moduls von 283 GPa ist YAG vergleichsweise spröde[1]. Dies führt zu geringen Bruchdehnungen von YAG-Keramikfasern, was bei Fasern mit zu hohen Durchmessern (> 15 µm) vor allem bezüglich der Verarbeitbarkeit zu Problemen führt.

Die Möglichkeiten zur Herstellung von YAG-Keramikfasern sind vielfältig und variieren bereits in der Wahl der Präkursoren und der damit verbundenen Herstellung der Spinnsysteme, aber auch in den Verarbeitungsverfahren. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ergeben sich dadurch individuelle Temperaturprofile für die thermische Umsetzung und Variationen in den Fasereigenschaften. Als Präkursoren eignen sich kolloidale Sole von Y_2O_3 und AlO(OH)[72, 74], metallorganische Verbindungen wie Carboxylate[73-74] und Alkoxide[75], YAG-Pulver[80] und Metallsalze[76]. Die Herstellung der Spinnsysteme erfolgt dabei in den meisten Fällen über den Sol-Gel-Prozess. Auf Grund der Inkompatibilität der

kolloidalen Sole werden wasserlösliche Polymere wie Poly(ethylenoxid), Poly(vinylpyrrolidon) und Poly(ethylenglycol) zur Unterbindung der Wechselwirkungen hinzugefügt[72, 74]. Weiterhin agieren die Polymere als Spinnhilfsmittel bei der Verarbeitung der Spinnsysteme. Als Spinnverfahren kommen das Trockenspinnverfahren[72-76], die Zentrifugalspinntechnik[89], der Blow-Spinning-Prozess[77-79, 90], und vereinzelt auch das Schmelzspinnverfahren[80] in Frage. Für die Verarbeitung über das Schmelzspinnverfahren wird der Mischung aus amorphen und kristallinen YAG-Pulvern ein thermoplastisches Polymer zugefügt. Durch die Variationsmöglichkeiten bezüglich der Präkursoren und Verfahrenswege ergeben sich für die Grünfasern spezifische Sinterverhalten und für die Keramikfasern unterschiedliche Eigenschaften. Generell werden Keramikfasern nahe der theoretischen Dichte von YAG (4,55 $g \cdot cm^{-3}$) erhalten. Die Verdichtung erfolgt während des Sinterns bei hohen Temperaturen zwischen 1300 und 1700 °C und ist immer mit Kornwachstum verbunden, wodurch die Festigkeit beeinträchtigt wird[72, 89]. Die Festigkeit der YAG-Keramikfasern variiert je nach Ausgangsmaterialien und Verfahren zwischen 500 und 1000 MPa[6, 72, 75, 80, 89], vereinzelt 1700 MPa[76]. Die vergleichsweise geringen Festigkeiten, über die in der Literatur berichtet wird, lassen sich auch auf hohe Faserdurchmesser von bis zu 120 µm zurückführen[72, 80]. Ein weiterer Erklärungsansatz für die geringen Festigkeiten ist das Vorliegen substantieller Porosität auf Grund einer zu geringen Sintertemperatur (1200 °C)[6]. Während die in der Literatur beschriebenen YAG-Keramikfasern über geringe Festigkeiten verfügen, zeigen sie eine hervorragende Kriechbeständigkeit. YAG-Keramikfasern sind deutlich kriechbeständiger als Korund-Keramikfasern[75]. Als maximale Einsatztemperatur von YAG-Keramikfasern wird 1200 °C angegeben. Damit liegt die Temperatur um 50 °C höher als die der Nextel™ 720-Fasern[6].

Polykristalline YAG-Keramikfasern wurden bisher als Stapel- oder Endlosfasern lediglich im Labormaßstab hergestellt und sind auf Grund bislang unzureichender Hochtemperatureigenschaften nicht kommerziell erhältlich. Die Festigkeit ist im Allgemeinen zu gering, während sich die hervorragende Kriechbeständigkeit, die am

YAG-Einkristall bestimmt wurde, auf die YAG-Keramikfasern übertragen lässt. Um die Hochtemperatureigenschaften zu verbessern, können andere Oxide als Sinteradditive zugegeben werden[53, 91-92].

3.3 Keramikfasern als Werkstoff

Keramikfasern haben derzeit den höchsten Stellenwert im Bereich temperaturbeständiger Fasern. Für die Hochleistungsfasern gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als Problemlösungen in der Luft- und Raumfahrt sowie in der Energietechnik[1]. Grundsätzlich bieten sich für die Anwendung von Keramikfasern als Werkstoffe zwei Möglichkeiten: die Verwendung der Fasern selbst und die Einbettung derselben in unterschiedliche Matrices zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Die Eignung der Keramikfasern für den Einsatz in der thermischen Isolation auf Grund der hervorragenden Hochtemperatureigenschaften ist seit jeher bekannt. Keramikfasern mit geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und geringen thermischen Leitfähigkeiten wurden bereits in den 1970er Jahren entwickelt. Die Verwendung von Keramikfasern als Trägermaterial für Katalysatoren, Filter, poröse Elektroden oder Separatoren in Batterien hat sich etabliert. Dafür werden die Keramikfasern als Matten oder Filze verarbeitet und gegebenenfalls mit Bindern fixiert[1]. Keramikfasern, die für solche Anwendungen entwickelt wurden, weisen keine besonderen Zugfestigkeiten und damit auch keine mechanische Belastbarkeit auf. Bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen ist die Einbettung der Keramikfasern je nach Anwendungsgebiet und den damit verknüpften Anforderungen in unterschiedliche Matrices, z. B. in Harze, Metalle, Legierungen oder Keramiken notwendig[70]. Die Matrices bestimmen die Anforderungen an die Keramikfasern. Bestehen die Matrices aus Harzen, Metallen oder Legierungen, führt ihre Verstärkung mit Keramikfasern zu einer Verfestigung des Werkstoffs. Bei keramischen Matrices werden durch die Einbettung von Keramikfasern die mechanischen Eigenschaften gegenüber einer monolithischen Keramik verbessert[70]. Vor mehr als 30 Jahren wurden die ersten Keramikfasern

speziell für die Verwendung als Verstärkungsfasern in Verbundwerkstoffen entwickelt. Zunächst konzentrierte sich das Interesse auf nichtoxidische Keramikfasern und keramische Matrices (SiC/SiC-Verbundwerkstoffe), da sie im Vergleich zu C/C- oder SiC/C-Verbundwerkstoffen eine höhere Oxidationsbeständigkeit vorweisen konnten. Im Hinblick auf einen Einsatz bei sehr hohen Temperaturen sind nichtoxidische keramische Verbundwerkstoffe jedoch wegen ihrer in diesem Bereich unzureichenden Oxidationsbeständigkeit limitiert, sodass die bereits für Isolationszwecke genutzten oxidischen Keramikfasern interessant wurden. Die Verwendung von Verbundwerkstoffen erfolgt generell sowohl in der thermischen Isolation als auch bei Bauteilen mit hoher mechanischer Beanspruchung im Hochtemperaturbereich[1].

3.3.1 Anwendungsgebiete

Die Anwendungsmöglichkeiten von Keramikfasern sind vielfältig und ergeben sich aus den jeweiligen Eigenschaften, die durch die Stoffsysteme vorgegeben werden. Grundsätzlich bieten sich als Anwendungsgebiete von Keramikfasern die thermische Isolation und die Verstärkung von Metallen und Keramiken (*metal matrix composites*, MMCs und *ceramic matrix composites*, CMCs) an[12]. Keramische Kurzfasern werden auf Grund ihrer sehr kostengünstigen Herstellungsmöglichkeiten in der thermischen Isolation verwendet und stehen als Asbestersatz und als Auskleidung von Industrieöfen zur Verfügung. Es gibt jedoch auch Anwendungsmöglichkeiten für keramische Endlosfasern in Bereichen der thermischen Isolation, bei Dichtungen und Auskleidungen, sofern keine Kurzfasern zum Einsatz kommen[12]. Als Bestandteile neuer Hochtemperaturverbundmaterialien für Spezialanwendungen kommen die meisten keramischen Endlosfasern in Form von MMCs und CMCs zum Einsatz. Nichtoxidische Keramikfasern werden hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Im Vordergrund stehen dabei SiC-Keramikfasern, die in metallischen oder keramischen Verbundwerkstoffen als Verstärkungsfaser verwendet werden und für Isolationszwecke von Bedeutung sind[71, 81]. Beispielsweise werden SiC/Ti-Verbundwerkstoffe in Flugzeugtriebwerken eingesetzt[70]. Oxidische Keramikfasern

finden in vielen Gebieten Anwendung. Sie können als Verstärkungsfasern in eine keramische oder metallische Matrix eingebettet werden. Darüber hinaus eignen sie sich auf Grund ihrer im Vergleich zu nichtoxidischen Keramikfasern relativ kostengünstigen Herstellung zur Verwendung in der thermischen Isolation, als Katalysatorträger, Filter und Batterieseparatoren[1]. Der Verwendung zur thermischen Isolation bei Hochtemperaturanwendungen kommt zurzeit die größte Bedeutung zu, wie einige Beispiele verdeutlichen. Während Keramikfasern aus metastabilem Al_2O_3 in Isolationsplatten in Space Shuttles eingesetzt werden, werden ZrO_2-Fasern als Filze zur Isolation von Brennstofftanks in der Luft- und Raumfahrt verwendet[1]. Durch die Fortschritte bezüglich der Energieerzeugung in stationären Turbinen, Flugzeugtriebwerken, Raketen und Raumfahrzeugen entstand unweigerlich ein gesteigerter Bedarf an Strukturwerkstoffen mit überlegenen mechanischen Eigenschaften bei Langzeitanwendungen mit thermischer Wechselbelastung, in Bereichen hoher Drücke und unter korrosiven Bedingungen[93-94]. Im Hinblick auf die wachsenden Anforderungen im Hochtemperaturbereich, z. B. in Gasturbinen, haben Nickel-basierte Legierungen ihre Grenzen erreicht. Für den Betrieb von Gasturbinen bei höheren Temperaturen sind neue Werkstoffe mit hohen chemischen und mechanischen Stabilitäten bezüglich eines Einsatzes von mehreren zehntausend Stunden bei sehr hohen Temperaturen gefordert[1]. Keramischen Verbundwerkstoffen, die sich durch hohe Bruchdehnungen und eine hohe Schadenstoleranz auszeichnen und die nicht die von monolithischen Keramiken bekannte intrinsische Sprödigkeit aufweisen, wird zugeschrieben, diese Anforderungen erfüllen zu können[95]. Die Einsatzmöglichkeiten von keramischen Verbundwerkstoffen entstehen also dort, wo Hochleistungsmetalllegierungen bezüglich Temperaturbeständigkeit und mechanischer Belastbarkeit an ihre Grenzen stoßen, z. B. in der Luft- und Raumfahrt, im Brenner- und Turbinenbau und als Knochenersatzmaterialien. Vorteilhaft sind bei keramischen Verbundwerkstoffen neben den höheren Einsatztemperaturen im Vergleich zu Nickel-basierten Legierungen ihre geringe Dichte und die Beibehaltung der Festigkeit und Bruchzähigkeit bei hohen Temperaturen[93]. Die Strukturwerkstoffe

sind bei zahlreichen Anwendungen oxidierenden Bedingungen ausgesetzt, wodurch die Stabilität von keramischen Verbundwerkstoffen unter solchen Bedingungen essentiell geworden ist. Aus diesem Grund ist ein großes Interesse für die Entwicklung von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen entstanden, bei denen oxidische Keramikfasern in eine Oxidmatrix eingebettet werden. Diese ermöglichen neue Konzepte im Hochtemperatur-Leichtbau und sind für Anwendungen in oxidierender und korrosiver Atmosphäre bestens geeignet[68]. Auf Grund von Kornwachstum bei oxidischen Keramikfasern und einer Kriechneigung unter mechanischer Belastung bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C ist die Auswahl an Fasern für den Einsatz in Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen allerdings begrenzt.

3.3.2 Anforderungen

Bei Keramikfasern liegen die Anforderungen grundsätzlich in einer hohen thermischen und chemischen Stabilität, sowie in einer hohen mechanischen Belastbarkeit. Keramische Materialien zeichnen sich als einzige Werkstoffe durch eine Formstabilität im Hochtemperaturbereich aus. Monolithische Keramiken verfügen allerdings über eine intrinsische Sprödigkeit, sodass unter mechanischer Beanspruchung bei hohen Temperaturen ein Materialversagen nicht verhindert werden kann. Keramische Faserverbundwerkstoffe, die aus einer keramischen Matrix mit eingebetteten Keramikfasern aufgebaut sind, sind schadenstolerant und zeigen im Gegensatz zu monolithischen Keramiken im Schadensfall kein katastrophales Bruchverhalten. Der Gesamtverbund verhält sich trotz der Sprödigkeit der einzelnen Komponenten quasiduktil, sofern auftretende Risse sich in Abhängigkeit von der Mikrostruktur bevorzugt parallel zur Belastungsrichtung ausrichten[95]. Da die keramischen Verstärkungsfasern die Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen bestimmen, unterliegen sie speziellen Anforderungen. Ein wichtiges Qualitätskriterium für den Einsatz in Verbundwerkstoffen ist die Langzeitbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Über mehrere zehntausend Stunden muss Temperaturen von mehr als 1000 °C standgehalten werden. Zusätzlich ist auch

eine im Vergleich zu monolithischer Keramik höhere Bruchdehnung von Vorteil. Die Keramikfasern müssen Durchmesser zwischen 5 und 10 µm aufweisen. Zu geringe Faserdurchmesser führen beim Bruch zu inhalierbaren, physiologisch bedenklichen Partikeln, zu hohe Durchmesser bieten nicht genug Flexibilität. Bei Raumtemperatur sollten die Werte für E-Modul > 200 GPa und Festigkeit > 2000 MPa betragen, damit eine genügend hohe Steifigkeit und Festigkeit der Keramikfasern verfügbar ist[70]. Das richtige Maß an Steifigkeit ist für die Verwendung der Keramikfasern in keramischen Verbundwerkstoffen von großer Bedeutung. Während eine gewisse Biegsamkeit für die Herstellung eines Gewebes gegeben sein muss, muss die Steifigkeit (E-Modul) für einen optimalen Verstärkungseffekt der Matrix hinreichend groß sein. Bei mechanischer Belastung in Luftatmosphäre soll eine Langzeitstabilität der Fasern von mehr als eintausend Stunden bis mindestens 1300 °C gegeben sein. Weiterhin soll die Kriechrate unter solchen Bedingungen hinreichend gering sein. Die Anforderungen für die optimale Inkorporation von Keramikfasern in eine keramische Matrix liegen abgesehen von einer Keramikfaser mit adäquaten Eigenschaften in einer optimalen Faser/Matrix-Haftung und in der Matrix selbst. Die Faser/Matrix-Haftung soll kontrolliert schwach sein, damit im Schadensfall eine Rissablenkung und eine Rissverzweigung gewährleistet sind. Daneben leistet der Faser-Pullout einen wesentlichen Beitrag zur Schadenstoleranz des Gesamtverbunds[95]. Wichtig ist weiterhin ein ähnliches thermisches Verhalten von Faser und Matrix, damit bei thermischer Beanspruchung keine Spannungen entstehen. Bereits durch eine geringe mechanische Belastung wird im Gesamtverbund eine quasi-plastische Deformierbarkeit durch die Fasern erzeugt. Eine geringe Faser/Matrix-Haftung geht mit einer hohen Bruchzähigkeit und einer niedrigen Schubfestigkeit einher[2]. Im Falle einer optimalen Inkorporation der Keramikfasern in die Matrix bildet sich im Schadensfall eine Mikrorissigkeit aus, die auf Grund des durch die Fasern noch intakten Gesamtverbunds nicht zum Materialversagen führen kann[96]. Eine geringe Faser/Matrix-Haftung kann über zwei unterschiedliche Wege realisiert werden. Bei der Verwendung dichter Matrices führt eine vorhergehende Beschichtung der Fasern

zu weniger Wechselwirkungen zwischen Fasern und Matrix. Poröse Matrices haben dagegen den Vorteil, dass auf Grund der durch die Porosität verringerten Wechselwirkungen mit der Faser auf eine Beschichtung derselben im Vorfeld verzichtet werden kann. Dabei muss die Faser/Matrix-Haftung dennoch stark genug sein, dass im Schadensfall eine Übertragung der Last gewährleistet ist und eine genügend hohe Festigkeit des Verbundwerkstoffes entlang der Faserrichtung gegeben ist[95]. Die optimalen Konstellationen sind dabei für jeden keramischen Verbundwerkstoff individuell abzuwägen und zu realisieren.

3.4 Strukturelle Eigenschaften der Spinnsysteme

Die Eigenschaften der Keramikfasern werden unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung maßgeblich durch die Qualität der Grünfasern und damit auch durch die Fließeigenschaften der Spinnsysteme bestimmt. Je nach ausgewähltem Spinnverfahren werden die Spinnsysteme bezüglich ihrer Fließeigenschaften über rheologische Untersuchungen charakterisiert und entsprechend angepasst. In der vorliegenden Arbeit wurden die Spinnsysteme hinsichtlich ihrer Verarbeitung zu Grünfasern über ein Trockenspinnverfahren hergestellt, charakterisiert und adaptiert. Die Fließeigenschaften verschiedener Spinnsysteme wurden verglichen und im Hinblick auf die Spinnbarkeit bewertet. Die Spinnsysteme wurden mit einem definierten Lösungsmittelvolumen hergestellt und im Anschluss die Konzentration für die Verarbeitung entsprechend erhöht. Bei verdünnten Lösungen von Polymeren, sogenannten Partikellösungen, sind die geknäuelten Polymerketten so weit voneinander entfernt, dass zwischen den Molekülen keine Verschlaufungen auftreten und die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen vernachlässigbar sind[97]. Bei rheologischen Untersuchungen können die Polymerketten isoliert voneinander betrachtet werden, da sie auf Grund der fehlenden Wechselwirkungen unabhängig auf Deformationen reagieren können[98]. Beim Entfernen des Lösungsmittels steigt die Konzentration des Polymers in der Lösung an, sodass sich Verschlaufungen zwischen den Polymerketten ausbilden[99]. Der Anstieg bis zu einer gewissen Konzentration, der

sogenannten Überlappungskonzentration, führt zu einer Überlappung und schließlich einer Durchdringung der Polymermoleküle. Auf Grund dieser intermolekularen Wechselwirkungen entsteht ein temporäres physikalisches Netzwerk[100]. Diese Lösungsstrukturen sind durch unterschiedliches Fließverhalten gekennzeichnet. Die Ausbildung der Verschlaufungen wird nicht nur von intermolekularen Wechselwirkungen, sondern auch von der Solvatisierung und vom Molekulargewicht der Polymere beeinflusst. Generell können eine zunehmende Konzentration und damit verbundene intermolekulare Wechselwirkungen mit einer Zunahme der Viskosität assoziiert werden[98-100]. Das Fließverhalten der Spinnsysteme sowie die Kenntnis der Lösungsstrukturen sind für deren Fadenziehvermögen und damit für ihre Spinnbarkeit bedeutend. Voraussetzungen für die Faserbildung sind das Vorliegen linearer Polymerketten sowie die Spinnbarkeit. Die Spinnbarkeit der keramikbildenden Spinnsysteme wird analog zur Herstellung von Polymerfasern durch ein geeignetes strukturviskoses und viskoelastisches Fließverhalten gewährleistet. Die Orientierung der Polymerketten ist auf Grund ihrer Pyrolyse während der thermischen Behandlung für die Struktur der Keramikfasern allerdings nicht relevant. Für die Faserbildung muss ein bestimmtes Verhältnis der viskosen und elastischen Anteile der Spinnsysteme vorliegen. Dieses Verhältnis ist polymerspezifisch und abhängig von der Zusammensetzung der Spinnsysteme. Damit ergeben sich für jedes Spinnsystem individuelle Eigenschaften, die durch den Zusatz von Additiven weiter angepasst werden können[101]. Bei der Verarbeitung der Spinnsysteme über einen Spinnprozess erfolgen starke mechanische Beanspruchungen vor allem in und nach der Spinndüse durch die Extrusion der Spinnsysteme und das Abziehen der verfestigten Fasern. Bei der Deformation werden die Polymere entknäuelt und die linearen Polymerketten parallel zur Faserachse ausgerichtet. Es kommt zur Entschlaufung der Polymerketten und zu einer irreversiblen Verschiebung in Richtung der Scherkraft. Die Spinnbarkeit der Spinnsysteme kann grundsätzlich in Korrelation mit ihrem Fließverhalten gebracht werden[102-103]. Die Charakterisierung der Spinnsysteme hinsichtlich ihrer

Fließeigenschaften, sowie die Anpassung an ein Trockenspinnverfahren kann über rheologische Untersuchungen erfolgen[98, 104].

3.5 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre von den Fließ- und Deformationserscheinungen von Festkörpern, Flüssigkeiten und kolloidalen Systemen unter dem Einfluss äußerer Kräfte. Die Gesetzmäßigkeiten und ihre Abhängigkeit von der physikalischen und chemischen Struktur fließender Substanzen lassen sich mit Hilfe rheometrischer Messungen erfassen und beschreiben. Damit ist die zentrale Aufgabe der Rheologie das Messen, Beschreiben und Erklären der durch äußere Kraft und resultierende Deformation auftretenden Phänomene[104]. Über konstitutive Gleichungen, die teilweise exakt und teilweise empirisch sind, lässt sich eine Beziehung zwischen den aufgewandten Kräfte und den Deformationen herstellen. Das Fließverhalten einer Substanz ist für die Produktion, Lagerung und Anwendung ebenso bedeutend wie für das Fadenziehvermögen und damit für die Spinnbarkeit flüssiger Systeme[102, 105]. Beispiele angewandter Rheologie sind in verschiedenen Bereichen der Wissenschaft zu finden[104, 106-109].

3.5.1 Belastung und resultierende Deformation

Die Charakterisierung des Fließverhaltens eines Materials erfolgt durch die Einwirkung definierter Kräfte und die detaillierte Beschreibung der resultierenden Deformation in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Je nach Richtung der einwirkenden Kraft auf die zu deformierende Substanz wird zwischen drei für die Rheometrie relevanten Fällen (Dehnung, Stauchung und Scherung) unterschieden. Grundsätzlich kann eine Substanz auf zwei unterschiedliche Arten geschert werden: kontinuierlich (Rotation) oder in Form einer schwingenden Bewegung um eine Ruhelage (Oszillation). Mit Hilfe eines Zwei-Platten-Modells (Abbildung 3.5.1) lassen sich die zur Beschreibung der jeweiligen Deformation erforderlichen physikalischen Größen näher erläutern[98, 106, 110].

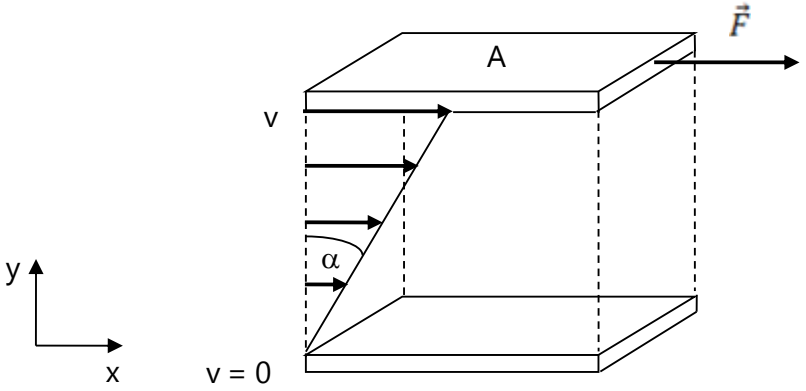

Abbildung 3.5.1: Zwei-Platten-Modell: Kontinuierliche Deformation (Rotationsbewegung) einer Substanz durch Einfluss einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und einer Schubspannung τ. Der Winkel α beschreibt den Unterschied zwischen der Ursprungslage und der erreichten Lage nach der Deformation.

Durch die Bewegung einer oberen Platte der Fläche A mit einer Kraft $\vec{F}$ gegen eine untere ruhende Platte wird das zwischen den beiden Platten befindliche Material um die Strecke dx in x-Richtung geschert. Es werden laminare Schichtströmungen erzeugt, deren Geschwindigkeiten von der oberen bewegten Platte zur unteren ruhenden Platte linear abnehmen. Daraus resultiert ein Geschwindigkeitsgradient $\frac{dv}{dy}$, der auch als Deformations- oder Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bezeichnet wird. Mit den folgenden rheologischen Grundgleichungen lassen sich die Schervorgänge im Zwei-Platten-Modell beschreiben:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dy}\right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \tag{3.1}$$

Deformation: $$\gamma \equiv \frac{dx}{dy} = \tan\alpha \tag{3.2}$$

Deformationsgeschwindigkeit [s^{-1}]: $$\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} \tag{3.3}$$

Schubspannung [Pa]: $$\tau = \frac{\vec{F}}{A} = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{3.4}$$

Stationäre Scherviskosität [Pa·s]: $$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{3.5}$$

Durch Bezug der für die Scherung aufzuwendenden Kraft $\vec{F}$ auf die Fläche A ergibt sich die Schubspannung τ, die laut Gleichung 3.4 mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ über die Viskosität η verknüpft ist. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit (Gleichung 3.5) resultiert in für verschiedene Substanzklassen typischen Fließeigenschaften, sodass zwischen newtonschem, strukturviskosem und dilatantem Fließverhalten unterschieden werden kann. In Abbildung 3.5.2 sind die entsprechenden Viskositätskurven gezeigt. Newtonsches Fließverhalten liegt vor, wenn die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit und die Schubspannung folglich proportional zur Schergeschwindigkeit ist. Dieses Verhalten wird beispielsweise bei stark verdünnten Polymerlösungen, Wasser oder Blutplasma beobachtet. Charakteristisch für ein strukturviskoses Fließverhalten ist die Abnahme der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Beispiele hierfür sind Polymerschmelzen, konzentrierte Polymerlösungen und Lackfarben. Materialien mit dilatantem Fließverhalten zeigen eine Zunahme der Viskosität bei steigender Schergeschwindigkeit[106].

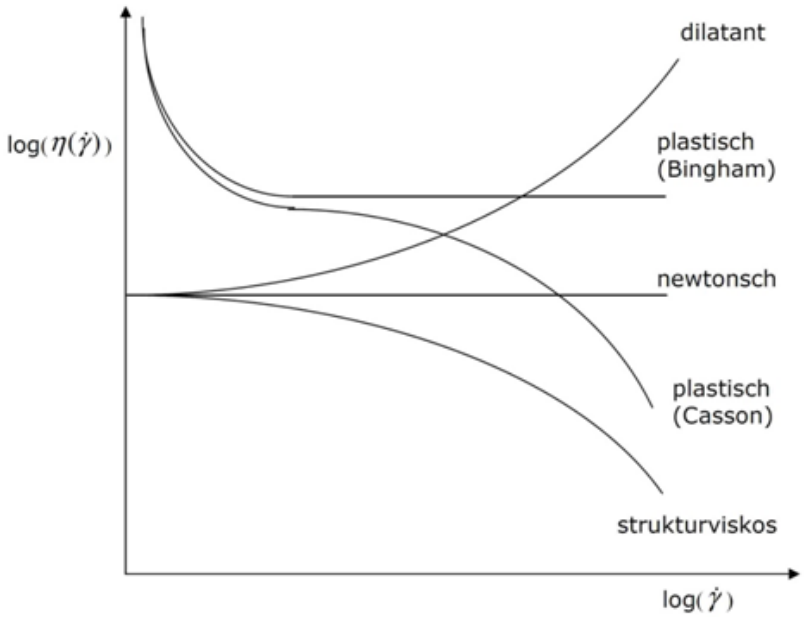

Abbildung 3.5.2: Viskositätskurven zur Beschreibung des Fließverhaltens[105].

3.5.2 Linear-viskoelastisches Verhalten

Viele Materialien verfügen sowohl über viskose als auch über elastische Eigenschaften und werden damit als viskoelastische Materialien bezeichnet. Das Konzept der Viskoelastizität beschreibt die Eigenschaften eines Materials in Abhängigkeit von der Zeit. Die Theorie der linearen Viskoelastizität beschreibt hierbei diejenigen rheologischen Phänomene von Polymerlösungen und –schmelzen, die mit dem Erhalt der Ruhestruktur des temporären physikalischen Netzwerks aus verschlauften Molekülketten verbunden sind. Die Theorie der nichtlinearen Viskoelastizität beschreibt viskoelastische Phänomene, die mit einem Abbau der temporären Netzwerkstruktur verbunden sind. Mit Hilfe oszillatorischer Messungen können die rheologischen Parameter zur Beschreibung der linearen Viskosität ermittelt werden[105-106]. Solche Messungen sind auf Grund der oszillatorischen Bewegungen mit kleinen Frequenzen und Amplituden um die Ruhelage von Vorteil. So wird die Ruhestruktur kaum gestört und eine getrennte Darstellung von viskosen und elastischen Anteilen zugänglich. Bei den oszillatorischen Messungen wird die in einem Spalt zwischen zwei Platten befindliche Probe mit einer periodischen Deformation γ(t) beansprucht, wobei in der Probe eine ebenfalls periodische Spannung τ(t) erzeugt wird, die gegenüber der vorgegebenen Deformation eine Phasenverschiebung δ aufweist.

Periodische Deformation: $$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (3.6)$$

Phasenverschobene Antwort: $$\tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) \quad (3.7)$$

Kreisfrequenz der Schwingung:	ω	[rad·s^{-1}]
Spannungsamplitude:	τ_0	[Pa]
Deformationsamplitude:	γ_0	[-]

Das rheologische Verhalten kann unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung wie folgt eingeteilt werden:

elastisches Verhalten: $\delta = 0$

viskoelastisches Verhalten: $0 < \frac{\pi}{2} < \delta$

viskoses Verhalten: $\delta = \frac{\pi}{2}$

Für die rheologischen Berechnungen ist die Einführung komplexer Zahlen sinnvoll. Die Erweiterung der Spannung und der Deformation durch die entsprechenden imaginären Anteile führt zu folgender Definition der rheologischen Größen:

$$\tau^* \equiv \tau_0 \cdot [\cos(\omega \cdot t + \delta) + i \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)] = \tau_0 \cdot e^{i \cdot (\omega \cdot t + \delta)} \tag{3.8}$$

$$\gamma^* \equiv \gamma_0 \cdot [\cos(\omega \cdot t) + i \cdot \sin(\omega \cdot t)] = \gamma_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \tag{3.9}$$

$$\dot{\gamma}^* \equiv \frac{d}{dt}(\gamma^*) = i \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \tag{3.10}$$

Die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens kann durch den komplexen Modul $G*$ erfolgen, der als Quotient aus komplexer Spannung und komplexer Deformation definiert ist:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot e^{i \cdot \delta} = G' + i \cdot G'' \tag{3.11}$$

Der Speichermodul G' beschreibt die elastische Komponente, d.h. die während des Schervorgangs im Material reversibel gespeicherte Deformationsenergie. Der Verlustmodul G'' beschreibt die viskose Komponente, d.h. die während des Schervorgangs des Materials irreversibel verlorene Deformationsenergie.

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos\delta \tag{3.12}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin\delta \tag{3.13}$$

Der Verlustfaktor $\tan\delta$ wird als Quotient aus Verlust- und Speichermodul berechnet:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{3.14}$$

Es gilt: $\tan\delta > 1$ dominierendes viskoses Verhalten

$\tan\delta < 1$ dominierendes elastisches Verhalten.

Die Verknüpfung des Betrag des komplexen Schubmoduls $G*$ mit der Spannungsamplitude und Deformationsamplitude ist in Gleichung 3.15 wiedergegeben. Für die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens eines Materials mit der komplexen Viskosität in Kombination mit dem komplexen Schubmodul sind folgende Gleichungen definiert:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \tag{3.15}$$

$$\eta^* \equiv \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} \tag{3.16}$$

$$\eta^* = \frac{\tau_0}{i\cdot\omega\cdot\gamma_0}\cdot e^{i\cdot\delta} = \frac{G^*}{i\cdot\omega} = \eta' - i\cdot\eta'' \tag{3.17}$$

η' repräsentiert das viskose Verhalten, während η'' das elastische Verhalten beschreibt. Für Realteil und Imaginärteil der komplexen Viskosität sowie für die komplexe Viskosität ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\omega\cdot\gamma_0}\cdot\sin\delta = \frac{G''}{\omega} \tag{3.18}$$

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\omega\cdot\gamma_0}\cdot\cos\delta = \frac{G'}{\omega} \tag{3.19}$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{\sqrt{G'^2+G''^2}}{\omega} = \frac{\tau_0}{\omega\cdot\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \tag{3.20}$$

Der Betrag der komplexen Viskosität ist damit das Verhältnis aus der Spannungsamplitude und der Deformationsgeschwindigkeitsamplitude.

Die Fließeigenschaften der Präkursor-Spinnsysteme für YAG-Keramikfasern wurden im Rahmen dieser Arbeit über rheologische Messungen bestimmt. Konkret wurden Oszillationsmessungen an einem Rheometer mit Platte/Platte-Geometrie durchgeführt. Es wurden der Speichermodul G', der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ gemessen. Angesichts einer Verarbeitung der Spinnsysteme im Trockenspinnverfahren wurden die Oszillationsmessungen bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 45 °C in Schritten von 10 °C durchgeführt. Durch Anwendung des Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzips lassen sich aus den bei verschiedenen Temperaturen angefertigten Messungen temperaturunabhängige Masterkurven erstellen. Die Masterkurven erlauben die Interpretation des Fließverhaltens von Materialien über große Frequenzbereiche. Damit lässt sich das Verhalten der während des Trockenspinnprozesses unterschiedlichen Schervorgänge beschreiben. Mit Hilfe eines dreiparametrigen Carreau-Ansatzes wurden die erhaltenen Viskositätsfunktionen angepasst und die Nullviskositäten bestimmt[111].

3.6 Sintern und Sinteradditive

Bei der thermischen Umsetzung von keramikbildenden Grünkörpern zu kompakten keramischen Materialien ist eine optimale Prozessführung für die Qualität des Produkts von großer Bedeutung. Die Pyrolyse- und Sinterprozesse müssen so gesteuert werden, dass keramische Materialien mit möglichst feinkristallinem Gefüge, geringer Porosität und hoher Festigkeit erhalten werden, um den Anforderungen für den Einsatz als Hochleistungswerkstoffe genügen zu können. Der Sinterprozess ist dabei neben der Wahl der Ausgangsmaterialien der wichtigste Einflussfaktor für die Beschaffenheit der gesinterten Keramik. Zur gezielten Einflussnahme auf das Gefüge ist das Verständnis der Vorgänge während des Sinterprozesses unerlässlich. Als Definition des Sinterprozesses kann grundsätzlich eine durch eine Temperaturbehandlung herbeigeführte Verfestigung bzw. Verdichtung des aus kompaktierten Pulverteilchen bestehenden Grünkörpers zu einem mehr oder weniger dichten keramischen Körper verstanden werden[67]. Zu den Details der stattfindenden

Vorgänge finden sich in der Literatur unterschiedliche Ansichten. Dabei ist allen gemein, dass als Ausgangsform eine Partikelpackung vorliegt, in der der chemische Stofftransport durch eine Wärmebehandlung ermöglicht wird und dabei üblicherweise eine Schwindung wegen des Auffüllens des Porenraums mit Materie auftritt. Darüber hinaus können neben der Formveränderung der Partikel durch Diffusionsprozesse auch chemische Reaktionen auftreten[67]. Die treibende Kraft für die Verdichtung beim Sintern ist die Verringerung der Oberflächenenergie. Zu Beginn des Sinterprozesses liegen sehr kleine Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer dadurch hohen Oberflächenenergie vor. Während des Sinterns wachsen die Partikel, sodass die spezifische Oberfläche und damit die Oberflächenenergie verringert, der Anteil an abgesättigten chemischen Bindungen erhöht und eine Verfestigung des Körpers hervorgerufen werden. Die Mechanismen während des Sinterns verlaufen vorwiegend kontrolliert durch Oberflächen- und Volumendiffusion, wodurch Materialtransporte bei hohen Temperaturen zugelassen werden. Im Allgemeinen werden durch Umordnung der Teilchen Porenräume aufgefüllt und damit die Differenzen der Oberflächenenergien konkaver und konvexer Oberflächen ausgeglichen. Der Sinterprozess kann generell sowohl unter Einwirkung eines äußeren Drucks als auch durch ein Vakuum unterstützt werden, sodass der keramische Festkörper bei günstigen Sinterbedingungen seine theoretische Dichte erreichen kann[67]. Beim Sintern von Keramikfasern gestaltet sich eine solche Unterstützung des Sinterprozesses allerdings schwierig, weil sie mit der Schädigung der Faserstruktur einhergeht. Aus diesem Grund werden Keramikfasern ohne äußeren Druck oder Vakuum gesintert. Grundsätzlich kann beim Sintern zwischen zwei Prozessabläufen unterschieden werden: Festphasensintern und Flüssigphasensintern. Beim Festphasensintern erfolgt die Verdichtung und Verfestigung durch Wärmebehandlung ohne das Auftreten einer Schmelze. Grundlegend für das Flüssigphasensintern ist hingegen die Bildung einer flüssigen Phase bei entsprechender Temperaturführung. Über die Verringerung der Oberflächen- und Grenzflächenenergie durch Partikelwachstum und damit einhergehende Reduktion

der spezifischen Oberfläche hinaus kann eine weitere, chemische Triebkraft für den Sintervorgang über das erhöhte chemische Potential von miteinander reagierenden Ausgangsstoffen gegeben sein. Beim sogenannten Reaktionssintern werden der Sinterprozess und die Mikrostruktur durch die ablaufenden chemischen Reaktionen stark beeinflusst[67]. Die Prozessparameter jeglicher thermischer Umsetzungen wie Heizraten, Pyrolyse- und Sintertemperaturen und Haltezeiten sind stark vom Ausgangsmaterial abhängig. Für YAG-Keramikfasern werden typischerweise 2 bis 10 $K \cdot min^{-1}$, 900 bis 1600 °C und 10 bis 120 min gewählt[76]. Generell wird das Sintern von YAG-Keramiken dem Festphasensintern zugeordnet. Eine Erzeugung der YAG-Keramik aus zwei Ausgangsstoffen während des Sinterns, wie in der vorliegenden Arbeit, wird als mehrphasiges Festphasensintern mit Reaktion definiert. Die Hauptphänomene aller zuvor dargestellten Sinterprozesse sind (a) Poreneliminierung verbunden mit einer Schwindung, (b) Kornwachstum und (c) Porenwachstum, jeweils ohne Formveränderung. Da das Sintern ein kontinuierlicher und schwer scharf abzugrenzender Prozess ist, lässt sich der gesamte Sinterverlauf in drei Stadien unterteilen, die teilweise ineinandergreifen: (i) Anfangsstadium, (ii) Zwischenstadium und (iii) Endstadium[67].

Das Anfangsstadium ist gekennzeichnet durch die Bildung von Sinterhälsen sowie Sinterhalswachstum. Es besteht eine offene Porosität. Die Schwindung ist mit bis zu 5 % in diesem Stadium noch sehr gering. Die Sinterhälse entstehen zwischen zwei sich berührenden Kugeln. Die Verbindung der Kugeln kann dabei mit und ohne Schwindung erfolgen (Abbildung 3.6.1 *links*). Die Entstehung des Halses wird durch einen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus hervorgerufen, bei dem Substanz an der Kornoberfläche verdampft und am Hals kondensiert. Durch Weiterführung dieses Mechanismus kommt es zum Sinterhalswachstum[67]. Neben diesem Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus finden beim Sintern weitere Transportvorgänge über Diffusionsmechanismen statt, die in Abbildung 3.6.1 (*rechts*) schematisch dargestellt sind. Es wird zwischen Oberflächen-, Volumen- und Grenzflächendiffusion unterschieden. Die reine Oberflächendiffusion bewirkt eine

Verschlankung der Partikel durch äquatoriales Abtragen von Material und Transport an die Sinterhälse (Erhalt von verschlankten Teilchenketten). Während Verdampfung und Wiederkondensation, Oberflächendiffusion und der Abtransport von Oberflächenatomen keine Schwindung hervorrufen, resultiert die Volumendiffusion und die Korngrenzendiffusion, die Material aus der Korngrenze transportiert, zu einer Schwindung.

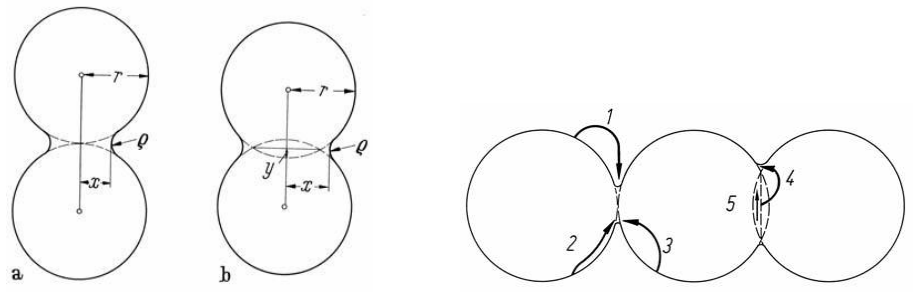

Abbildung 3.6.1: *links*: Kugelmodell für das Sintern, (a) ohne Schwindung, (b) mit Schwindung; *rechts*: Darstellung der möglichen Transportwege von Materie zum Sinterhals über (1) Verdampfung-Kondensation, (2) Oberflächendiffusion, (3) Volumendiffusion von Oberfläche, (4) Volumendiffusion von Korngrenze, (5) Grenzflächendiffusion[67].

Durch fortschreitendes Sintern kommt es im Zwischenstadium durch weiteres Sinterhalswachstum zu einer Annäherung der Körner und zu einer Änderung der Geometrie der Körner[67]. Während das Gefüge zunächst noch aus in ihrer Form erkennbaren Körnern besteht, die kanalförmig mit Poren durchzogen sind, erfolgt im Verlauf des Zwischenstadiums Kornwachstum und die Poren schwinden, wobei durch Porenvereinigung größere Poren entstehen können. Aus immer enger werdenden Kanalporen erfolgt auf Grund der hervorgerufenen Instabilität die Bildung isolierter Poren. Dieses Stadium wird mit der Hauptschwindung assoziiert.

Das Endstadium ist geprägt von einer stark abnehmenden Schwindungsrate[67]. Es dominieren Kornwachstum, Porenschwund und Porenwachstum. Die Poren sind geschlossen und befinden sich an Korngrenzen, Tripelpunkten oder im Korninneren. Mit fortschreitender Verdichtung erfolgt eine Begradigung der Korngrenzen durch Korngrenzenwanderung. Dieser Mechanismus ist schematisch an einem

zweidimensionalen Korngefüge in Abbildung 3.6.2 gezeigt. Während Körner mit weniger als sechs Seiten konvexe Korngrenzen haben, verfügen Körner mit mehr als sechs Seiten über konkave Korngrenzen. Da konkave Oberflächen eine höhere Grenzflächenenergie als konvexe Oberflächen aufweisen, bewegen sich die Korngrenzen in Richtung der Zentren der kleineren Körner, um einen Zustand geringerer Energie einzunehmen. Dabei wachsen die großen Körner auf Kosten der kleinen, sodass die durchschnittliche Korngröße zunimmt und die Anzahl der Körner reduziert wird[67].

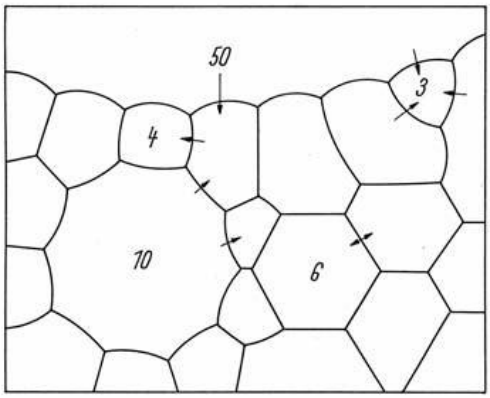

Abbildung 3.6.2: Zweidimensionales Korngefüge. Die Pfeile geben die Bewegung der Korngrenzen an[67].

Zur Verbesserung des Sinterverhaltens und der Hochtemperatureigenschaften von gesinterten YAG-Keramiken ohne die Anwendung von Vakuum oder äußerem Druck eignet sich die Zugabe von geringen Mengen an Sinteradditiven. Sie unterstützen die zur Schwindung beitragenden Diffusionsmechanismen wie Korngrenzen- und Volumendiffusion bei gleichzeitiger Zurückdrängung der zum Kornwachstum führenden Oberflächendiffusion und Verdampfung-Wiederkondensations-Mechanismen[67]. Die Sinteradditive können dazu entweder homogen in der Faser verteilt sein oder sich als sekundäre Phase an den Korngrenzen anreichern. Mögliche Sinteradditive für YAG-Keramiken sind anhand ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften auszuwählen. Die Verwendung von Verbindungen mit Mg^{2+}, Si^{4+} oder Li^{+} ist dabei am weitesten verbreitet[31, 92, 112-115].

3.7 Phasenanalyse über Röntgenpulverdiffraktometrie

Kristalline Festkörper bestehen über ihr gesamtes Volumen aus periodisch angeordneten atomaren Bausteinen, die sowohl über eine Nahordnung als auch über eine Fernordnung in allen drei Raumrichtungen verfügen. Folglich sind Kristalle homogene, aber anisotrope Festkörper, die durch die kleinste, sich wiederholende Struktureinheit, die Elementarzelle, beschrieben werden[116]. Kristalle mit ihrer dreidimensionalen Anordnung sind in der Lage, Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge den interatomaren Abständen in Kristallen entspricht, zu beugen. Durch die Durchführung von Beugungsexperimenten und die Auswertung der erhaltenen Beugungsbilder kann der Aufbau eines Kristalls abgeleitet werden. Die Beugung der Strahlung erfolgt an den Netzebenen der Kristalle. Wegen des regelmäßigen dreidimensionalen Aufbaus des Kristallgitters besteht zu jeder Netzebene eine Schar von parallel angeordneten Atomschichten. Ihre räumliche Orientierung im Translationsgitter wird durch die *Miller*-Indizes (h, k, l) eindeutig vorgegeben. Eine konstruktive Interferenz liegt vor, wenn der Gangunterschied $2d_{hkl}\sin\Theta$ der Strahlen bei ihrer Reflexion an den Netzebenenscharen einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entspricht. Die Bedingung ist also, dass Einfallswinkel gleich Beugungswinkel ist und der Winkel Θ zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene einen ganz speziellen Wert annimmt, der vom Netzebenenabstand d_{hkl} des Kristalls und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung abhängt[117]. Dieser Zusammenhang lässt sich durch die Bragg'sche Gleichung beschreiben:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \tag{3.21}$$

Beugungsordnung:	n	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung:	λ	[pm]
Netzebenenabstand:	d_{hkl}	[pm]
Beugungswinkel:	Θ	[°]

Das Beugungsmuster gibt Aufschluss über den Aufbau des Kristalls. Die Kristallstruktur lässt sich dabei aus der Intensität und der Lage der Röntgenreflexe ableiten[118]. Die Klassifizierung kristalliner Festkörper erfolgt durch die Einteilung in sieben Kristallsysteme (triklin, monoklin, orthorhombisch, rhomboedrisch oder trigonal, hexagonal, tetragonal, kubisch). Die Kristallsysteme unterscheiden sich in den Kantenlängen, Winkeln und der Symmetrie[110, 116-118].

Die Phasenanalyse von polykristallinen oxidischen Keramikfasern kann durch Messungen am Pulverdiffraktometer erfolgen. Diese Messungen erlauben die Identifizierung der Phasenzusammensetzungen und der Überprüfung der Phasenreinheit, wobei an amorphen Verbindungen keine Beugung erfolgen kann. Die resultierenden Diffraktogramme werden dazu mit anderen bereits gemessenen Proben sowie mit aus Literaturdaten simulierten Beugungsmustern bekannter Nebenprodukte und der Zielkeramik verglichen.

Literaturquellen

[1] R. Naslain, in *Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications* (Ed.: F. T. Wallenberger), Kluwer Academic Publishers, Boston, **2000**.

[2] W. Krenkel, *Ceramic Matrix Composites*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[6] D. M. Wilson, L. R. Visser, *Composites, Part A* **2001**, *32*, 1143.

[12] B. Clauss, D. Schawaller, *Adv. Sci. Technol.* **2006**, *50*, 1.

[13] A. R. Bunsell, M. H. Berger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2249.

[14] B. Clauss, in *Ceramic Matrix Composites* (Ed.: W. Krenkel), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[15] G. S. Corman, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 379.

[16] G. S. Corman, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1991**, *12*, 1745.

[17] S. Karato, Z. Wang, K. Fujino, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 6458.

[18] T. A. Parthasarathy, T.-I. Mah, K. A. Keller, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1756.

[19] W. B. Hillig, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 129.

[20] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, B. Lent, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 527.

[21] W. Y. Ching, Y.-N. Xu, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12815.

[22] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, *Scand. J. Metall.* **2001**, *30*, 175.

[23] I. Warshaw, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, *42*, 434.

[24] M. C. Wilding, in *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* (Eds.: J. F. Shackelford, R. H. Doremus), Springer, New York, **2008**.
[25] X. Guo, K. Sakurai, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 451.
[26] X. Guo, K. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 1230.
[27] J. Alkebro, S. Begin-Colin, A. Mocellin, R. Warren, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2169.
[28] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2395.
[29] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, *Opt. Mater.* **2004**, *25*, 407.
[30] P. Ramanujam, B. Vaidhyanathan, J. Binner, A. Anshuman, C. Spacie, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 4179.
[31] J. Li, F. Chen, W. Liu, W. Zhang, L. Wang, X. Ba, Y. Zhu, Y. Pan, J. Guo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2971.
[32] Z.-h. Chen, J.-t. Li, J.-j. Xu, Z.-g. Hu, *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 1709.
[33] G. Gowda, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 1029.
[34] A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* **2004**, *26*, 123.
[35] K. Devi, *Def. Sci. J.* **2008**, *58*, 545.
[36] Q. Lu, W. Dong, H. Wang, X. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 490.
[37] R. Manalert, M. N. Rahaman, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 3453.
[38] F. Qiu, X. Pu, J. Li, X. Liu, Y. Pan, J. Guo, *Ceram. Int.* **2005**, *31*, 663.
[39] X. Guo, P. S. Devi, B. G. Ravi, J. B. Parise, S. Sampath, J. C. Hanson, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1288.
[40] K. Guo, H.-H. Chen, X. Guo, X.-X. Yang, F.-F. Xu, J.-T. Zhao, *J. Alloy. Compd.* **2010**, *500*, 34.
[41] K. Laishram, R. Mann, N. Malhan, *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3743.
[42] S. Roy, L. Wang, W. Sigmund, F. Aldinger, *Mater. Lett.* **1999**, *39*, 138.
[43] P. Vaqueiro, M. A. López-Quintela, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2836.
[44] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, J. Chevalier, L. Montanaro, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2957.
[45] R. S. Roth, *Phase Equilibria Diagrams, Vol. XIII: Oxides*, The American Ceramic Society, Westerville, **2001**.
[46] S. Geller, E. A. Wood, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 563.
[47] N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. Y. Galadhov, K. S. Nikogosyan, N. V. Vinogradova, *Russ. Chem. B.* **1964**, *13*, 1076.
[48] M. S. Lehmann, A. N. Christensen, H. Fjellvag, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 123.
[49] Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10530.
[50] F. Euler, J. A. Bruce, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 971.
[51] J. Caslavsky, D. Viechnicki, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1709.
[52] B. Cockayne, *J. Less Common Met.* **1985**, *114*, 199.
[53] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, C.-T. Tsai, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2681.
[54] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 225.
[55] H. Huang, H. Gong, D. Tang, O. K. Tan, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 716.

[56] T.-I. Mah, T. A. Parthasarathy, H. Lee, *J. Ceram. Process. Res.* **2004**, *5*, 369.
[57] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 344.
[58] Y. Liu, Z.-F. Zhang, B. H. King, J. W. Halloran, R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 385.
[59] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 961.
[60] K. R. Han, H. J. Koo, C. S. Lim, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1598.
[61] S. Bhattacharyya, S. Ghatak, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 29.
[62] R. Wynne, J. L. Daneu, T. Y. Fan, *Appl. Opt.* **1999**, *38*, 3282.
[63] L. J. Atherton, S. A. Payne, C. D. Brandle, *Annu. Rev. Mater. Sci* **1993**, *23*, 453.
[64] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 182.
[65] L. V. Soboleva, A. P. Chirkin, *Crystallogr. Rep.* **2003**, *48*, 883.
[66] M. T. Portella, P. Montelmacher, A. Bourdon, P. Evesque, J. Duran, J. C. Boltz, *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 4928.
[67] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, (Ed.: R. Telle), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
[68] J. Göring, in *Keramische Verbundwerkstoffe* (Ed.: W. Krenkel), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
[69] M. van Roode, A. Bhattacharya, M. K. Ferber, *ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea, and Air*, **2009**, 273.
[70] A. R. Bunsell, Berger, M.-H., *Fine Ceramic Fibers*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
[71] E. Fitzer, J. Schlichting, *Materialwiss. Werkstofftech.* **1980**, *11*, 330.
[72] B. H. King, J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2141.
[73] B. H. King, Y. Liu, S. Baskaran, R. M. Laine, J. W. Halloran, *Part. Sci. Technol.* **1992**, *10*, 121.
[74] B. H. King, Y. Liu, R. M. Laine, J. W. Halloran, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1993**, *14*, 639.
[75] G. N. Morscher, K. C. Chen, K. S. Mazdiyasni, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1994**, *15*, 181.
[76] Y. Liu, Z.-F. Zhang, J. W. Halloran, R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 629.
[77] R. Pullar, M. Taylor, A. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 1577.
[78] R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1759.
[79] R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1747.
[80] D. Popovich, J. L. Lombardi, B. H. King, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1997**, *18*, 65.
[81] F. T. Wallenberger, *Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2000**.
[82] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 398.
[83] M. E. Pozo de Fernandez, C. Kang, P. L. Mangonon, *Chem. Eng. Prog.* **1993**, *89*, 49.
[84] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 3.
[85] C. Bauder, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2011**.
[86] D. M. Wilson, L. R. Visser, in *Processing of Fibers & Composites Conference*, Barga, Italy, **2000**.

[87] D. M. Wilson, *New High Temperature Oxide Fibers*, http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/New_High_Temp_Oxide_Fibers.pdf, **2000**.
[88] M. D. Petry, T.-I. Mah, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 2801.
[89] C. Li, Y. Zhang, H. Gong, J. Zhang, L. Nie, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 31.
[90] M. J. Morton, J. D. Birchall, J. E. Cassidy, ICI Ltd., *Fibres*, UK 1360200, **1974**.
[91] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. T. Mueller, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 1380.
[92] S. Bhattacharyya, T. K. Mukhopadhyay, K. Dana, S. Ghatak, *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3463.
[93] M. B. Ruggles-Wrenn, T. Kutsal, *Composites, Part A* **2010**, *41*, 1807.
[94] F. W. Zok, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 3309.
[95] M. Schmücker, *TUContact* **2004**, *14*, 63.
[96] M. Schmücker, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2007**, *38*, 698.
[97] J. Schurz, *Kolloid Z. Z.Polym,* **1968**, *227*, 72.
[98] G. Schramm, *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Thermo Electron, Karlsruhe, **2004**.
[99] J. Schurz, *Rheol. Acta* **1975**, *14*, 293.
[100] M. D. Lechner, *Makromolekulare Chemie*Birkhäuser Basel, Basel, **2010**.
[101] D. B. Braun, M. R. Rosen, *Rheology Modifiers Handbook*, William Andrew Publishing Norwich, N. Y., **2000**.
[102] A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Kolloid Z. Z.Polym,* **1964**, *198*, 60.
[103] A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Kolloid Z. Z.Polym,* **1964**, *199*, 9.
[104] L. Gehm, *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*, Vincentz Network, Hannover, **1998**.
[105] D. Schawaller, A. Müller, *Grundlagen der Rheologie - Klassifizierung und Charakterisierung*, Universität Stuttgart, **2012**.
[106] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, Hannover, **2012**.
[107] B. Bruno, G. Taylor, S. Rowland, S. Baloga, *B. Volcanol.* **1994**, *56*, 193.
[108] G. B. Thurston, *Biophys. J.* **1972**, *12*, 1205.
[109] M. H. Pahl, W. Gleißle, H. M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1995**.
[110] A. Müller, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2013**.
[111] Rheometrics Scientific Software RSI Orchestrator, V.6.5.8.
[112] X. Ba, J. Li, Y. Zeng, Y. Pan, B. Jiang, W. Liu, W. Liang, J. Liu, J. Guo, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 4639.
[113] Y. Sang, H. Liu, Y. Lv, J. Wang, T. Chen, D. Liu, X. Zhang, H. Qin, X. Wang, R. I. Boughton, *J. Alloy. Compd.* **2010**, *490*, 459.
[114] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M. P. Dariel, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5513.
[115] G. de With, H. J. A. van Dijk, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1669.
[116] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.

[117] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
[118] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2011**.

4 Experimenteller Teil

Die Herstellung von Yttrium-Aluminium-Granat-Keramikfasern (YAG-Keramikfasern) über molekulardisperse Spinnsysteme gliedert sich generell in folgende Teilschritte: die Auswahl von keramikbildenden und keramischen Präkursoren und Additiven, die Synthese der Spinnsysteme mit adaptierten rheologischen Eigenschaften, die Verarbeitung der Systeme über manuelle und technische Prozesse zu Grünfasern und die thermische Umsetzung der Grünfasern über Pyrolyse- und Sintervorgänge zu Keramikfasern. Ein allgemein gültiges Schema zur Herstellung von YAG-Keramikfasern ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Auswahl der keramikbildenden und keramischen Präkursoren und Additive haben dabei erheblichen Einfluss auf die Fließeigenschaften, die Prozessparameter, die Stabilitäten der Spinnsysteme und die strukturellen Eigenschaften der Keramikfasern.

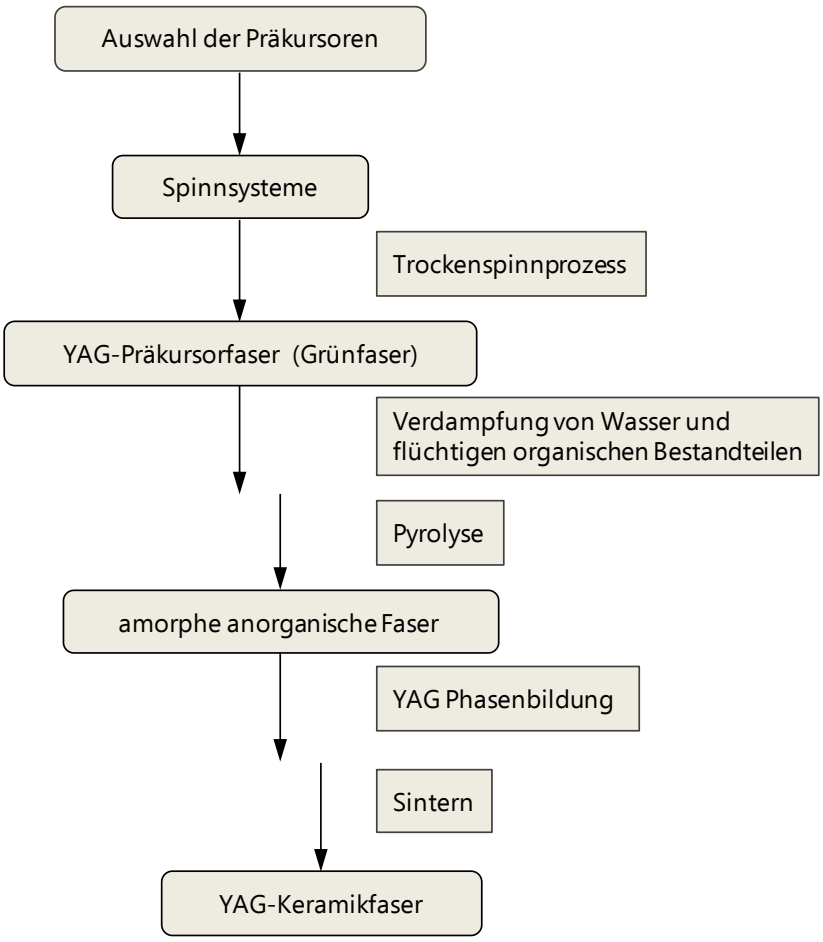

Abbildung 4.1: Allgemein gültiges Schema zur Herstellung von YAG-Keramikfasern.

4.1 Auswahl von keramikbildenden und keramischen Präkursoren und Additiven

Eine Übersicht über die als keramikbildende und keramische Präkursoren verwendeten Substanzen, die Stabilisatoren sowie die polymeren und anorganischen Additive ist in Tabelle 4.1.1 gegeben. Die Ausgangsmaterialien wurden bei den angegebenen Anbietern erworben und ohne Reinigungsschritte eingesetzt. Alle Substanzen zeichnen sich durch gute bis sehr gute Löslichkeiten aus. Die keramikbildenden und keramischen Präkursoren wurden so gewählt, dass eine möglichst hohe keramische Ausbeute im Brennprozess erzielt werden kann und die entstehenden Abbauprodukte möglichst leicht aus dem System entfernt werden können. Die keramische Ausbeute des gesamten Spinnsystems wird vom stöchiometrischen Verhältnis der keramikbildenden und keramischen Präkursoren bezogen auf die polymeren Spinnadditive mitbestimmt, sodass eine optimale Abstimmung der Ausgangsmaterialien für eine möglichst hohe keramische Ausbeute unabdingbar ist. Dadurch ergeben sich die Parameter für die Pyrolyse- und Sintervorgänge. Gleichzeitig bestimmt das stöchiometrische Verhältnis der keramikbildenden und keramischen Präkursoren bezogen auf die polymeren Spinnadditive die rheologischen Eigenschaften der Spinnsysteme. Die Polymere wurden entweder als Feststoff oder als Lösungen eingesetzt. Die Spinnsysteme wurden gegebenenfalls durch Zugabe von Komplexierungsreagenzien stabilisiert, um die rheologischen Eigenschaften für die Verarbeitung anpassen zu können. Bei den Komplexierungsreagenzien wurde auf ein möglichst geringes Molekulargewicht, ein möglichst geringes stöchiometrisches Verhältnis zur koordinativ gesättigten Komplexierung der Y^{3+}-Ionen und eine möglichst hohe Löslichkeit geachtet. Zu ausgewählten, Erfolg versprechenden Spinnsystemen wurden anorganische Partikel als wässrige Dispersionen oder Metallhalogenide als Präkursoren für Metalloxide gegeben, um deren Einfluss als Keimbildner oder Sinteradditive auf die

mikrostrukturellen Eigenschaften und die Morphologie der Keramikfaser untersuchen zu können.

Tabelle 4.1.1: Verwendete Aluminium- und Yttriumverbindungen als keramikbildende und keramische Präkursoren, eingesetzte Polymere, Stabilisierungsreagenzien und Sinteradditive.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Aluminiumhydroxychlorid, $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$, Locron L® 50 Gew.-% in Wasser	k. A.	Clariant, Sulzbach
Yttriumchlorid-Hexahydrat, $YCl_3 \cdot 6\ H_2O$	99,9 %	Strem Chemicals, Bischheim
Yttriumacetat-Tetrahydrat, $Y(OAc)_3 \cdot 4\ H_2O$	99,9 %	Alfa Aesar, Karlsruhe
Yttriumoxid, Nyacol® kolloidales Sol, Y_2O_3, 14 Gew.-% in Wasser	k. A.	Nordmann Rassmann, Hamburg
Poly(vinylpyrrolidon) 55,000 g/mol 1,300,000 g/mol	≥ 99 %	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Poly(ethylenoxid) 35,000 g/mol 1,000,000 g/mol	≥ 99%	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	99 %	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Ethylendiamintetraacetat Trinatriumsalz Dihydrat $C_{10}H_{16}N_2O_8 \cdot 2\ H_2O$	≥ 98 %	Sigma-Aldrich, St. Gallen
Siliciumdioxid, Levasil®, SiO_2, 30 Gew.-% in Wasser	k. A.	AkzoNobel, Bohus
Lithiumfluorid, LiF	99,9 %	Strem Chemicals, Bischheim
Yttrium-Aluminium-Granat, Novogard M1280®, YAG, 17 Gew.-% in Wasser	k. A.	Clariant, Sulzbach

4.2 Synthese der molekalurdispersen Spinnsysteme

Für die Synthesen der Spinnsysteme wurden als keramikbildende und keramische Präkursoren Aluminium- und Yttriumverbindungen im Molverhältnis 5:3 eingesetzt, um in den keramischen Fasern die Stöchiometrie von Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$) zu erzielen. Die Yttriumverbindungen wurden in einem Becherglas als wässrige Lösung vorgelegt und unter Rühren die Komplexierungsreagenzien zugegeben, um eine Gelbildung bei hohen Konzentrationen der Spinnsysteme zu unterbinden. Der Gehalt der Additive betrug dabei zwischen 0,15 und 2 Äquivalente bezogen auf die zugegebenen Yttriumverbindungen. Nach Erhalt einer klaren Lösung wurde die 50 Gew.-%ige wässrige Lösung von Aluminiumhydroxychlorid ($Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$, Locron L®, Firma Clariant) zugesetzt. Polymere Additive mit Molekulargewichten zwischen 35,000 $g \cdot mol^{-1}$ und 1,300,000 $g \cdot mol^{-1}$ wurden sowohl einzeln als auch in Mischungen mit einem Verhältnis von 95:5 Gew.-% niedermolekularem zu hochmolekularem Polymer eingesetzt, um strukturviskose und viskoelastische Fließeigenschaften zu induzieren. Das Verhältnis von Gesamtgewicht der Zielkeramik : Polymer betrug stets 70:30 Gew.-%. Die Zugabe von anorganischen Dispersionen oder Metallsalzen als Keimbildner oder Sinteradditiv mit Gehalten zwischen 1 und 10 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Zielkeramik erfolgte vor dem Zusatz der polymeren Additive. Die überschüssige Menge Lösungsmittel wurde aus den Spinnsystemen bei 40 °C und vermindertem Druck (40 mbar) im Rotationsverdampfer entfernt. Dabei wurde darauf geachtet, dass durch eine nicht zu schnelle Rotation und eine nicht zu starke Blasenbildung in den zunehmend viskoseren Spinnsystemen eine ausreichende Homogenisierung erreicht wurde. Es wurden molekulardisperse und bei Raumtemperatur zähflüssige Spinnsysteme mit Gesamtoxidgehalten zwischen 22 und 29,5 Gew.-% erhalten. Durch die Entfernung definierter Mengen Lösungsmittel konnten die rheologischen Eigenschaften so adaptiert werden, dass Nullscherviskositäten zwischen 50 und 900 Pa·s erreicht wurden. Die Spinnsysteme waren je nach ihrer Nullscherviskosität zwischen vier

Tagen und einer Woche stabil. Darüber hinaus kam es zu einer Gelbildung innerhalb der Spinnsysteme und damit zu einem Verlust der strukturviskosen und viskoelastischen Eigenschaften. Bei den auf Yttriumacetat-Tetrahydrat basierenden Spinnsystemen wurde eine Fällung der Salze durch zu hohe Konzentrationen herbeigeführt. Die Spinnsysteme waren in Abhängigkeit von den keramikbildenden Präkursoren und Additiven farblos bis gelb, teilweise auch leicht getrübt. Die Ansatzgrößen der Spinnsysteme lagen zwischen 20 g und 1,5 kg eingeengten Spinnsystems. In Abbildung 4.2 ist die allgemeine Syntheseroute der Spinnsysteme dargestellt.

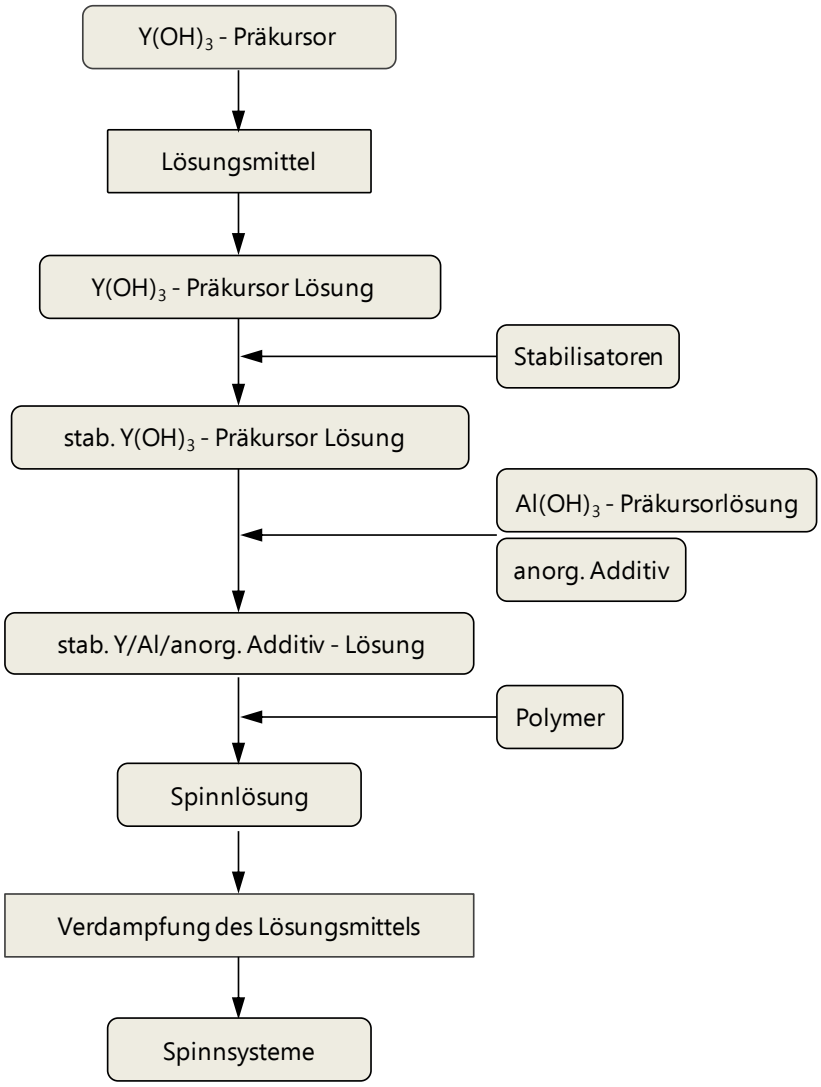

Abbildung 4.2: Allgemein gültiges Schema für die Syntheseroute der Spinnsysteme.

4.3 Faserherstellung

Die Herstellung der Grünfasern erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Die manuelle Faserherstellung diente der schnellen Abschätzung des Fadenziehvermögens und wurde dazu genutzt, Informationen über thermische Umsetzungen und die Zusammensetzung innerhalb der Keramikfasern zu gewinnen. Vielversprechende Systeme wurden im Pilotmaßstab über einen Trockenspinnprozess zu Grünfasern umgesetzt und auf Spulen gewickelt zur weiteren Verarbeitung gelagert.

4.3.1 Manuelle Faserherstellung

Bei der manuellen Faserherstellung wurden zunächst mit Hilfe von Fadenziehversuchen das Fadenziehvermögen und die Spinnbarkeit der Spinnsysteme qualitativ beurteilt. Dazu wurde ein Glasstab in die Lösung eingetaucht und versucht, beim Herausziehen des Glasstabs einen Faden zu ziehen. Die Länge der Fäden diente zur Abschätzung des Fadenziehvermögens. Die resultierenden Fasern wurden bei verschiedenen Temperaturen auf einem Metallrahmen getrocknet. Spinnsysteme, die ein gutes Fadenziehvermögen aufwiesen, wurden in zwei abgewandelten Trockenspinnprozessen im Labormaßstab zu Grünfasern verarbeitet, um definierte Durchmesser zu erhalten. Bei dem einen Trockenspinnprozess wurden die Spinnsysteme aus einer Spritze mit einem Volumen von 1 ml extrudiert und die entstandene Grünfaser auf eine sich drehende Spule gewickelt. Die Extrusion erfolgte bei Raumtemperatur ohne oder mit Kanüle (Ø = 0,8 mm) in einem Abstand zwischen 30 und 60 cm zur Spule. Bei dem anderen Trockenspinnprozess wurden die Spinnsysteme in eine Petrischale gegeben und mit Heptan bedeckt, um ein Antrocknen der Spinnsysteme während des Fadenziehprozesses zu verhindern. Mit einem Glasstab wurde angelehnt an die Fadenziehversuche ein Faden bei Raumtemperatur vertikal nach oben gezogen und auf die 1,20 m oberhalb angeordnete rotierende Spule gewickelt. Die Wickelgeschwindigkeit wurde zwischen 0,6 und 22,7 $m \cdot min^{-1}$ variiert. Die Trocknung der Fasern während des Spinnens und im

Anschluss auf der Spule erfolgte bei Raumtemperatur und einer definierten relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 18 und 32 %.

4.3.2 Trockenspinnprozess

Die Trockenspinnversuche wurden an einer Trockenspinnanlage im Pilotmaßstab durchgeführt. Dazu wurden die Spinnsysteme zur Entgasung bereits einen Tag vorher in ein Vorratsgefäß (Labormaßstab, Volumen ca. 3 l) gefüllt. Die Extrusion erfolgte unter Druck und mit Hilfe einer Spinnpumpe mit 0,6 $cm^3 \cdot min^{-1}$ Fördervolumen durch eine 16-Loch-Düsenplatte mit Lochdurchmessern von 160 µm sowie über eine 90-Loch-Düsenplatte mit Lochdurchmessern von 100 µm. Es wurden Düsen mit Kanallängen verwendet, die dem doppelten oder dreifachen Lochdurchmesser entsprachen (sogenannte 2d- und 3d-Düsen). Die Filamentbündel wurden im beheizten Spinnschacht bei Temperaturen von max. 60 °C in den oberen zwei Dritteln und max. 50 °C im unteren Drittel getrocknet und abgezogen. Die Ablage der Endlosfilamentbündel erfolgte auf Spulen mit Wickelgeschwindigkeiten von bis zu 160 $m \cdot min^{-1}$. Die erhaltenen Grünfasern wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgetrocknet und anschließend luftdicht verpackt bei einer definierten relativen Luftfeuchtigkeit von unter 32 % gelagert.

4.4 Pyrolyse und Sintern

Die Pyrolyse- und Sinterversuche wurden diskontinuierlich in einem Kammerofen Typ LF 15/14 oder HAT 16/18 der Firma Nabertherm durchgeführt. Dazu wurden die Grünfasern in Stücke von 10 bis 15 cm Länge geschnitten, auf eine Al_2O_3-Platte gelegt und unter Spannung in Normalatmosphäre auf verschiedene Temperaturen zwischen 600 und 1700 °C erhitzt. Für die Phasenbildungsuntersuchungen wurden eine Heizrate von 2 $K \cdot min^{-1}$ und eine Haltezeit von einer Stunde bei der jeweiligen Endtemperatur gewählt. Zur Untersuchung der mikrostrukturellen Entwicklungen in der Faser wurden die Grünfasern mit Hilfe definierter Heizprogramme zu Keramikfasern umgesetzt. Typischerweise wurden die Fasern bei einer kleinen

Heizrate von 2 K·min^{-1} bei mittleren Temperaturen (400 – 600 °C) pyrolysiert, die Pyrolysetemperatur für 10 bis 120 min gehalten und anschließend bei einer mittleren Heizrate von 5 K·min^{-1} bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500 °C gesintert und die Sintertemperatur für 10 min gehalten. Letztlich wurden die Fasern zum Abkühlen im Ofen belassen.

4.5 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden alle in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Spinnsysteme sowie der Grün- und Keramikfasern aufgelistet. Die Spinnsysteme wurden bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften charakterisiert und die Nullviskositäten bestimmt. Nanopartikel-Dispersionen, die bei ausgewählten Spinnsystemen eingesetzt wurden, wurden mittels Ultraschallbehandlung homogenisiert oder zentrifugiert. Die Grünfasern wurden im Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht. Weiterhin wurden die Pyrolyse- und Sinterprozesse mit Hilfe von simultaner Thermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry (DSC)/ Thermogravimetrie (TG)) und gekoppelter Massenspektrometrie (MS) zur Emissionsgasanalyse untersucht. Zusätzlich wurde Infrarotspektroskopie (FT-IR) zur Aufklärung der thermischen Umsetzung herangezogen. Durch Röntgenbeugung (XRD) wurde die Zusammensetzung der keramischen Fasern ermittelt. Die Mikrostruktur und die Morphologie der Fasern wurden über REM, bei ausgewählten Keramikfasern auch über FIB (Focused Ion Beam) und TEM charakterisiert. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) diente bei ausgewählten Keramikfasern zur Analyse der Elementverteilung in den Keramikfasern.

4.5.1 Rheologie

Die Einstellung der Viskosität der Spinnsysteme erfolgte mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen. Die Messungen wurden mit einem Dynamic Stress Rheometer DSR 500 der Firma Rheometrics durchgeführt. Es wurden ein Peltier-Element und eine Platte/Platte-Geometrie verwendet, wobei die obere Platte einen Durchmesser von

25 mm und die untere Platte einen Durchmesser von 50 mm hatte. Als Spalt zwischen den beiden Platten wurde 0,5 mm gewählt. Zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten wurden die Proben mit Paraffinöl bedeckt. Die Messungen wurden in der Regel bei 20, 22 und 25 °C durchgeführt. Zur Bestimmung der Masterkurve bei der Referenztemperatur 25 °C wurde ein Messprogramm bei 15, 25, 35 und 45 °C ausgeführt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Rheometrics Scientific Software RSI Orchestrator, Version 6.5.8.

4.5.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden von Herrn Ulrich Hageroth und Frau Sabine Henzler mit zwei Mikroskopen durchgeführt. Die Durchlichtaufnahmen wurden mit einem Mikroskop Axioplan der Firma Zeiss im Hellfeld mit Hilfe der Software Axiovision aufgenommen. Die Auflichtaufnahmen wurden mit einem Polarisationsmikroskop Axioskop der Firma Zeiss mit der gleichen Software angefertigt.

4.5.3 Kalorimetrische/ Thermogravimetrische Analytik in Kombination mit Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einer STA 449 ***F3*** *Jupiter*® der Firma Netzsch durchgeführt, wobei Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) und Thermogravimetrie (TG) simultan gemessen wurden. Zusätzlich wurde die Kopplung des Geräts mit einem Massenspektrometer QMS 403 Aëolos® zur Emissionsgasanalyse genutzt. Sowohl Grünfasern als auch getrocknete Spinnmassen wurden fein gemörsert und in Al_2O_3-Tiegel eingewogen. Die Messungen wurden bei einer Standardheizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ in dynamischer synthetischer Luft-/ Stickstoffatmosphäre (Gasdurchfluss 100 $ml \cdot min^{-1}$ synthetische Luft und 10 $ml \cdot min^{-1}$ Stickstoff) mit Deckel und einer finalen Sintertemperatur von 1400 °C durchgeführt. Weiterhin wurden als Heizraten 2 und 5 $K \cdot min^{-1}$ sowie spezielle, an den Brennprozess angepasste, Heizprogramme ausgewählt. Ein leerer Tiegel diente

jeweils als Referenz. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Proteus Software, Version 6.1.

4.5.4 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden von Herrn Markus Bischoff am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart mit einem STADI P Pulverdiffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH, Darmstadt, mit ortsauflösendem Detektor (PSD) in Transmission der Cu-K-α-Strahlung im Bereich $10° \leq 2\Theta \leq 90°$ durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte mit Scotch Magic (transparentes Klebeband). Als Mess- und Auswerteprogramm wurde STOE WinXPOW verwendet. Die Diffraktogramme wurden mit Origin, Version 8, geplottet und mit Daten aus der ICSD verglichen. Es wurden sowohl gemörserte Keramikfasern und Filme als auch gebrannte Pulver charakterisiert.

4.5.5 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarotspektrometer System 2000 FT-IR der Firma PERKIN-ELMER (Fourier-Transform-IR-Spektrometrie) aufgenommen, mit Hilfe der Anwendungssoftware Spectrum v5.3.1 bearbeitet und mit dem Softwaremodul Spectrum Search Plus ausgewertet. Für die Interpretation der Spektren wurden Literatur- und Archivspektren herangezogen.

4.5.6 Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Herrn Ulrich Hageroth und Frau Sabine Henzler mit einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop des Typs Auriga der Firma Zeiss angefertigt. Es wurden Faseroberflächen und Faserbruchflächen von Grün- und Keramikfasern abgebildet. Die Fasern wurden zur Präparation mit Pt/Pd besputtert (Schichtdicke 3 - 5 nm). Die graphische Auswertung der Korngrößen und der Porengrößen erfolgte am PC mit der Software Lince 2.4.2e (TU Darmstadt). Dabei wurde über mindestens 50 Korn- oder Porengrößen ein

Mittelwert gebildet. Glatte Schnitte (FIB – Focused Ion Beam) wurden im Rasterelektronenmikroskop mit Hilfe eines Ga-Ionen-Strahls erzeugt. Auf Grund des hohen Energiebedarfs für den vollständigen Durchschnitt der Keramikfaser wurden in der Regel lediglich Einschnitte angefertigt. So konnten zur Ermittlung der durchschnittlichen Korngröße und zur Abschätzung der Porosität nur die Bruchflächen der Keramikfasern genutzt werden. Es ergibt sich allerdings ein gewisser Fehler, weil dreidimensionale Skalierungen der Körner so nicht berücksichtigt werden, sodass die Werte nicht als Absolutwerte, sondern lediglich als Relativwerte verstanden werden dürfen. Um etwaige Überstrukturen sichtbar werden zu lassen, die in der Bruchfläche selbst nicht zu erkennen sind, wurde eine TEM-Lamelle im Rasterelektronenmikroskop durch Ausdünnen eines Faserquerschnitts auf etwa 50 nm angefertigt.

4.5.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die EDX-Analysen wurden von Herrn Ulrich Hageroth und Frau Sabine Henzler im Auriga Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss angefertigt. Als EDX-Detektor diente der Oxford Instruments INCA Synergy XMax 50 Detektor. Die Proben wurden zur Präparation mit Kohlenstoff bedampft (Schichtdicke ca. 15 nm). Es wurden sowohl keramische Fasern als auch Filme bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzungen untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Prinzipien der Faserherstellung

Die Herstellung von Yttrium-Aluminium-Granat-Keramikfasern (YAG-Keramikfasern) ist generell über indirekte und direkte Verfahren realisierbar. Bei indirekten Verfahren werden nichtkeramische faserförmige Trägermaterialien mit keramikbildenden Präkursoren getränkt oder beschichtet. Bei direkten Verfahren werden sogenannte „Grünfasern" hergestellt und in einer anschließenden Temperaturbehandlung zu Keramikfasern umgesetzt. Die Spinnsysteme, die zu Grünfasern verarbeitet werden, enthalten neben anorganischen Präkursoren auch polymere Additive, die die Spinnbarkeit der Spinnsysteme gewährleisten. Bei der thermischen Umsetzung werden die anorganischen Präkursoren in Oxide überführt und die polymeren Additive pyrolytisch zersetzt.

In dieser Arbeit wurden YAG-Keramikfasern über den direkten Verfahrensweg hergestellt. Die Grünfasern wurden aus molekulardispersen Spinnsystemen erzeugt. Die Spinnsysteme enthielten neben löslichen anorganischen Salzen als keramikbildende Präkursoren und gegebenenfalls Oxiden als keramische Präkursoren noch organische Polymere als Spinnadditive. Die Spinnbarkeit und damit ein Fadenziehvermögen werden durch die Ausbildung eines temporären Netzwerks gewährleistet. Im Hinblick auf die Zusammensetzungen der Spinnsysteme und die fokussierte Anwendungsform der keramischen Endlosfasern als Verstärkungsfasern in keramischen Matrices wurde die Herstellung der Grünfasern aus den Spinnsystemen auf einen Trockenspinnprozess in einem großtechnischen Verfahren ausgelegt. Im Interesse der Kostenfrage wurde dabei auf die Auswahl möglichst kostengünstiger Präkursoren und auf die Herstellung der Spinnsysteme und der Grünfasern über ein kosteneffizientes Verfahren geachtet. In den folgenden Abschnitten wird die Synthese von molekulardispersen Spinnsystemen mit optimalen strukturellen Eigenschaften für die Verarbeitung im Trockenspinnprozess beschrieben und diskutiert.

5.1.1 Präkursoren und Additive

Die Struktur und die Eigenschaften der YAG-Keramikfasern werden durch die thermische Umsetzung der Grünfasern zu Keramikfasern, die dabei freigesetzten Pyrolysegase und die keramische Ausbeute bestimmt. Daher ist die korrekte Auswahl der Präkursoren ein wichtiges Entscheidungskriterium für die Herstellung von YAG-Keramikfasern mit guten Hochtemperatureigenschaften. Die Vor- und Nachteile der eingesetzten Präkursoren werden aufgezeigt und diskutiert. Ein weiteres Entscheidungskriterium ist die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Grünfasern für die thermische Umsetzung zu Keramikfasern. Die Qualität der Grünfasern wird maßgeblich von der optimalen Verarbeitung im gewählten Trockenspinnverfahren und damit auch von den Fließeigenschaften der Spinnsysteme, die durch polymere Spinnadditive adaptiert werden können, beeinflusst.

5.1.1.1 Aluminiumhydroxychlorid, $Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O$, als Aluminiumoxid-Präkursor

Bei sämtlichen in dieser Arbeit verwendeten Spinnsystemen wurde Aluminiumhydroxychlorid ($Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O$) als Ausgangsmaterial für Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet. Dieses stand als 50 Gew.-%ige wässrige Lösung mit einem Oxidgehalt von 23,2 Gew.-% zur Verfügung (Handelsname Locron L®). Neben der sehr guten Löslichkeit in Wasser waren die auf Grund kommerzieller Verfügbarkeit leichte Zugänglichkeit der Verbindung als Lösung zu einem günstigen Preis sowie ein vergleichsweise hoher Al_2O_3-Gehalt bei der Auswahl ausschlaggebend. Damit kann der Anteil der Pyrolyseprodukte relativ gering und die theoretische keramische Ausbeute maximal gehalten werden. $Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O$ liegt in wässriger Lösung als vollständig dissoziiertes Salz vor. Die Lösung zeigt spezielle strukturelle Eigenschaften[119]. Es sind mehrere kationische Spezies enthalten, deren Verhältnis zueinander von den Synthesebedingungen der Lösung, von der Temperatur bei der Synthese, von der Konzentration und von der Alterungszeit (Lagerungszeit) der Lösung abhängt[120]. Hauptsächlich finden sich monomeres

$[Al(H_2O_6)]^{3+}$, dimeres $[(H_2O)_4Al(\mu\text{-}OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+}$ und tridecameres $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Darüber hinaus können größere polykationische Spezies vorliegen[121]. Nicht nur mit steigender Konzentration, sondern auch mit zunehmender Alterungszeit der Lösung ist eine signifikante Viskositätszunahme verknüpft. Die Alterungseffekte und die daraus resultierende höhere Viskosität werden auf die Bildung von verzweigten Agglomeraten durch Kondensation während der Lagerung bei Raumtemperatur zurückgeführt[120-121]. Dieser Prozess ist im Gegensatz zu einer Ausbildung von permanenten Gelstrukturen reversibel, sodass sich die Aggregate durch Verdünnen der Lösung wieder aufbrechen lassen.

5.1.1.2 YX_3-Salze als Yttriumoxid-Präkursoren

In dieser Arbeit wurden für die Spinnsysteme Salze der allgemeinen Form YX_3 als Yttriumoxid-Präkursoren (Y_2O_3) eingesetzt. Da die Löslichkeiten der Ausgangsmaterialien im gewählten Lösungsmittelsystem die Stabilitäten der Spinnsysteme mitbestimmen, ist es sinnvoll, solche Präkursoren zu wählen, die eine größtmögliche Löslichkeit im jeweiligen Lösungsmittel aufweisen. Als anorganische Präkursoren zur Bildung von Yttriumoxid eignen sich im Allgemeinen Salze des Typs YX_3 mit X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, CO_3^{2-} und OAc^-. Unter diesen Verbindungen weist Yttriumchlorid-Hexahydrat die beste Löslichkeit in Wasser auf und ist mit einem Molekulargewicht von etwa 303 $g \cdot mol^{-1}$ der Y_2O_3-Präkursor mit dem geringsten Molekulargewicht. Damit ist auch die größte keramische Ausbeute unter den genannten Ausgangsmaterialien verbunden. Ein weiterer Vorteil ist, dass HCl als Abspaltprodukt während der Pyrolyse relativ leicht aus den Grünfasern zu entfernen ist und auch bei der thermischen Umsetzung des Al_2O_3-Präkursors $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$ entsteht. Deswegen muss im Verfahren im Wesentlichen auf die Abtrennung eines Pyrolyseprodukts geachtet werden. Dies führt zu einer Vereinfachung gegenüber der Verwendung von Präkursoren mit unterschiedlichen Abspaltprodukten. Das gut wasserlösliche Yttriumacetat-Tetrahydrat ist mit einem Molekulargewicht von etwa 338 $g \cdot mol^{-1}$ der Y_2O_3-Präkursor mit der zweitgrößten keramischen Ausbeute. HOAc als

Abspaltprodukt ist immer noch vergleichsweise leicht aus dem System zu entfernen. Die anderen Salze wurden auf Grund der hohen Molekulargewichte und der daraus resultierenden niedrigeren keramischen Ausbeuten sowie der teils stark exothermen Zersetzung und einer damit einhergehenden Faserschädigung nicht verwendet.

5.1.1.3 Y_2O_3-Sol als Yttriumoxid-Präkursor

Als Alternative zu den leicht löslichen YX_3-Verbindungen wurde ein Y_2O_3-Sol mit einer Teilchengröße von 10 nm und einem Feststoffgehalt von 14 Gew.-% verwendet. Bei der Verwendung des Y_2O_3-Sols ist eine homogene Einarbeitung in die Spinnsysteme von hoher Wichtigkeit. Der Vorteil bei der Verwendung des Y_2O_3-Sols liegt darin, dass keine Abspaltprodukte entstehen und damit die keramische Ausbeute maximal gehalten werden kann. Die Stabilisatoren innerhalb der Dispersion könnten jedoch die Eigenschaften der Spinnsysteme beeinflussen. Eine Übersicht über die verschiedenen Zusammensetzungen der Präkursorsysteme und die theoretischen keramischen Ausbeuten ist in Tabelle 5.1.1 gegeben. Die keramischen Ausbeuten wurden aus den theoretischen Umsetzungsreaktionen der keramikbildenden und keramischen Ausgangsmaterialien berechnet (Abbildung 5.1.1).

Tabelle 5.1.1: Zusammensetzungen der keramikbildenden und keramischen Präkursoren und die zugehörigen keramischen Ausbeuten für die YAG-Zielkeramik. Die Berechnung der keramischen Ausbeute ist bezogen auf die theoretische Umsetzung der Präkursoren ohne die Berücksichtigung der polymeren Additive.

Präkursorsystem	Y_2O_3-Präkursor	Al_2O_3-Präkursor	Keramische Ausbeute [Gew.-%]
YAG1	$YCl_3 \cdot 6\ H_2O$	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$	41
YAG2	$Y(OAc)_3 \cdot 4\ H_2O$	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$	38
YAG3	Y_2O_3	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$	67

$$6\ YX_3 \cdot x\ H_2O + 5\ Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O \xrightarrow[\text{1. Trocknung, 2. Pyrolyse, 3. Sintern}]{H_2O\ \text{oder}\ H_2O/EtOH} 2\ Y_3Al_5O_{12} + 18\ HX + 5\ HCl + y\ H_2O$$

$$3\ Y_2O_3 + 5\ Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\ H_2O \xrightarrow[\text{1. Trocknung, 2. Pyrolyse, 3. Sintern}]{H_2O} 2\ Y_3Al_5O_{12} + 5\ HCl + 20\ H_2O$$

Abbildung 5.1.1: Theoretische Umsetzungsreaktionen der keramikbildenden und keramischen zur YAG-Zielkeramik.

5.1.1.4 Polymere Spinnadditive

Für die Spinnsysteme wurden ausschließlich wasser- und alkohollösliche Polymere als Additive verwendet, um die Faserherstellung über einen technisch einfach zu realisierenden Trockenspinnprozess gewährleisten zu können. Es wurden Poly(vinylpyrrolidon) und Poly(ethylenoxid) mit unterschiedlichen Molekulargewichten (35,000 bis 1,300,000 $g \cdot mol^{-1}$) ausgewählt. Die polymeren Spinnadditive wurden mit den keramikbildenden und keramischen Präkursoren zu Spinnsystemen verarbeitet.

5.1.2 Die Herstellung der Spinnsysteme nach dem Lösungsprozess

Um die großtechnische Verarbeitung der Spinnsysteme über einen Trockenspinnprozess realisieren zu können, müssen bei deren Herstellung verschiedene Anforderungen erfüllt werden. Neben der richtigen Stöchiometrie der keramikbildenden und keramischen Präkursoren für die Zielkeramik sind auch der Preis und die Pyrolysierbarkeit der Ausgangsmaterialien ausschlaggebend. Weiterhin sind für die Verarbeitung über den Trockenspinnprozess bestimmte Fließeigenschaften notwendig, um qualitativ hochwertige Grünfasern zu erhalten. Die Spinnsysteme müssen über eine hinreichende Strukturviskosität und Viskoelastizität

verfügen und über einen gewissen Zeitraum von der Herstellung bis zur Verarbeitung stabil sein. Für die Stabilität und die Fließeigenschaften der Spinnsysteme gibt es unterschiedliche Einflussfaktoren. So wirken sich das Verhältnis von Gesamtoxid zu Polymer sowie die Kombination verschiedener Molekulargewichte des Polymers auf die Fließeigenschaften der Spinnsysteme aus. Die erforderlichen Fließeigenschaften und Stabilitäten der Spinnsysteme können gewährleistet werden, indem eine Gelbildung, die durch Ausbildung temporärer oder permanenter chemischer Netzwerke zustande kommt, unterbunden wird. Im Falle einer Gelbildung werden die Fließeigenschaften der Spinnsysteme auf Grund der ablaufenden Kondensationsreaktionen stark verändert. Da die Netzwerkbildung nicht kontrolliert abläuft, kann die Verarbeitung der Spinnsysteme zu Grünfasern nicht mehr reproduzierbar bewerkstelligt werden. Die Herstellung aller Spinnsysteme in der vorliegenden Arbeit erfolgte nach dem Lösungsprozess. Da beim Lösungsprozess im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozess keine Kondensationsreaktionen stattfinden, können die Fließeigenschaften individuell angepasst und für das Zeitfenster von der Herstellung der Spinnsysteme bis hin zur Herstellung der Grünfasern Spinnsysteme mit hinreichenden Stabilitäten generiert werden. Bei diesem Herstellungsprozess der Spinnsysteme wurden die keramikbildenden und keramischen Präkursoren und die polymeren Additive im jeweiligen Lösungsmittelsystem (Wasser oder Wasser/Ethanol) gelöst bzw. im Fall von kolloidalen Dispersionen fein verteilt. Die Zusammensetzung der Lösung wurde so gewählt, dass das Verhältnis von Gesamtoxid zu Polymer 70:30 Gew.-% betrug, weil dadurch eine genügend hohe keramische Ausbeute der Spinnsysteme bei gleichzeitig guter Spinnbarkeit gewährleistet wird. Der Polymeranteil setzte sich dabei zur Optimierung des Spinnverhaltens aus 95 Gew.-% niedermolekularem und 5 Gew.-% hochmolekularem Polymer zusammen. Um eine homogene Vermischung der Komponenten sicherzustellen, wurde ein Überschuss an Lösungsmittel verwendet. Diese stark verdünnten Spinnlösungen zeigen sehr hohe Stabilitäten über einen langen Zeitraum, ohne dass eine Alterung der Spinnlösung und eine damit verbundene Viskositätszunahme auftreten. Die Menge des

Lösungsmittels wurde anschließend so weit verringert, bis die für die Verarbeitung der Spinnsysteme im Trockenspinnverfahren nötigen Viskositäten erreicht wurden. Ab einer gewissen Konzentration der Spinnsysteme beginnt analog zu Locron-Lösungen der Alterungsprozess. Daraus resultiert eine zeitabhängige Viskositätszunahme, ohne dass weiteres Lösungsmittel aus den Spinnsystemen entfernt wird. Die Geschwindigkeit der Alterung ist abhängig von der Viskosität. Je höher die Viskosität der Spinnsysteme eingestellt wird, umso schneller ist der Alterungsprozess. Dies führt unweigerlich zu einer Einschränkung des Verarbeitungsfensters für die Herstellung von Grünfasern aus den Spinnsystemen. Im Gegensatz zum Altern beim Sol-Gel-Prozess ist die Alterung der Spinnsysteme, die nach dem Lösungsprozess hergestellt werden, allerdings reversibel. Demnach können zu hochviskose Spinnsysteme vor der Verarbeitung wieder verdünnt werden. Dennoch sind die Anforderungen an die molekulardispersen Spinnsysteme auf Grund des geringen Lösungsmittelvolumens und dem damit einhergehenden hohen Gesamtoxidgehalt, d. h. einer hohen Konzentration der Spinnsysteme, bei der Verarbeitung erheblich.

5.1.3 Strukturelle Eigenschaften und Stabilitäten der Spinnsysteme

Das Lösungsmittelvolumen der Spinnsysteme wurde so weit eingeengt, dass die Fließeigenschaften für die Verarbeitung zu Grünfasern über ein Trockenspinnverfahren optimal angepasst waren. Das Verarbeitungsfenster der Spinnsysteme mit viskoelastischem und strukturviskosem Fließverhalten erstreckt sich je nach Verarbeitungsverfahren (manuell oder technisch) auf einen relativ großen Viskositätsbereich von $\eta_0 \approx$ 50 bis 900 Pa·s bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C. Zur Realisierung optimaler Eigenschaften wurden unterschiedliche Präkursoren in Kombination mit Poly(vinylpyrrolidon) oder Poly(ethylenoxid) als Spinnadditiv mit oder ohne Stabilisatoren in wässrigen oder wässrig-ethanolischen Systemen untersucht. Im Folgenden werden die Spinnsysteme variierend in der Zusammensetzung von Präkursoren, polymeren Spinnadditiven und Stabilisatoren

vorgestellt und im Hinblick auf strukturelle Eigenschaften, Anpassungsfähigkeit der Fließeigenschaften und Stabilitäten eingeordnet und bewertet.

5.1.3.1 YAG1-YAG3/PVP/H_2O und YAG2/PEO/H_2O/EtOH Spinnsysteme

Nach der Reduzierung des Lösungsmittelvolumens der Spinnsysteme genannter Zusammensetzungen unter vermindertem Druck zeigte keines der Spinnsysteme eine für die Verarbeitung der Spinnsysteme zu Grünfasern hinreichende Stabilität. Bei den Spinnsystemen basierend auf YAG1 und YAG3 konnte bei niedrigen Konzentrationen (Gesamtoxidgehalten) ein strukturviskoses und viskoelastisches Fließverhalten nachgewiesen werden. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich wurde für die Verarbeitung über ein Trockenspinnverfahren kein optimales Fadenziehvermögen mit einer adäquaten Nullscherviskosität erreicht. Bei hohen Gesamtoxidgehalten erfolgte hingegen eine Gelbildung.

Tabelle 5.1.2: Übersicht über die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Spinnsysteme auf Basis der Präkursor-Zusammensetzungen YAG1-YAG3.
[a] Verhältnis niedermolekulares/hochmolekulares Polymer = 95/5 Gew.-%
[b] Lösungsmittelgemisch H_2O/EtOH = 60/40 (V/V)

Präkursor-system	Gesamtoxid/ Polymer [Gew.-%]	Polymer	M_w (Polymer) [g·mol^{-1}]	Polymer/ Polymer [Gew.-%]	LM
YAG1	70/30	PVP	55k/1,3 Mio[a]	95/5	H_2O
YAG2	70/30	PVP	55k/1,3 Mio	95/5	H_2O
	70/30	PEO	35k/1,0 Mio	95/5	H_2O
	70/30	PEO	35k/1,0 Mio	95/5	H_2O/EtOH[b]
YAG3	70/30	PVP	55k/1,3 Mio	95/5	H_2O

Abbildung 5.1.2 zeigt exemplarisch das Fließverhalten des Spinnsystems YAG1/PVP/H_2O bei einem Gesamtoxidgehalt von 23,6 Gew.-%. Die Nullscherviskosität des nicht stabilisierten Spinnsystems beträgt 83,6 Pa·s bei einer Referenztemperatur von 25 °C. Dem Spinnsystem kann Strukturviskosität und Viskoelastizität zugeordnet werden, wobei die Nullscherviskosität für die Verarbeitung über ein

Trockenspinnverfahren zu gering ist. Aus den Verläufen von G'' und G' kann entnommen werden, dass der elastische Anteil (charakterisiert durch den Speichermodul G') mit zunehmender Frequenz immer ausgeprägter wird und ab einer Frequenz von 10 rad·s^{-1} konstant bleibt.

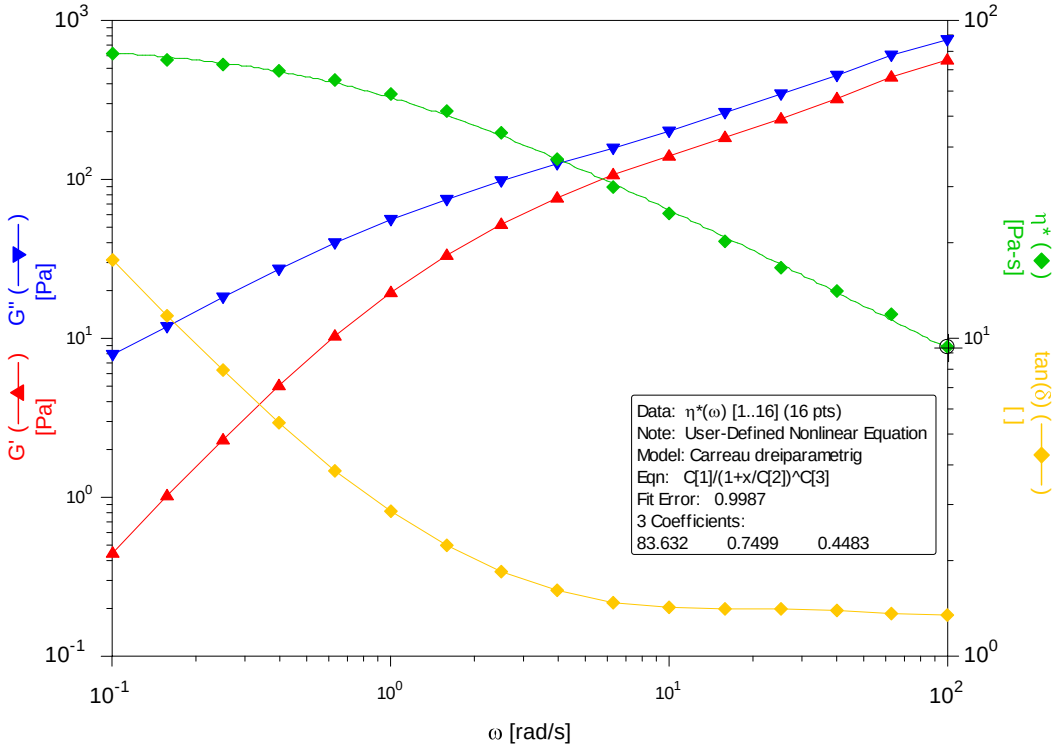

Abbildung 5.1.2: Frequenzabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität η^*, des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' eines Spinnsystems auf Basis von YAG1/PVP/H_2O mit 23,6 Gew.-% Gesamtoxidgehalt ohne Stabilisator (Messtemperatur: 25 °C).

Bei weiterer Verringerung des Lösungsmittelvolumens bis zu einem Gesamtoxidgehalt von 24,4 Gew.-% kam es zu einem sogenannten „Crossover", also zu einer Überkreuzung des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G'. Abbildung 5.1.3 zeigt anhand einer Einzelmessung bei 25 °C, dass ab einer Frequenz von 1 rad·s^{-1} elastisches Verhalten dominiert (tan(δ) < 1). Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine beginnende Vernetzung innerhalb des Systems. Dabei können die Polymerketten auf Grund der Vernetzungspunkte nicht mehr voneinander abgleiten, sodass der elastische Anteil im viskoelastischen System überwiegt. Im

weiteren Verlauf der Einengung des bereits teilvernetzten Spinnsystems trat weitere Vernetzung und schließlich Gelbildung auf.

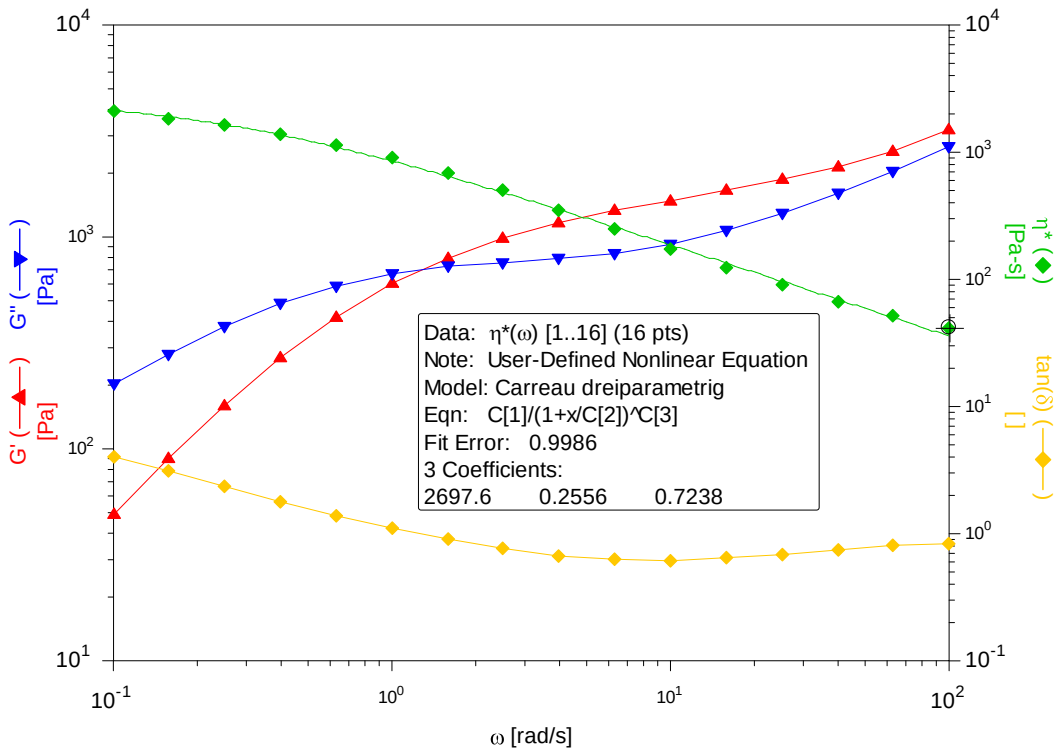

Abbildung 5.1.3: Frequenzabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität η^*, des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' eines Spinnsystems auf Basis von YAG1/PVP/H_2O mit 24,4 Gew.-% Gesamtoxidgehalt ohne Stabilisator (Messtemperatur: 25 °C).

Während bei höheren Konzentrationen eine Instabilität des Spinnsystems zu beobachten war und eine Verarbeitung aus rheologischen Gesichtspunkten unmöglich war, war bei geringen Konzentrationen die Nullscherviskosität nicht ausreichend für eine Verarbeitbarkeit zu Grünfasern.

Die unerwünschten Vernetzungen innerhalb des Spinnsystems können auf Wechselwirkungen des Yttriumchlorid-Hexahydrats sowohl mit den polymeren Strukturen innerhalb von Locron L als auch mit den funktionellen Gruppen des polymeren Spinnadditivs zurückgeführt werden. Locron L, bestehend aus verschiedenen kationischen Spezies, unter anderem auch größere Polykationen (siehe Kapitel 5.1.1.1), neigt bei steigender Konzentration und zunehmender Alterungszeit zu einer reversiblen Agglomeration der Polykationen und bildet so polymere

Strukturen aus. Rheologische Untersuchungen von Lösungen, die Locron L und Yttriumchlorid-Hexahydrat enthielten, zeigten analog zu dem in Abbildung 5.1.3 dargestellten Fließverhalten bei einer Konzentration von 28,2 Gew.-% Gesamtoxidhalt eine Überkreuzung des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' (Crossover bei einer Frequenz von 63 rad·s^{-1}, siehe Abbildung 5.1.4)[122]. Aus dem leicht dominierenden elastischen Verhalten im höheren Frequenzbereich zwischen 63 und 100 rad·s^{-1} ließ sich schließen, dass die Yttrium-Kationen des Y_2O_3-Präkursors an die Hydroxylgruppen der Polykationen in Locron L koordinierten und damit eine Vernetzung herbeiführten. Die Lösungen von Locron L und Yttriumchlorid-Hexahydrat ohne polymeres Spinnadditiv zeigten insgesamt jedoch nur eine leichte Neigung zur Koordination und Vernetzung. Ein Vergleich von Abbildung 5.1.3 mit Abbildung 5.1.4 zeigt, dass die Hauptgründe für die Vernetzung hingegen in den Wechselwirkungen zwischen den Yttrium-Kationen mit den funktionellen Gruppen des polymeren Spinnadditivs Poly(vinylpyrrolidon) lagen.

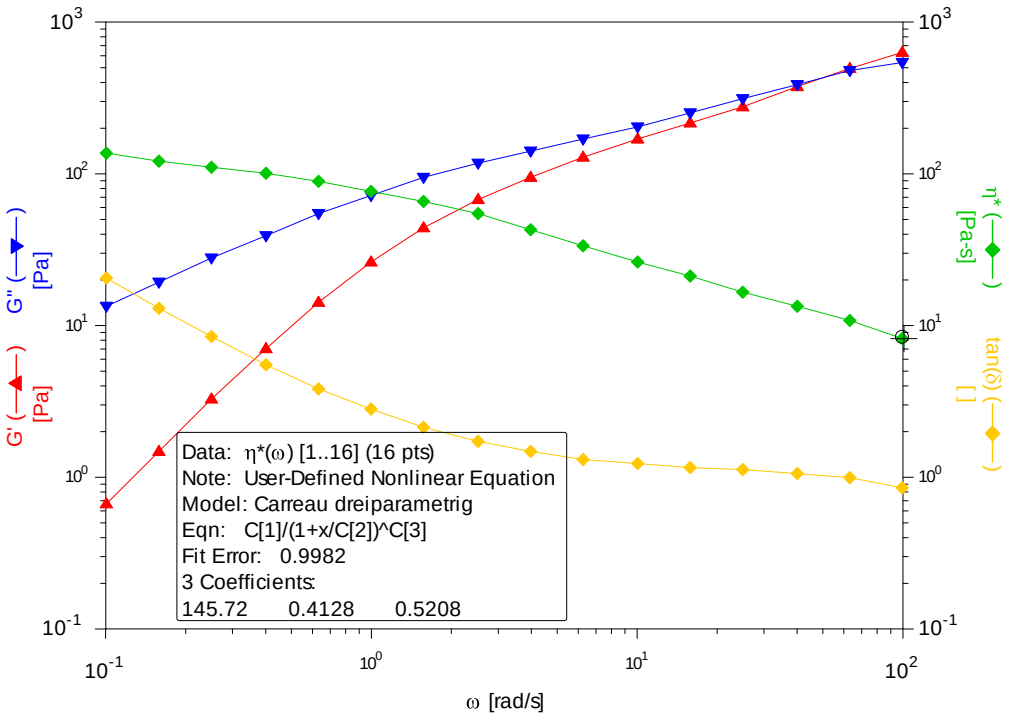

Abbildung 5.1.4: Frequenzabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität η^*, des Verlustmoduls G'' und des Speichermoduls G' eines Spinnsystems auf Basis von YAG1 mit 28,2 Gew.-% Gesamtoxidgehalt ohne polymeres Spinnadditiv und Stabilisator (Messtemperatur: 25 °C).

Durch die Koordination von Y^{3+} an die Carbonylfunktion des Polymers bildete sich ein chemisches Netzwerk aus, sodass der elastische Anteil innerhalb des Spinnsystems ab einer Frequenz von 1 rad·s^{-1} überwog. Dies führte schließlich zum Verlust der Strukturviskosität und des Fadenziehvermögens. Im Gegensatz zur Gelbildungsneigung des Spinnsystems YAG1/PVP/H_2O zeigen Spinnsysteme auf Basis von Locron L/PVP/H_2O grundsätzlich ausgezeichnete viskoelastische Eigenschaften und Stabilitäten und werden deshalb zur Herstellung von Korund-Keramikfasern eingesetzt[85, 123]. Auch aus diesen Erfahrungen ließ sich schließen, dass die Gelbildungsneigung durch Yttriumchlorid-Hexahydrat hervorgerufen wurde. Auf Grund der Koordination der Yttrium-Kationen an die Carbonylgruppen von PVP und an die Hydroxylgruppen in den polykationischen Spezies von Locron L zeigte das Spinnsystem YAG1/PVP/H_2O neben der Vernetzung und schließlichen Gelbildung bei hohen Gesamtoxidgehalten schon bei geringeren Konzentrationen ein stark ausgeprägtes Alterungsverhalten, d. h. eine signifikante zeitabhängige Viskositätszunahme. Das Ausmaß der Alterung hängt dabei von der Anfangskonzentration des Spinnsystems ab. Während die Viskosität bei Spinnsystemen mit geringeren Gesamtoxidgehalten zwischen 22 und 23 Gew.-% und ohne ausgeprägte Strukturviskosität über mindestens acht Tage unverändert blieb, kam es bei Konzentrationen ab 23,5 Gew.-% Gesamtoxidgehalt innerhalb eines Tages zu einem rapiden Viskositätsanstieg und zusätzlich zu einem Verlust der ursprünglichen Fließeigenschaften, der durch einen Crossover des Verlust- und des Speichermoduls gekennzeichnet ist. Das elastische Verhalten dominierte folglich. Eine Alterung der Spinnsysteme wird bei Korund-Spinnsystemen ebenfalls beobachtet, jedoch in einem deutlich geringeren Ausmaß. Bei der technischen Verarbeitung lässt sich das Alterungsverhalten sogar ausnutzen, da beim Umfüllen von Spinnsystemen mit geringerer Viskosität die Entgasung leichter funktioniert und nach einer definierten Lagerungszeit die für die Verarbeitung nötige Viskosität erreicht wird. Die sehr starke zeitabhängige Viskositätszunahme bei YAG1/PVP/H_2O Spinnsystemen führt allerdings dazu, dass auch ein Verspinnen geringer konzentrierter Spinnsysteme,

die grundsätzlich das notwendige Fließverhalten aufweisen, zu Grünfasern technisch unmöglich ist.

Auf Grund der dargestellten strukturellen Eigenschaften und stark eingeschränkten Stabilitäten der YAG1 Spinnsysteme sollten alternative Ansätze bezüglich der Auswahl des Ausgangsmaterials für Y_2O_3 verfolgt werden. Zum einen stand die Maximierung der keramischen Ausbeute durch die Verwendung einer Y_2O_3-Dispersion zur Diskussion. Es zeigte sich aber bei der Synthese der YAG3/PVP/H_2O Spinnsysteme äquivalent zu den YAG1 Spinnsystemen das Auftreten einer Vernetzung und schließlich Gelbildung bei der Einengung der Spinnsysteme bevor für die Verarbeitung zu Grünfasern ausreichende Viskositäten erreicht werden konnten. Daher müsste auch in diesem Fall über eine Stabilisierung des Systems über weitere Additive nachgedacht werden. Darüber hinaus blieben die Einflüsse der bereits in der Y_2O_3-Dispersion enthaltenen Stabilisatoren undefiniert, da keine Kenntnis über die genaue Zusammensetzung erhalten werden konnte. Zum anderen stand die Verringerung der Wechselwirkungen in den Spinnsystemen durch die Verwendung eines Salzes mit größeren Gegenionen zur Diskussion. Sämtliche Spinnsysteme basierend auf YAG2/PVP/H_2O und YAG2/PEO/H_2O(/EtOH) zeigten bei hohen Gesamtoxidgehalten vor Erreichen der erforderlichen Fließeigenschaften eine Niederschlagsbildung. So konnten keine stabilen, homogenen und hochviskosen Spinnsysteme ohne eine Stabilisierung dieser Spinnsysteme gegen Präzipitation erhalten werden. Die Auswahl der keramikbildenden Präkursoren wurde auf Grund der Ergebnisse für die weiteren Synthesen auf das System YAG1 beschränkt. Zur Stabilisierung der Spinnsysteme gegenüber Gelbildung wurden Komplexierungsreagenzien verwendet.

5.1.3.2 Stabilisierte YAG1/PVP/H_2O Spinnsysteme

Die Stabilisierung der Spinnsysteme auf Basis der Präkursor-Zusammensetzung YAG1 erfolgte über die Zugabe verschiedener Komplexierungsreagenzien in substöchiometrischen Mengen (0,15 bis 2 Äquivalente) für Malonsäure und in

stöchiometrischen Mengen (1 Äquivalent) für EDTA. Bei der Verwendung von Komplexierungsreagenzien zur Stabilisierung der Spinnsysteme ist grundsätzlich zu beachten, dass sich die bei der thermischen Umsetzung zusätzlich erzeugten Pyrolysegase negativ auf die Struktur und damit auch auf die Eigenschaften der Keramikfasern auswirken können. Besonders Komplexierungsreagenzien, die bei der Pyrolyse große Mengen CO_2 freisetzen, erschweren bei stöchiometrischer Zugabe die Darstellung kompakter keramischer Fasern. Eine Übersicht über die eingesetzten Komplexierungsreagenzien ist in Tabelle 5.1.3 gegeben.

Der Einsatz von EDTA zeigte in stöchiometrischer Menge keinen stabilisierenden Effekt. Die Herstellung homogener, hochviskoser Spinnsysteme war auf Grund einer Niederschlagsbildung bei der Verringerung des Lösungsmittelvolumens trotz Regulierung des pH-Wertes nicht möglich. Auf die Verwendung größerer Mengen EDTA zur Stabilisierung der Spinnsysteme wurde angesichts der damit einhergehenden größeren produzierten Mengen CO_2 während der Pyrolyse und der nicht vermeidbaren Niederschlagsbildung verzichtet.

Tabelle 5.1.3: Übersicht über die eingesetzten Komplexierungsreagenzien zur Stabilisierung des YAG1/PVP/H_2O Spinnsystems.
$Äq._{theor.}$: Äquivalentmenge für eine vollständige Koordination
$Äq._{exp.}$: Experimentell eingesetzte Äquivalente
* Ergebnisse aus einer früheren Arbeit sind zum besseren Verständnis aufgeführt[122].

Komplexierungsreagenz	M [g·mol^{-1}]	$Äq._{theor.}$	$Äq._{exp.}$	Stabilität des Spinnsystems
Malonsäure	104,06	3	2*	+
$C_3H_4O_4$			1*	+
			0,5*	+
			0,3	+
			0,15	+
			0,12*	-
EDTA	292,24	1	1	-
$C_{10}H_{16}N_2O_8$				

In einer früheren Arbeit[122] konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von Spinnsystemen auf Basis von YAG1 durch die Verwendung von Malonsäure als Komplexierungsreagenz verbessert werden kann. Bereits durch die substöchiometrische Verwendung von zwei Äquivalenten ließ sich die Ausbildung eines permanenten Netzwerks durch Koordination der Yttrium-Kationen an die Carbonylfunktion von PVP und an die Hydroxylgruppen der polykationischen Spezies in Locron L unterbinden, wodurch eine Gelbildung und schließlich der Verlust der notwendigen strukturviskosen und viskoelastischen Fließeigenschaften nicht beobachtet werden konnten. Im Hinblick auf die Faserstruktur sollte die zuzugebende Menge Komplexierungsreagenz so weit wie möglich reduziert werden, sodass bei der Pyrolyse möglichst wenig zusätzliches CO_2 entsteht. Die Verringerung des Malonsäure-Gehalts auf 0,12 Äquivalente führte zu einem Stabilitätsverlust und damit zur Gelbildung. In der vorliegenden Arbeit konnten für 0,15 und 0,3 Äquivalente Malonsäure ausreichende Stabilitäten für die großtechnische Umsetzung der Spinnsysteme zu Grünfasern bestätigt werden. Die stark verdünnten Spinnlösungen (Gesamtoxidgehalt zwischen 22 und 25 Gew.-%) ließen sich auf Grund der geringen Nullscherviskosität (η_0 = 2 Pa·s) und der dadurch nicht auftretenden Alterung sehr lange unter normalen Bedingungen lagern und flexibel für die Verarbeitung vorbereiten. Das strukturviskose Verhalten war in diesem Bereich wenig ausgeprägt. Durch die Verringerung des Lösungsmittelvolumens konnten bei beiden Stabilisator-Konzentrationen die Zunahme der Nullscherviskosität und des scherverdünnenden Charakters herbeigeführt werden. In Abhängigkeit der zugesetzten Äquivalentmenge von Malonsäure konnten Spinnsysteme mit Viskositäten zwischen 50 und 900 Pa·s (Referenztemperatur 25 °C) bei einem Gesamtoxidgehalt von bis zu 29,5 Gew.-% hergestellt werden. Das rheologische Verhalten zweier YAG1-Spinnsysteme mit 0,3 und 0,15 Äquivalenten Malonsäure ist exemplarisch für einen Gesamtoxidgehalt von 27 Gew.-% in Abbildung 5.1.5 und Abbildung 5.1.6 gezeigt. Beiden Spinnsystemen lässt sich strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten zuordnen, sodass die Verarbeitbarkeit zu Grünfasern über den Trockenspinnprozess gegeben ist.

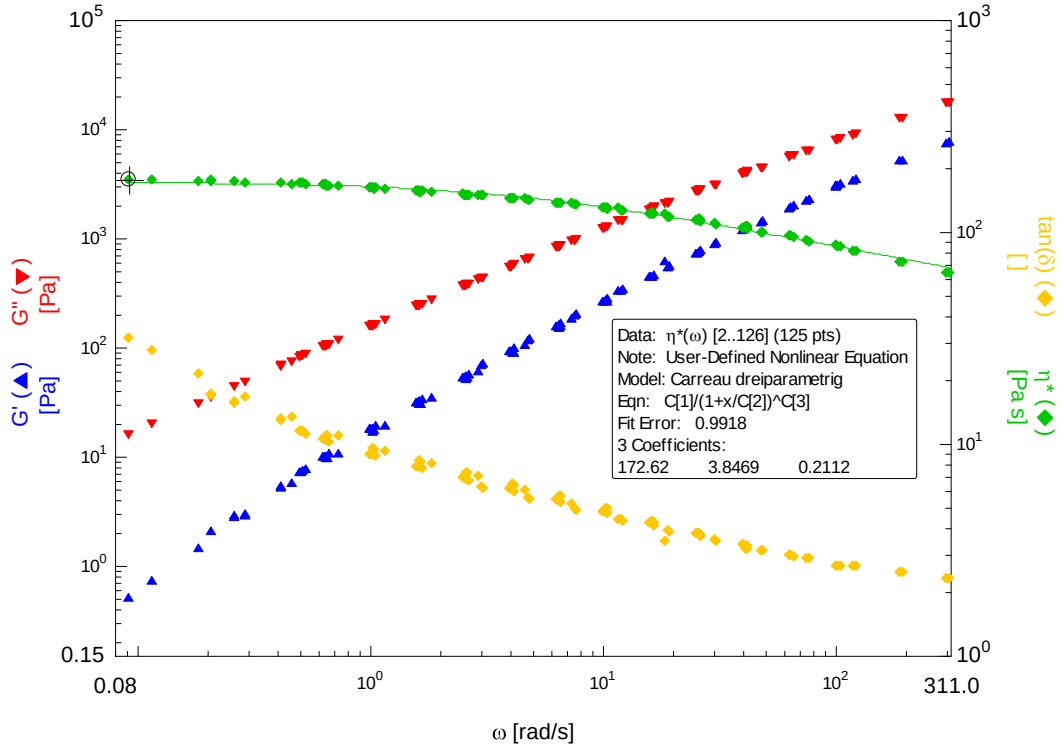

Abbildung 5.1.5: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnsystem des Typs YAG1/PVP/H_2O mit 27 Gew.-% Gesamtoxidgehalt mit 0,3 äq. Malonsäure (Referenztemperatur: 25 °C).

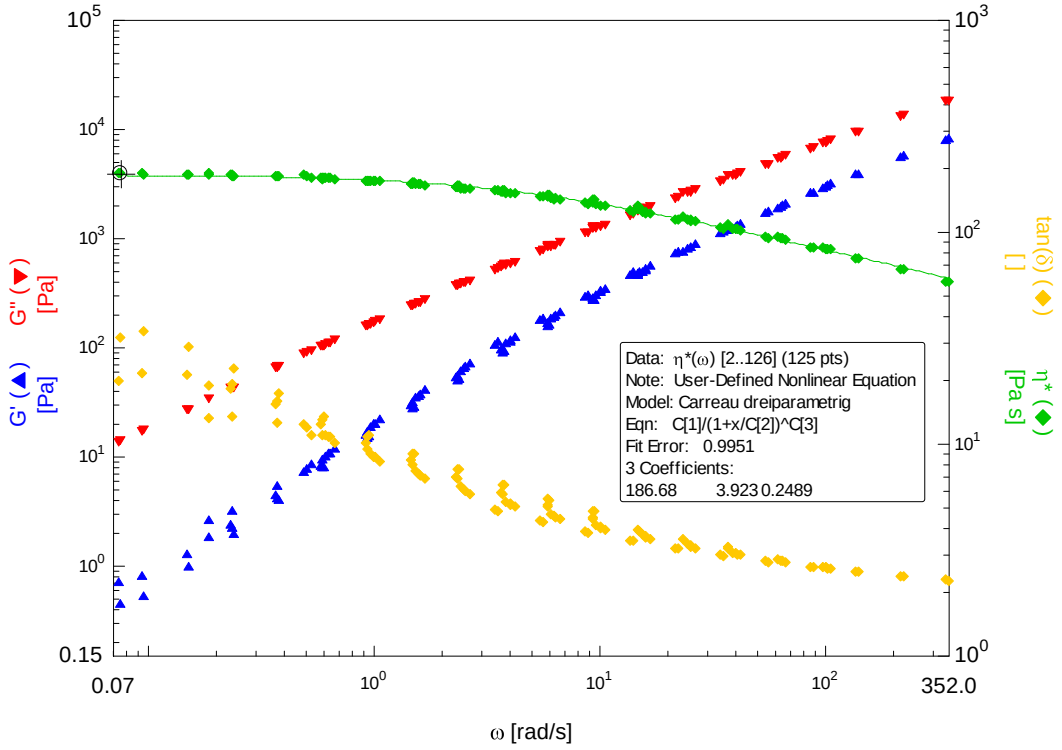

Abbildung 5.1.6: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnsystem des Typs YAG1/PVP/H_2O mit 27 Gew.-% Gesamtoxidgehalt mit 0,15 äq. Malonsäure (Referenztemperatur: 25 °C).

Aus den Kurvenverläufen für den Verlustmodul G'' und den Speichermodul G' lässt sich entnehmen, dass der elastische Anteil (gekennzeichnet durch G') in den Spinnsystemen mit zunehmender Frequenz ansteigt. In keinem der mit Malonsäure stabilisierten Spinnsysteme konnte ein Crossover von Speicher- und Verlustmodul beobachtet werden. Das bedeutet, dass in dem ganzen Frequenzbereich das viskose Verhalten dominiert. Daraus lässt sich schließen, dass sich in den Spinnsystemen auch bei hohen Gesamtoxidgehalten während der Messung und damit auch während der Verarbeitung keine temporären oder permanenten chemischen Netzwerke bilden, also die Koordination der Yttrium-Kationen an die Carbonylgruppen des polymeren Spinnadditivs und an die Hydroxylgruppen der polykationischen Spezies in Locron L soweit unterbunden wird, dass eine Vernetzung nicht stattfinden kann. Bei Gesamtoxidgehalten oberhalb von 27,5 Gew.-% für Spinnsysteme mit 0,15 äq. Malonsäure bzw. 28,5 Gew.-% für Spinnsysteme mit 0,3 äq. Malonsäure erfolgte ein Anstieg der Nullscherviskosität auf Werte zwischen 400 und 1200 Pa·s, wobei das strukturviskose und viskoelastische Fließverhalten weiterhin erhalten blieb. Bei beiden Spinnsystemen erfolgte bei weiterer Verringerung des Lösungsmittelvolumens keine Gelbildung. Trotzdem kann die Handhabung bei der Vorbereitung der Verarbeitung zu Grünfasern in großtechnischen Prozessen (Filtern und Entgasen) bei zu hohen Viskositäten schwierig oder sogar unmöglich werden. Der optimale Konzentrationsbereich der Spinnsysteme für die Verarbeitung zu Grünfasern über ein Trockenspinnverfahren muss in einem Kompromiss zwischen einem möglichst hohen Gesamtoxidgehalt und einer adäquat niedrigen Viskosität liegen. In Abbildung 5.1.7 ist der Viskositätsverlauf der Spinnsysteme auf Basis von YAG1/PVP/H_2O in Abhängigkeit des Gesamtoxidgehalts, d. h. bei Reduzierung des Lösungsmittelvolumens, und der Einfluss des Anteils an Komplexierungsreagenz auf den Viskositätsverlauf bei einer Referenztemperatur von 25 °C gezeigt. Die Kurvenverläufe zeigten ab einem bestimmten Gesamtoxidgehalt zwischen 23,5 Gew.-% für nicht stabilisierte Spinnsysteme und 27 bzw. 28 Gew.-% für mit 0,15 bzw. 0,3 äq Malonsäure stabilisierte Spinnsysteme einen steilen Anstieg der

Viskosität. Ab dieser Konzentration führten geringe Änderungen zu großen Unterschieden in der Viskosität, sodass eine genaue Anpassung für die Verarbeitung schwer zu realisieren war. Diese exponentielle Abhängigkeit der Nullscherviskosität vom Gesamtoxidgehalt wird auch bei bekannten molekulardispersen Spinnsystemen zur Erzeugung von Korund- und Mullit-Keramikfasern beobachtet.

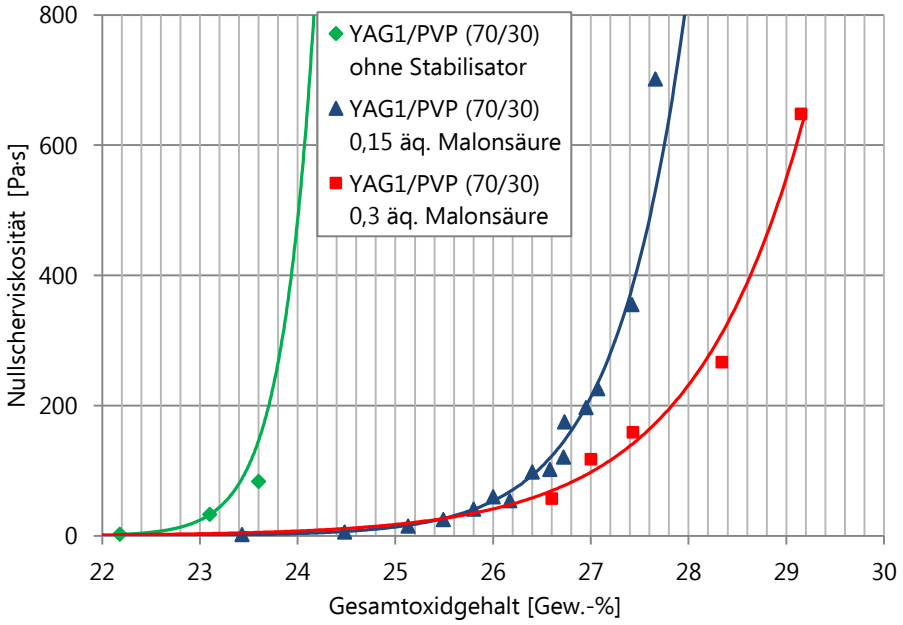

Abbildung 5.1.7: Abhängigkeit der Nullscherviskosität $\eta_0$vom Gesamtoxidgehalt der Spinnsysteme und von variierenden Anteilen an Malonsäure (Referenztemperatur: 25 °C; Stress 1000 Pa).

Die Kurvenverläufe verdeutlichen, dass sich auch die Stabilisatorkonzentration auf den Anstieg der Viskosität auswirkt. Das nicht stabilisierte Spinnsystem YAG1/PVP/H_2O zeigte dabei den steilsten Anstieg schon bei sehr geringen Gesamtoxidgehalten ab 23,5 Gew.-%. Durch die Zugabe von Malonsäure in substöchiometrischen Mengen (bezogen auf die Komplexierung des Y^{3+}-Salzes) konnten erfolgreich Spinnsysteme mit höheren Gesamtoxidgehalten und Stabilitäten generiert werden. Darüber hinaus war das Alterungsverhalten viel geringer ausgeprägt. Auch bei höheren Konzentrationen bis 27 Gew.-% erfolgte nur ein geringer Anstieg der Nullscherviskosität in Abhängigkeit von der Zeit. Das Alterungsverhalten hängt bei stabilisierten Spinnsystemen nicht nur von der Anfangskonzentration, sondern auch vom Anteil des Komplexierungsreagenzes ab.

So war bei Spinnsystemen mit 0,15 äq. Malonsäure die Alterung etwas ausgeprägter als bei Spinnsystemen mit 0,3 äq. Malonsäure. Dennoch waren Stabilitäten von mindestens einer Woche bei Lagerung unter Normalbedingungen gegeben. Dies ist für die Verarbeitung in einem Trockenspinnverfahren ausreichend, da zwischen der Adaption der Fließeigenschaften und dem Spinnprozess in der Regel nicht mehr als zwei Tage liegen. Im Hinblick auf eine möglichst hohe keramische Ausbeute und eine intakte Faserstruktur sind unnötige Pyrolysegase zu vermeiden. Auch wegen der marginalen Unterschiede zwischen den Malonsäure-Anteilen ist es sinnvoll, die Konzentration des Stabilisators so gering wie möglich zu halten.

Alle stabilisierten Spinnsysteme auf Basis von YAG1/PVP/H_2O zeichnen sich durch ein hervorragendes Fadenziehvermögen aus. Die Fließeigenschaften sind flexibel an die gewünschte Verarbeitung anpassbar. Während die Nullscherviskositäten der weniger konzentrierten Spinnsysteme deutlich unterhalb des für einen Trockenspinnprozess gültigen Verarbeitungsfensters (zwischen 250 und 300 Pa·s) liegen, zeigen höher konzentrierte Spinnsysteme diese benötigten Viskositäten. Die Spinnsysteme lassen sich ab einer Viskosität von 50 Pa·s über manuelle Herstellung und ab einer Viskosität von 150 Pa·s über einen Trockenspinnprozess zu Grünfasern verarbeiten (Verarbeitungstemperatur: 20 bis 25 °C, r. F. $\leq$ 33 %). Die Umgebungsbedingungen bei der Grünfaserherstellung haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität der Grünfasern. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 33 % zeigten die frisch hergestellten, noch feuchten Grünfasern elastische Rückstellkräfte, die zum „Schrumpfen“ der Grünfasern führten. Da dieses Verhalten bei Locron L/PVP/H_2O Spinnsystemen nicht beobachtet werden kann, wird das Phänomen auf die Koordination von Y^{3+} an die Carbonylgruppen des polymeren Spinnadditivs PVP und die Hydroxlygruppen der polykationischen Spezies in Locron L zurückgeführt. Durch die Vernetzung wurde der elastische Anteil in den Spinnsystemen erhöht und die Stabilität der Grünfasern beeinträchtigt. Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilität der Grünfasern durch die Herstellung bei geringerer Luftfeuchtigkeit verbessert wird.

Die Variation des Lösungsmittels zu einem leichter flüchtigen Gemisch aus H_2O/EtOH (60/40, V/V) führte allerdings zu keiner Verbesserung der Fadenpermanenz. Für die in den folgenden Kapiteln beschriebene Herstellung von Grünfasern sowohl über manuelle als auch über technische Verfahren wurde, soweit nicht anders vermerkt, das Spinnsystem YAG1/PVP/H_2O/0,15MA mit Gesamtoxidgehalten zwischen 26 und 28 Gew.-% eingesetzt. Darüber hinaus wurde dieses Spinnsystem für die Modifikation zur Verbesserung der Fasereigenschaften verwendet.

5.1.3.3 Modifizierte Spinnsysteme zur Optimierung der Mikrostruktur

Das vorgestellte stabilisierte YAG1/PVP/H_2O/0,15MA Spinnsystem wurde durch Zugabe geringer Mengen weiterer anorganischer Präkursoren modifiziert. Vor der Synthese der Spinnsysteme und aller folgenden Verfahrensschritte zur Herstellung von Keramikfasern wurden die potentiellen Zusammensetzungen im Hinblick auf die Einflüsse auf das YAG1 System untersucht. Die Modifikation der Zielkeramik zu $Y_2O_3/Al_2O_3/M_xO_y$ (bis zu 10 Gew.-% M_xO_y in der Zielkeramik) soll zu einer Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Keramikfasern beitragen. Geringe Mengen ($\leq$ 10 Gew.-%) wurden als Sinteradditiv zugegeben, um das Sinterverhalten der Grünfasern zu verbessern und dadurch das Sintern zu kompakten Fasern zu ermöglichen. Es wurden SiO_2-Dispersionen, YAG-Keime und LiF als Präkursoren verwendet und homogen in die Spinnlösungen eingearbeitet.

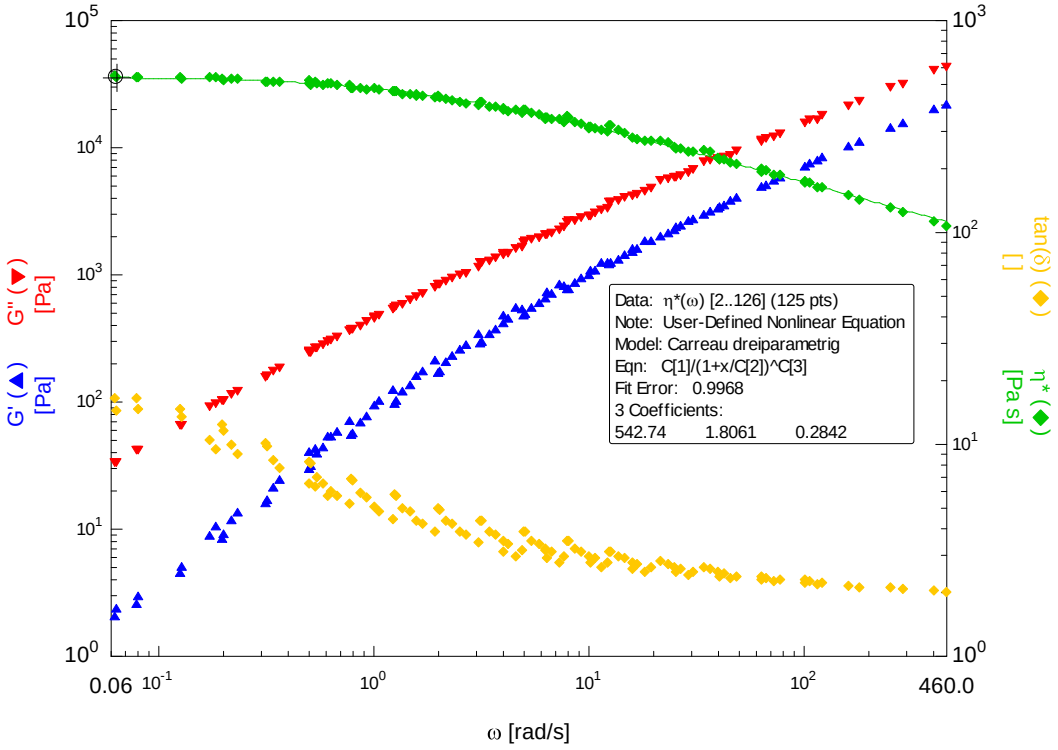

Abbildung 5.1.8: Temperaturunabhängige Masterkurve für ein Spinnsystem des Typs YAG1/PVP/H_2O/0,15MA mit 28 Gew.-% Gesamtoxidgehalt mit 1 Gew.-% YAG (Referenztemperatur: 25 °C).

In Abbildung 5.1.8 ist die Masterkurve des Speichermoduls G', Verlustmoduls G'', der komplexen Viskosität η^* und des Verlustfaktors tan δ exemplarisch für ein Spinnsystem auf Basis von YAG1/PVP/H_2O stabilisiert mit 0,15 äq. Malonsäure und 1 Gew.-% YAG als Sinteradditiv gezeigt. Sämtliche modifizierten Spinnsysteme zeigten rheologische Eigenschaften äquivalent zu den Standardspinnsystemen und konnten demnach genauso verarbeitet werden. Auch bezüglich der Stabilitäten wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Die Ausnahme bildeten hierbei mit LiF modifizierte Spinnsysteme, deren Stabilität sich auf wenige Tage beschränkte.

Literaturquellen

[85] C. Bauder, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2011**.
[119] B. Clauss, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *217*, 139.
[120] S. Schönherr, H. Görz, W. Gessner, M. Winzer, D. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 195.
[121] W. Gessner, M. Winzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *452*, 157.
[122] S. Zinn, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2010**.

[123] N. Rösch, Clariant International Ltd., *Spinnmasse für die Herstellung von Aluminiumoxid- und Mullitfasern*, DE 10 2007 022 821 A1, **2007**.

5.2 Faserherstellung im Labormaßstab

Die für die Grünfaserherstellung verwendeten Spinnsysteme wurden zunächst über ein Ablegeverfahren oder einen Wickelprozess zu Grünfasern verarbeitet.

Beim Ablegeverfahren wurden die Spinnsysteme mit einem Glasstab zu Grünfasern mit Faserlängen zwischen 30 und 50 cm ausgezogen und auf ein Metallgestell zwischen zwei Metallstangen, die in einem Abstand von 20 cm angebracht waren, abgelegt. Die Grünfasern wurden anschließend 60 min bei Raumtemperatur getrocknet (22 – 23 °C, < 30 % relative Luftfeuchtigkeit).

Über einen Wickelprozess ließen sich Spinnsysteme mit Nullscherviskositäten $\eta_0 \geq 50$ Pa·s verarbeiten. Dazu wurde eine geringe Menge der Spinnmasse in einer Petrischale vorgelegt und mit einem Glasstab eine Grünfaser gezogen, die dann auf einer im Abstand von 1,20 m angebrachten rotierenden Spule angelegt und aufgewickelt wurde. In einem abgewandelten Verfahren wurde die Spinnmasse aus einer Spritze extrudiert und auf die 30 bis 60 cm entfernte, rotierende Spule gewickelt. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur während die Faser zur Spule geführt wurde.

Diese einfach durchzuführenden Verfahren ermöglichten die Beurteilung der Spinnsysteme hinsichtlich der Verarbeitung zu Grünfasern. Das Ablegeverfahren war vor allem dazu geeignet, das Fadenziehvermögen zu klassifizieren. Ein gutes Fadenziehvermögen ist für die Spinnbarkeit der Spinnsysteme unabdingbar. Dabei wird grundsätzlich beurteilt wie gut an einem in die Spinnmasse getauchten Glasstab beim Herausziehen ein Faden gebildet wird. Das Fadenziehvermögen wird durch das strukturviskose und viskoelastische Fließverhalten beeinflusst. Daneben wirken sich auch die Konzentration und das Alter der Spinnmasse auf das Fadenziehvermögen aus.

Durch den Wickelprozess ließen sich Rückschlüsse auf die Spinnbarkeit der Spinnsysteme ziehen. Wenn Einzelfilamente, die aus der Spinnmasse gezogen wurden, über mehrere Minuten auf eine langsam rotierende Spule gewickelt werden

konnten, wurde die Spinnbarkeit als gut bewertet. Darüber hinaus waren die Herstellungsverfahren im Labormaßstab dazu geeignet, durch die einfache Möglichkeit der Faserherstellung zügig erste Erkenntnisse über Grünfasern und deren Umsetzung zu Keramikfasern zu erhalten. Spinnsysteme, für die anhand dieser Faserherstellungsversuche im kleinen Maßstab gute Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden im großen Maßstab über einen Trockenspinnprozess zu Grünfasern verarbeitet.

Alle frisch hergestellten Grünfasern des Spinnsystems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA mit Gesamtoxidgehalten zwischen 26 und 28 Gew.-% waren zunächst transparent und flexibel, verfügten allerdings nur über mäßige mechanische Eigenschaften. Nach einer gewissen Trocknungszeit bei Temperaturen zwischen 25 und 100 °C setzte eine Trübung ein. Weiterhin wurden die Fasern brüchig. Bedingt durch die manuelle Faserherstellung über einfaches Fadenziehen oder einen einfachen Wickelprozess variierte der mittlere Faserdurchmesser stark zwischen 30 und 100 µm.

Die Grünfasern zeichneten sich vor allem bei einer vergleichsweise hohen relativen Luftfeuchtigkeit von > 33 % durch ein schlechtes Trocknungsverhalten aus. Während durch die Substitution des Lösungsmittels Wasser durch ein Gemisch aus H_2O/EtOH (60/40, V/V) keine Verbesserung erzielt werden konnte, führte das Senken der relativen Luftfeuchtigkeit auf unter 33 % zu einem verbesserten Trocknungsvermögen. Während Grünfasern auf Basis von Korund- oder Mullit-bildenden Spinnsystemen keine Rückstellkräfte aufweisen und ihre einmal beim Ausziehen erhaltene „Länge“ bei der Trocknung beibehalten, zeigten frisch gebildete YAG-Grünfasern stets eine enorme Rückstellkraft, die bei Verringerung des Abstands zu einem „Schrumpfen“ der Faser führte. Diese Rückstellkraft wird auf die Koordination von Y^{3+} an die Carbonylgruppen von PVP und die Hydroxylgruppen von Locron L zurückgeführt. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 17 und 32 % wiesen die Grünfasern sowohl ein gutes Trocknungsverhalten als auch eine gute

Stabilität auf, wobei sich eine möglichst niedrige relative Luftfeuchtigkeit stets als vorteilhaft erwies.

Die Spinnbarkeit ließ sich anhand der Wickelversuche im Allgemeinen als sehr gut einordnen, da minutenlang Grünfasern auf eine rotierende Spule gewickelt werden konnten. Die Umgebungsbedingungen zeigten einen starken Einfluss auf die Handhabbarkeit der aufgespulten Grünfasern für die nachfolgende thermische Umsetzung zu Keramikfasern. Während eine hohe relative Luftfeuchtigkeit zu einem Verkleben der nicht ausreichend getrockneten Grünfasern auf der Spule führte und damit eine Weiterverarbeitung unmöglich machte, ließ eine relative Luftfeuchtigkeit < 33 % ein Abwickeln der Grünfasern von der Spule für die thermische Umsetzung zu. Die Geschwindigkeit bei den Wickelprozessen wurde zwischen 0,6 und 22,7 $m \cdot min^{-1}$ variiert, wobei minutenlang Grünfasern aufgewickelt werden konnten. Eine möglichst hohe Wickelgeschwindigkeit ist zur Erzielung eines möglichst geringen Grünfaserdurchmessers grundsätzlich sinnvoll. Stabile, nicht auf der Spule verklebende Grünfasern konnten bei einer Wickelgeschwindigkeit von bis zu 17 $m \cdot min^{-1}$ erhalten werden (23 °C, < 33% relative Luftfeuchtigkeit). Die modifizierten Spinnsysteme ließen sich äquivalent verarbeiten.

Die Struktur der Grünfasern ließ sich mit Hilfe von Durchlichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie nur schwer untersuchen, sodass sich keine eindeutigen Aussagen darüber treffen lassen, ob die Grünfasern nach der Trocknung kristalline oder amorphe Strukturen aufweisen. Die schwierige Handhabbarkeit bei der Analytik in einer vergleichsweise feuchten Umgebung (> 33% relative Luftfeuchtigkeit) und auch das komplexe Trocknungsverhalten lassen auf einen hygroskopischen Charakter der zuvor getrockneten Grünfasern schließen. Auch die Analyse der Phasenzusammensetzung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie war aus genannten Gründen nicht zugänglich, sodass eine Vorkristallisation innerhalb der Grünfasern nicht auszuschließen war.

Die Beobachtungen zeigen, dass für die Herstellung stabiler Grünfasern ein kontrollierbares trockenes Klima erforderlich ist. Vorzugsweise sollte auch die thermische Umsetzung unter äquivalenten Bedingungen erfolgen, um den Einfluss von Veränderungen in der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Grünfasern auszuschließen. Für eine optimale Wahl des Temperaturprogramms für die thermische Umsetzung der Grünfasern zu Keramikfasern wäre eine exakte Analyse der Ausgangszusammensetzung der präkeramischen Systeme von Vorteil. Vor allem angesichts des drucklos verlaufenden Sinterprozesses, der zum Erhalt der Faserstruktur unerlässlich ist, ist eine homogene Verteilung der Präkursoren innerhalb der Grünfaser für die Umsetzung zu Keramikfasern mit maximaler theoretischer Dichte von höchster Wichtigkeit. Bei sehr stark getrockneten (übertrockneten) Grünfasern oder nach einer langen Lagerzeit wurde nach der thermischen Umsetzung eine Entmischung der Phasen beobachtet. Das lässt vermuten, dass die durch den Y_2O_3-Präkursor bedingte Hygroskopie zu einer Migration der Y^{3+}-Ionen an die Faseroberfläche führte. Das polymere Additiv war durch Pyrolyse bei intermediären Temperaturen (250 – 600 °C) relativ einfach zu entfernen.

Die getrockneten Grünfasern wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt. Die dabei verlaufenden Phasenumwandlungen und entstehenden Pyrolyseprodukte wurden mit Hilfe von thermoanalytischen Messungen (DSC/TG-MS) verfolgt, die jeweilige Phasenzusammensetzung anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie klassifiziert und die intermediären und finalen Faserstrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie beurteilt.

5.3 Faserherstellung über den Trockenspinnprozess

Für die Herstellung von YAG-Keramikfasern mit herausragenden Eigenschaften ist die Qualität der Grünfasern sehr bedeutend. Die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Grünfasern lässt sich ausschließlich über einen technischen Prozess realisieren. Der Aufbau einer Trockenspinnanlage ist schematisch in Abbildung 5.3.1 gezeigt. Die Anforderungen an die Grünfasern sind ein gleichmäßiger Faserquerschnitt über die gesamte Länge des Einzelfilaments sowie ein gleichbleibender Faserdurchmesser innerhalb des Filamentbündels. Eine Nichterfüllung der Anforderungen kann sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften der Keramikfasern auswirken. Die Spinnparameter für eine optimale Verarbeitung werden von den Fließeigenschaften der Spinnsysteme bestimmt. In dieser Arbeit wurden im Anschluss an die Beurteilung des Fadenziehvermögens und der Spinnbarkeit im Labormaßstab ausschließlich stabilisierte YAG1/PVP/H_2O/0,15MA Spinnsysteme über das Trockenspinnverfahren zu Grünfasern verarbeitet.

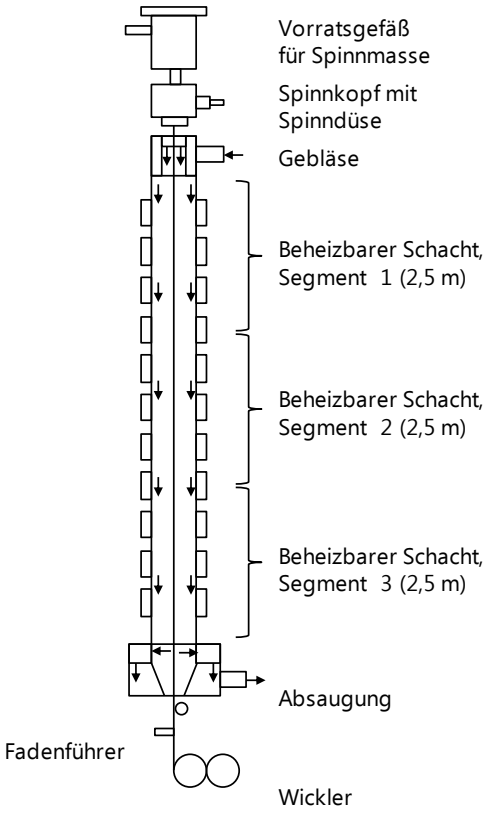

Abbildung 5.3.1: Schematische Darstellung der Trockenspinnanlage.

Die Spinnsysteme wurden mit einem Vordruck von etwa 10 bar durch eine Düsenplatte mit unterschiedlichen Spinndüsengeometrien (2d- und 3d-Spinndüsen) extrudiert und die entstandenen Grünfasern vertikal durch einen beheizbaren Schacht (Segmenttemperaturen zwischen 25 und 60 °C) abgezogen. Durch diffusionskontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels ausgehend vom äußeren Rand zum Inneren des Filaments wurden die Grünfasern verfestigt. Im Anschluss wurden die Grünfasern mit variierenden Geschwindigkeiten zwischen 70 und 160 $m \cdot min^{-1}$ auf Spulen gewickelt. Im Hinblick auf eine ausreichende Trocknung der Grünfasern, durch die das Verkleben auf der Spule verhindert werden kann, wurden die Umgebungsbedingungen im Spinnschacht (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) variiert. Es wurden Spinnsysteme mit unterschiedlichen Nullscherviskositäten verarbeitet. Zur Erzeugung optimaler Grünfasern wurden die Prozessparameter wie in Tabelle 5.3.1 aufgeführt variiert und beurteilt.

Tabelle 5.3.1: Nullscherviskositäten und Prozessparameter für das Spinnsystem YAG1/PVP/H_2O/0,15MA im Trockenspinnverfahren. Weitere Parameter: Spinnkopftemperatur 22 °C, Düsengeometrie Lochzahl/Lochdurchmesser in µm.
[a] Temperaturen im Spinnschacht: 1. / 2. / 3. Segment (von oben nach unten)
[b] g. D.: geringer Durchsatz, unzureichende Extrusion, zu feuchte Fasern
[c] Spinnkopftemperatur: 21 °C

η_0 [Pa·s]	U [$U \cdot min^{-1}$]	Durchsatz [$cm^3 \cdot min^{-1}$]	Düsen-geometrie	T[a] [°C]	r. F. [%]	Resultat (Faserqualität)
415	1,3	0,78	16 / 160	40 / 30 / 25	30	schlecht
				50 / 40 / 25	30	mäßig
				50 / 40 / 40	20	sehr gut
279	1,3	0,78	16 / 160	50 / 40 / 40	17	gut
880	1,3	0,78	16 / 160	50 / 40 / 40	20	schlecht (g. D.[b])
	2,6	1,56	16 / 160	50 / 40 / 40	20	gut
409	7,3	4,38	90 / 100	60 / 50 / 50	17	sehr gut
595[c]	7,3	4,38	90 / 100	60 / 50 / 50	32	gut

Grünfasern wurden aus den Spinnsystemen bei Nullscherviskositäten zwischen 279 und 880 Pa·s in unterschiedlichen Qualitäten generiert. Dabei wurden nicht nur die Durchsatzmenge, sondern auch die Trocknungstemperaturen im Spinnschacht und die Spinndüsengeometrien variiert. Bei geringeren Temperaturen im Schacht (40 °C/ 30 °C/ 25 °C und 50 °C/ 40 °C/ 25 °C) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % waren teilweise Tropfenbildung und dadurch bedingte Abrisse zu beobachten. Darüber hinaus zeigten die Grünfasern einen sehr hohen bis hohen Grad an Restfeuchtigkeit. Bei Wickelgeschwindigkeiten zwischen 70 und 120 $m \cdot min^{-1}$ war das Fadenbild auf der Spule teilweise unruhig. Eine ausreichende Trocknung im Spinnschacht ist allerdings für die Qualität der Grünfasern von großer Bedeutung und kann durch die folgenden Parameter beeinflusst werden: Konzentration der Spinnsysteme, Spinnverzug sowie Temperaturen im Spinnschacht. Neben der Verbesserung der Trocknung der Grünfasern trägt ein erhöhter Spinnverzug zur Verringerung des mittleren Faserdurchmessers bei. Eine erhöhte Konzentration der Spinnsysteme war auf Grund des dadurch beeinflussten Fließverhaltens schwierig zu realisieren. Die Erhöhung des Spinnverzugs war in Abhängigkeit der Nullscherviskositäten bedingt möglich. Bei zu hohen Viskositäten trat Kohäsionsbruch auf Grund einer zu hohen Elastizität auf. Durch eine Erhöhung der Temperaturen im Spinnschacht auf 50 °C/ 40 °C/ 40 °C und eine dadurch niedrigere relative Luftfeuchtigkeit von 20 % konnte eine bessere Trocknung der Grünfasern gewährleistet und damit das Verkleben und Zerfließen auf der Spule verhindert werden. Dies führte auch zu einem besseren Ablagebild des Filamentbündels. Bei niedrigeren Viskositäten konnten ebenfalls erfolgreich Grünfasern gesponnen werden. Mit Wickelgeschwindigkeiten von bis zu 120 $m \cdot min^{-1}$ wurde ein ruhiges Fadenbild erzeugt. Auch Spinnsysteme mit sehr hohen Viskositäten ließen sich mit einer angepassten Durchsatzmenge erfolgreich zu Grünfasern verarbeiten. Eine zu geringe Durchsatzmenge verursachte Schlaufenbildung an der Düse und gestaltete damit die Extrusion schwierig. Wegen einer zu geringen möglichen Wickelgeschwindigkeit von 70 $m \cdot min^{-1}$ waren die erhaltenen Grünfasern zu dick und

feucht, sodass sie auf der Spule verklebten und zerflossen. Bei der doppelten Durchsatzmenge konnten hingegen ausreichend getrocknete Grünfasern mit adäquaten Wickelgeschwindigkeiten erzeugt werden. Zusätzlich brachten die Variation der Spinndüsengeometrie und eine angepasste Erhöhung der Temperaturen im Spinnschacht (60 °C/ 50 °C/ 50 °C) eine erhebliche Erleichterung bei der Verarbeitung der Spinnsysteme. Die Grünfasern konnten mit Wickelgeschwindigkeiten von bis zu 160 $m \cdot min^{-1}$ auf Spulen gewickelt werden. Bei ausgewählten guten Systemen sorgte das Auftragen einer Spinnpräparation für eine Verbesserung des Fadenbilds. Damit wurden geschlossene Filamentbündel erhalten, die eine bessere Handhabung für die spätere Verarbeitung ermöglichten. Nachdem die Grünfasern auf den Spulen zwei Stunden nachgetrocknet waren, wurden diese luftdicht verpackt und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 32 % gelagert. Eine Lagerungsfähigkeit der Grünfaserspulen über einen längeren Zeitraum erwies sich als schwierig, weil die Grünfasern trotz eines trockenen Raumklimas nach wenigen Wochen auf der Spule miteinander verklebten, sodass ein Abwickeln für den Brennprozess nicht mehr möglich war. Da die Spinnpräparation zwar den Zusammenhalt der Einzelfilamente im Bündel verbessert während der Feuchtigkeitstransport innerhalb des Bündels selbst nicht unterbunden wird, kann es entweder zu einem Ineinanderfließen der Einzelfilamente oder zu einer Versprödung kommen.

Die Struktur der frisch hergestellten Grünfasern wurde mittels Durchlichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 5.3.2 zeigt YAG-Grünfasern ohne Spinnpräparation im nicht getrockneten und getrockneten Zustand, wobei verschiedene Trocknungsmethoden angewandt wurden. Unabhängig davon, ob und wie die Grünfasern getrocknet wurden, wiesen die durchlichtmikroskopischen Aufnahmen auf separierte Filamente hin. Die Fasern waren im Gegensatz zu Korund- und Mullit-Grünfasern nicht transparent sondern trüb. Beim Vorliegen einer Transparenz ließe sich eine Vorkristallisation der Präkursoren ausschließen.

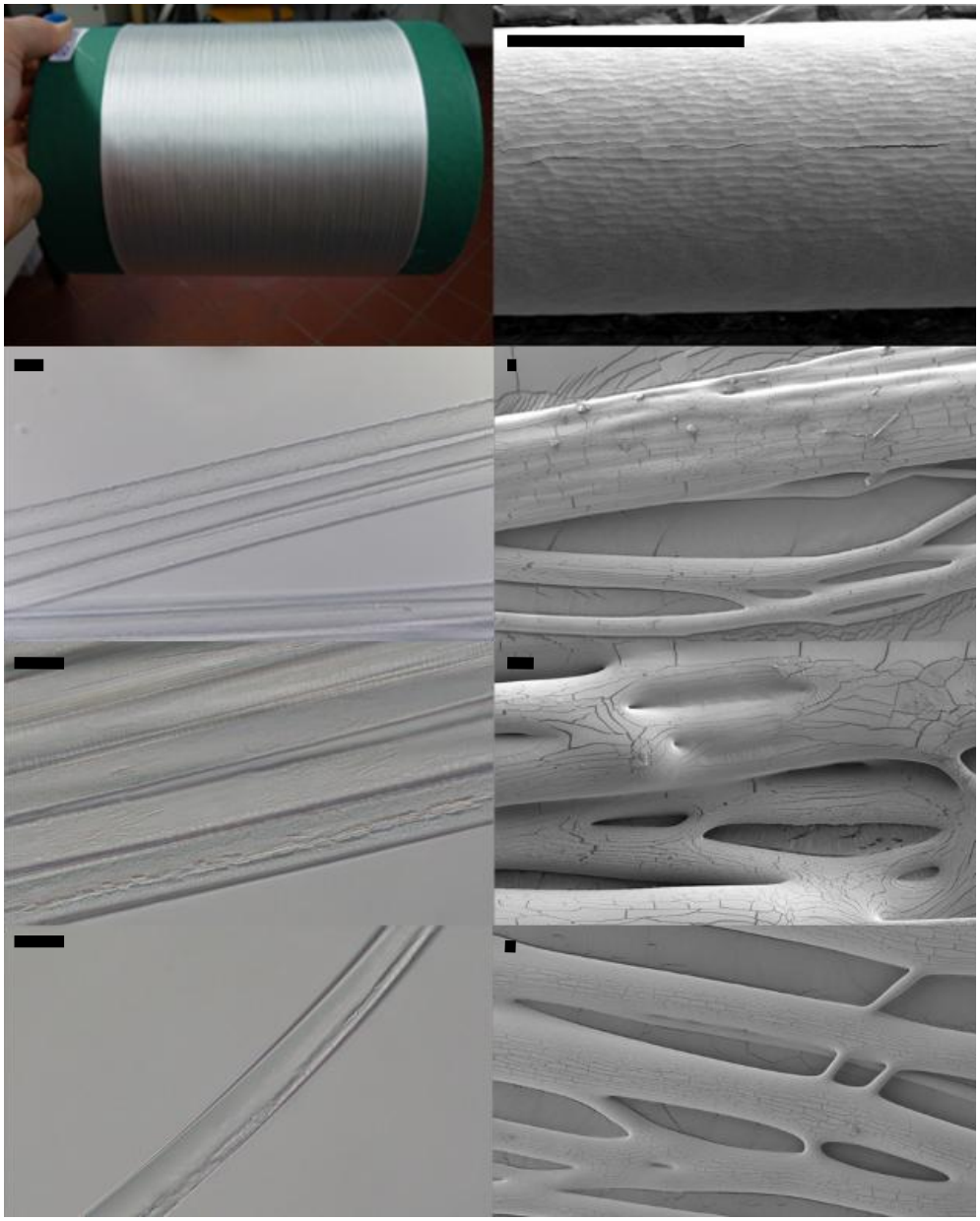

Abbildung 5.3.2 :YAG1 Multifilamentgrünfasern, endlos auf einer Spule abgelegt; lichtmikroskopische Aufnahmen ohne Trocknung, nach 1 h Trocknung bei 100 °C und Gefriertrocknung über Nacht, Probenvorbereitung jeweils bei < 30 % r. F.; REM-Aufnahmen eines Einzelfilaments ohne Trocknung nach Probenvorbereitung bei > 50 % r. F.; REM-Aufnahmen von Multifilamenten ohne Trocknung, nach 1 h Trocknung bei 100 °C und Gefriertrocknung über Nacht, Probenvorbereitung jeweils bei > 50 % r. F. (Messbalken = 20 µm). [η_0 = 409 Pa·s, U = 7,3 U·min^{-1}, Durchsatz = 4,38 cm^3·min^{-1}, Wickelgeschwindigkeit = 160 m·min^{-1}]

Die Grünfasern wiesen eine differierende Oberflächenstruktur auf. Neben glatten Bereichen lagen strukturierte Bereiche vor. Die Strukturierungen deuten auf Poren bzw. Luftblasen und Trocknungseffekte hin. Sowohl nach der Trocknung bei 100 °C als auch nach der Gefriertrocknung sind Faserschädigungen in Form von Längsrissen

entstanden, die ebenfalls auf Trocknungseffekte hinweisen. REM-Aufnahmen eines Einzelfilaments zeigten sehr starke Faserschädigungen in Form von Längsrissen. Zusätzlich konnte ein Verkleben und teilweise auch ein Ineinanderfließen bei Multifilamenten beobachtet werden. Während für die durchlichtmikroskopischen Aufnahmen die Filamente bei einer geringen relativen Luftfeuchtigkeit präpariert und zum Schutz zusätzlich Paraffinöl aufgetragen wurde, konnte die Probenpräparation für die REM-Aufnahmen nicht im kontrollierten trockenen Klima erfolgen. Unabhängig von der Trocknungsmethode nahmen die Grünfasern im Zeitfenster zwischen Trocknung und Vorbereitung für die REM-Analytik bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von > 50 % wieder Feuchtigkeit auf und konnten so ineinanderfließen. Durch die Probenvorbereitung im Hochvakuum (Aufbringen der Sputterschicht) wurde eine extrem schnelle Trocknung der Grünfaser hervorgerufen, wodurch die Trocknungsrisse entstehen konnten. Diese Effekte lassen auf eine starke Abhängigkeit der Grünfaserqualität von den Umgebungsbedingungen schließen. Weiterhin lässt sich daraus ableiten, dass unabhängig von der Vorbehandlung der Grünfasern eine vorsichtige Pyrolyse notwendig ist.

5.4 Der Brennprozess

Bei der thermischen Behandlung der YAG-Grünfasern im Brennprozess wird das polymere Spinnadditiv vollständig pyrolysiert während die Präkursoren zur Zielkeramik umgesetzt werden. Die Herstellung von YAG-Keramikfasern erfolgt durch die Anwendung angepasster Temperaturprogramme in Luftatmosphäre. Die mikrostrukturelle Entwicklung innerhalb der Fasern sowie deren Eigenschaften werden maßgeblich durch die gewählten Parameter während der thermischen Umsetzung beeinflusst. Darüber hinaus wirkt sich auch die „Anordnung" der Fasern während des Brennprozesses auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften aus. Da bereits eine geringfügige Kräuselung der Fasern zu einer Verschlechterung der Zugfestigkeiten führt, ist auf die Erzeugung linearer Keramikfasern zu achten, die durch das Einspannen der Fasern während der thermischen Behandlung erzielt werden kann.

Alle in dieser Arbeit hergestellten YAG-Grünfasern wurden in definierte Längen geschnitten und im Kammerofen unter Spannung über unterschiedliche Temperaturprogramme zu YAG-Keramikfasern umgesetzt. Die Auswahl der Temperaturprogramme wurde auf die verwendeten Präkursoren abgestimmt und erfolgte im Hinblick auf die Analyse der intermediären Strukturen, der Zusammensetzungen und der Phasenumwandlungen während der thermischen Umsetzung der Grünfaser zur Keramikfaser sowie bezüglich der Analyse der finalen Strukturen und Zusammensetzungen der Keramikfasern. Dabei wurden die Heizraten r_1, r_2 und r_3, die Temperaturstufen T_1, T_2 und T_3 und die Haltezeiten der Temperaturstufen t_1, t_2 und t_3 variiert. Die verwendeten Temperaturprogramme sind Tabelle 5.4.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.4.1: Übersicht über die verwendeten Temperaturprogramme;
Variablen: Heizraten r_1, r_2 und r_3, Temperaturstufen T_1, T_2 und T_3 und Haltezeiten t_1, t_2 und t_3.

Programm	r_1 [K·min^{-1}]	T_1 [°C]	t_1 [min]	r_2 [K·min^{-1}]	T_2 [°C]	t_2 [min]	r_3 [K·min^{-1}]	T_3 [°C]	t_3 [min]
P1	2	600	10	5	1000	10	-	-	-
P2	2	500	30	5	850	10	5	1000	30
P3	2	600	30	5	900	10	5	1000	30
P4	2	600	10	5	1200	10	-	-	-
P5	2	600	10	5	790	10	-	-	-
P6	2	450	30	5	1200	10	-	-	-
P7	2	1000	10	-	-	-	-	-	-
P8	2	800	10	-	-	-	-	-	-
P9	2	900	10	-	-	-	-	-	-
P10	2	950	10	-	-	-	-	-	-
P11	2	700	10	-	-	-	-	-	-
P12	2	600	10	-	-	-	-	-	-
P13	2	800	120	5	1000	10	-	-	-
P14	2	800	120	2	1000	10	-	-	-
P15	1	1000	10	-	-	-	-	-	-
P16	1	950	10	-	-	-	-	-	-
P17	1	600	10	-	-	-	-	-	-
P18	1	600	120	-	-	-	-	-	-
P19	2	600	120	-	-	-	-	-	-
P20	2	500	120	2	600	10	-	-	-
P21	2	400	120	2	600	10	-	-	-
P22	1	600	120	2	1000	10	-	-	-
P23	1	600	120	1	1000	10	-	-	-
P24	0,5	600	10	-	-	-	-	-	-
P25	0,5	600	120	-	-	-	-	-	-
P26	1	600	120	2	1200	10	-	-	-
P27	1	600	10	2	1200	10	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 5.4.1

Programm	r_1 [K·min^{-1}]	T_1 [°C]	t_1 [min]	r_2 [K·min^{-1}]	T_2 [°C]	t_2 [min]	r_3 [K·min^{-1}]	T_3 [°C]	t_3 [min]
P28	1	1200	10	-	-	-	-	-	-
P29	1	1300	10	-	-	-	-	-	-
P30	1	1300	120	-	-	-	-	-	-
P31	1	915	120	5	1350	10	-	-	-
P32	5	1350	10	-	-	-	-	-	-
P33	10	1350	10	-	-	-	-	-	-
P34	2	1100	60	-	-	-	-	-	-
P35	2	600	10	5	1500	10	-	-	-
P36	10	1350	0	-	-	-	-	-	-
P37	2	400	120	2	600	10	5	1200	10
P38	2	600	10	5	1300	10	-	-	-
P39	2	600	10	5	1350	10	-	-	-
P40	2	500	120	2	600	10	5	1200	10
P41	2	600	10	5	1400	10	-	-	-
P42	2	600	60	-	-	-	-	-	-
P43	2	700	60	-	-	-	-	-	-
P44	2	800	60	-	-	-	-	-	-
P45	2	850	60	-	-	-	-	-	-
P46	2	875	60	-	-	-	-	-	-
P47	2	900	60	-	-	-	-	-	-
P48	2	925	60	-	-	-	-	-	-
P49	2	950	60	-	-	-	-	-	-
P50	2	1000	60	-	-	-	-	-	-
P51	2	1200	60	-	-	-	-	-	-
P52	2	1350	60	-	-	-	-	-	-
P53	2	1500	60	-	-	-	-	-	-
P54	2	1600	60	-	-	-	-	-	-
P55	2	1700	60	-	-	-	-	-	-

5.4.1 Thermische Umsetzung

Bei der Überführung der YAG-Grünfasern in YAG-Keramikfasern finden verschiedene Prozesse statt. Kenntnisse über den Einfluss dieser Umsetzungsreaktionen auf die Entwicklung der Mikrostruktur sind für die Herstellung von hochwertigen YAG-Keramikfasern bedeutend. Die Prozesse der thermischen Umsetzung sind vielfältig und verlaufen teilweise parallel zueinander. Es werden die organischen Bestandteile innerhalb der Spinnsysteme (PVP und Malonsäure) pyrolysiert, die keramikbildenden Präkursoren in die YAG-Phase überführt und die Fasern während des Sinterns idealerweise verdichtet. Optimierungen lassen sich nur bei Verständnis der Einflüsse einzelner Parameter und Teilprozesse sinnvoll durchführen.

Grünfasern auf Basis des Spinnsystems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA wurden über verschiedene Temperaturprogramme zu YAG-Keramikfasern umgesetzt. Die Wahl der Parameter der thermischen Umsetzung erfolgte anhand der kalorimetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen. Eine gekoppelte Analyse der emittierten Gase per Massenspektrometrie erleichterte die Interpretation der stattfindenden thermischen Prozesse. Durch die Variation der Parameter wurde der Einfluss auf die Mikrostruktur (Kornstruktur und Porosität) und die finale Zusammensetzung der resultierenden YAG-Keramikfasern untersucht. Um Rückschlüsse auf die thermische Überführung der Grünfasern zu keramischen Fasern ziehen zu können, wurde die Endtemperatur der Sinterprogramme zwischen 600 und 1700 °C in geeigneten Schritten variiert. Anschließend wurden die intermediären und finalen Strukturen der gebrannten Fasern mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert und deren chemische Zusammensetzung per Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarot-spektroskopie und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht.

5.4.1.1 Kalorimetrische/ Thermogravimetrische Analytik gekoppelt mit Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie

Zur Aufklärung der stattfindenden Prozesse während der thermischen Umsetzung wurde für die thermoanalytischen Untersuchungen in der Regel eine Heizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ und eine Maximaltemperatur von 1400 °C gewählt. Die Abbildung 5.4.1 zeigt die Ergebnisse der DSC/TG-Analytik von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA nach einer Trocknungszeit von 72 h bei 100 °C. In der thermogravimetrischen Untersuchung zeigte sich ein siebenstufiger Masseverlust während der Überführung der YAG-Grünfasern in die YAG-Keramikfasern. Durch die Ableitung der thermogravimetrischen Kurve (DTG) konnten die maximalen Masseverlustraten zugeordnet werden. Die größten Masseverluste waren im Bereich niedrigerer bis mittlerer Temperaturen zwischen 50 und 500 °C zu verzeichnen und summierten sich auf ca. 50 Gew.-%. Bei höheren Temperaturen wurden hingegen mittlere bis kleinere Masseverlustraten aufgezeichnet, die nochmal in einem Masseverlust von ca. 10 Gew.-% resultierten. Der Gesamtmasseverlust erfolgte also stufenweise über einen sehr großen Temperaturbereich von 50 bis 1000 °C. Während andere keramikbildende Systeme, wie die zur Herstellung von Korund-Keramikfasern verwendeten, ab 600 °C kaum noch einen Masseverlust (unter 3 Gew.-%) zeigen[85], betrug die Gewichtsabnahme bei YAG-Grünfasern oberhalb von 600 °C immer noch 9 Gew.-%. Erst bei 1000 °C war der Masseverlust abgeschlossen. Als Gesamtausbeute des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA wurden bei allen thermischen Umsetzungen Werte zwischen 38 und 41 Gew.-% erzielt. Die DSC-Kurve zeigte zwei endotherme Signale im niedrigen Temperaturbereich bei 142 und 281 °C und zwei exotherme Signale bei 517 und 925 °C. Charakteristisch für das System sind kombinierte, stark exotherme Pyrolysevorgänge im Bereich zwischen 370 und 840 °C bei einem gleichzeitig hohen Masseverlust. Die einzelnen exothermen Signale sind allerdings nicht vollständig aufgelöst. Die Pyrolyseprozesse ließen sich mit Hilfe der

Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie interpretieren und sind zur übersichtlicheren Darstellung in Tabelle 5.4.2 zusammengefasst.

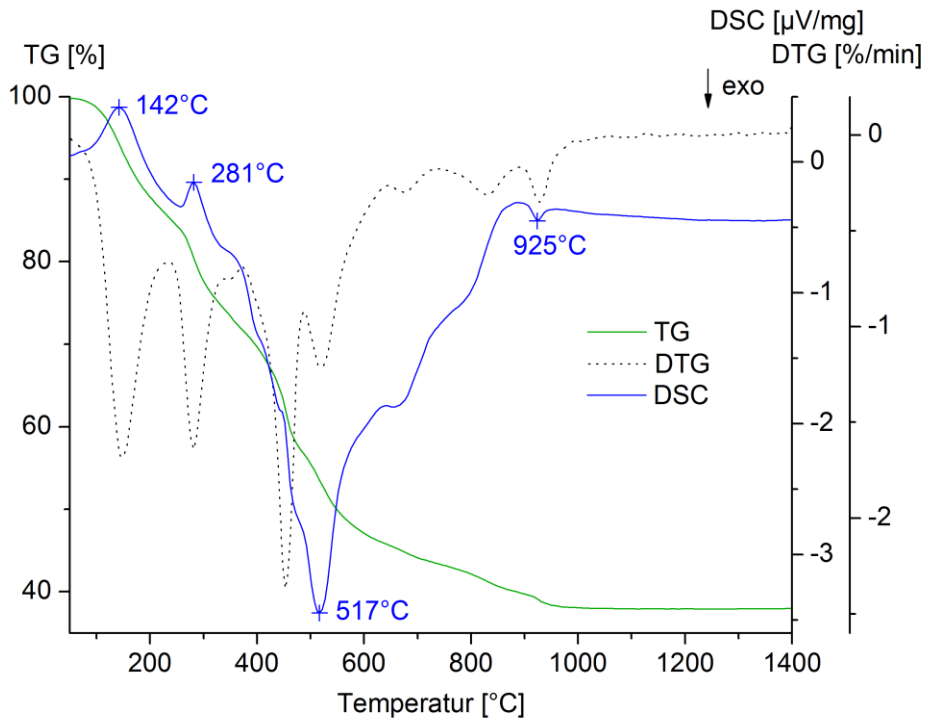

Abbildung 5.4.1: DSC/TG-Analytik von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA (Heizrate 10 K·min^{-1}, T_{max} = 1400 °C) mit der Ableitung der TG-Kurve zur vereinfachten Interpretation der einzelnen Stufen des Masseverlusts.

Der erste Masseverlust von 14,4 Gew.-% entsprach dem Entweichen von Kristallwasser bzw. lose gebundenem Wasser und wurde begleitet von einem endothermen Signal bei 142 °C (siehe Abbildung 5.4.2). Darauf folgte ein Masseverlust von 13,8 Gew.-%, der ebenfalls von einem endothermen Signal bei 281 °C begleitet wurde. Dieses ließ sich auf folgende Prozesse zurückführen: ein zusätzlicher Verlust von Wasser und der Beginn der Zersetzung von Malonsäure (Verflüchtigung der Fragmente $CO_2^{\cdot+}$, $CO_2H^{\cdot+}$ und *m/z* = 44 und 45) und Poly(vinylpyrrolidon) (Detektion von $CO_2^{\cdot+}$, *m/z* = 44). Die Ionenströme sind in Abbildung 5.4.2 und Abbildung 5.4.3 gezeigt. Weiterhin erfolgte die Freisetzung von HCl aus den keramikbildenden Präkursoren, die im MS als $Cl^{\cdot+}$ (*m/z* = 35) und $HCl^{\cdot+}$ (*m/z* = 36) aufzeigte (Abbildung 5.4.4). Die Höhe des Masseverlusts, der durch das

Entweichen von Kristallwasser verursacht wird, hängt dabei im Allgemeinen vom Grad der Restfeuchte der vorgetrockneten Grünfasern ab.

Tabelle 5.4.2: Zusammenfassende Darstellung der thermischen Prozesse im System YAG1/PVP/H_2O/0,15MA abgeleitet aus den Ergebnissen der Thermoanalyse und der Röntgenbeugungsuntersuchungen. * Die Temperatur wurde aus den Maxima der detektierten Massen in dem Bereich bestimmt. Eine exakte Temperatur des exothermen Signals kann auf Grund der Überlagerung durch die stark exotherme Pyrolyse des Polymers nicht angegeben werden.

T [°C]*	Signal	*m/z*	Vorgänge
142	*endo*	18	Entweichung von Wasser
281	*endo*	18	Entweichung von Wasser
		35, 36	Freisetzung von HCl aus den Präkursoren
452*	*exo*	18	Entweichung von Wasser
		35, 36	Freisetzung von HCl aus den Präkursoren
		39, 41, 42, 44	Beginn der Zersetzung von PVP
		43, 44, 45	Pyrolyse von Malonsäure
517	*exo*	35, 36	Freisetzung von HCl aus den Präkursoren
		44	Zersetzung von PVP
		43, 44, 45	Pyrolyse von Malonsäure
675*	*exo*	44	Freisetzung von CO_2
		44, 45	Pyrolyse von Malonsäure
			Bildung von Y_2O_3 (laut XRD)
828*	*exo*	35, 36	Freisetzung von HCl aus den Präkursoren
		44	Freisetzung von CO_2
			Bildung von $Y_4Al_2O_9$ (laut XRD)
925	*exo*	35, 36	Freisetzung von HCl aus den Präkursoren
			Bildung von $Y_3Al_5O_{12}$ (laut XRD)

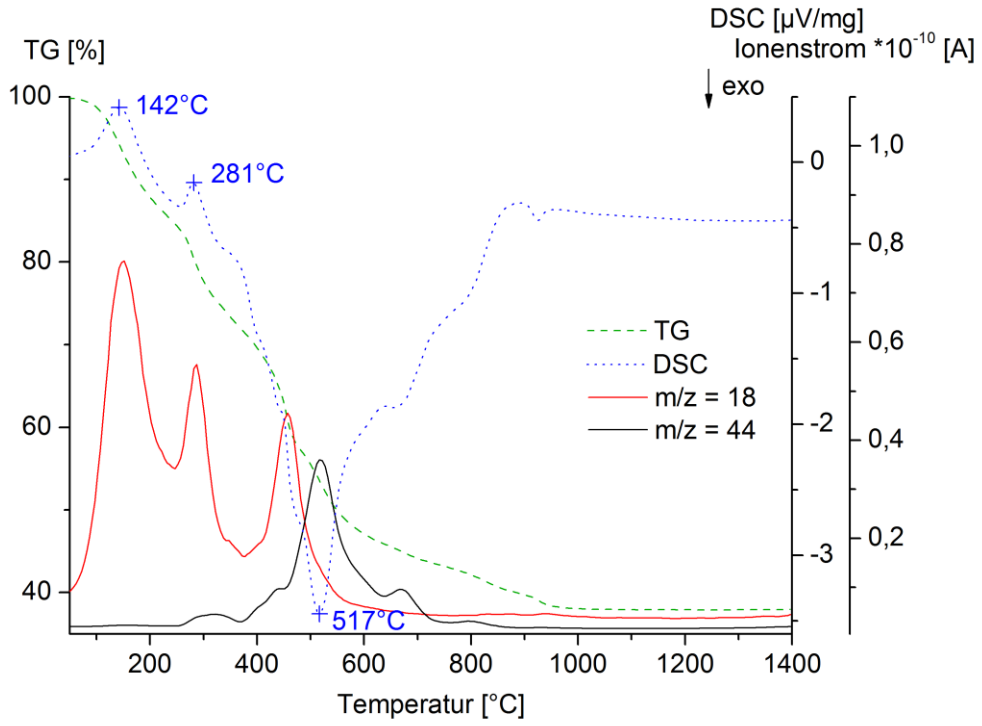

Abbildung 5.4.2: DSC/TG-Analytik und zugehörige Ionenströme von *m/z* = 18 ($H_2O^{\cdot+}$, rot) und 44 ($CO_2^{\cdot+}$, schwarz) des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA (Heizrate 10 K·min^{-1}, T_{max} = 1400 °C).

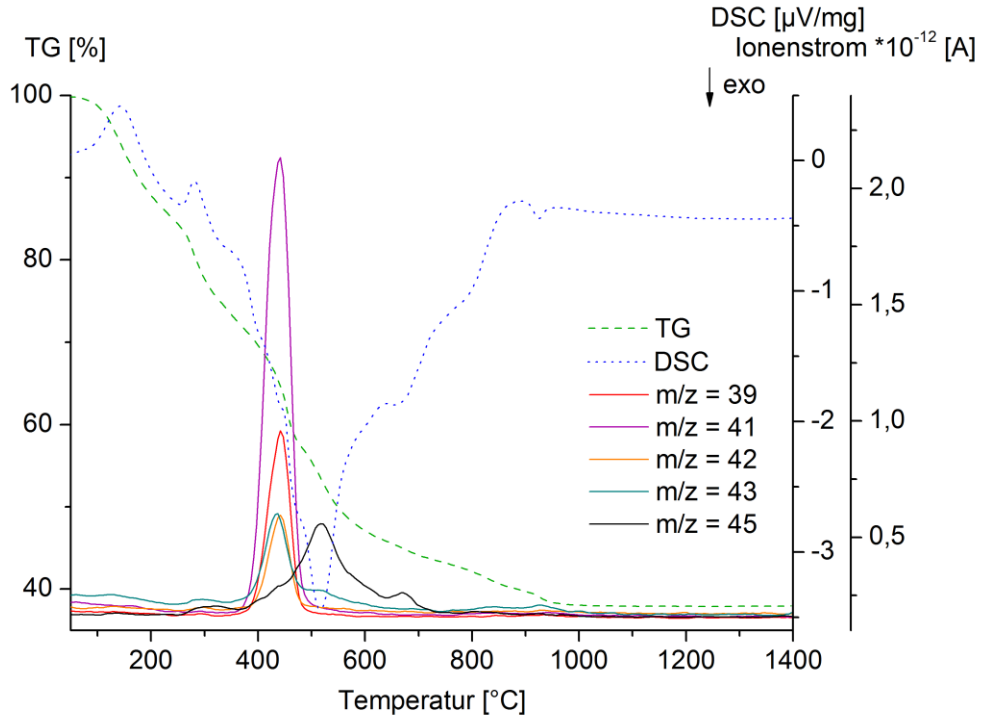

Abbildung 5.4.3: DSC/TG-Analytik und zugehörige Ionenströme von *m/z* = 39 ($C_3H_3^{\cdot+}$, rot), 41 (z. B. $C_2H_3N^{\cdot+}$, pink), 42 (z. B. $C_2H_4N^{\cdot+}$, orange), 43 (z. B. $H_3CCO^{\cdot+}$, türkis) und 45 ($CO_2H^{\cdot+}$, schwarz) des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA (Heizrate 10 K·min^{-1}, T_{max} = 1400 °C).

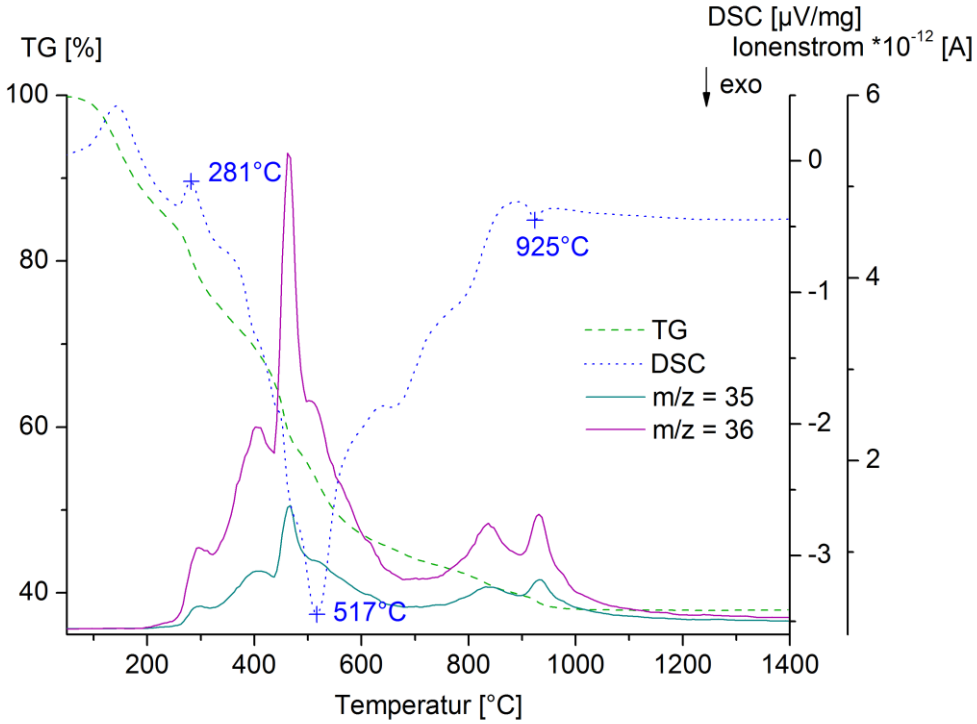

Abbildung 5.4.4: DSC/TG-Analytik und zugehörige Ionenströme von *m/z* = 35 ($Cl^{\cdot+}$, türkis) und 36 ($HCl^{\cdot+}$, pink) des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA (Heizrate 10 K·min^{-1}, T_{max} = 1400 °C).

Der dritte Masseverlust von 15,2 Gew.-% war zentriert bei 452 °C. Bei dieser Temperatur wurde nicht nur weiteres Wasser aus dem System entfernt, sondern es fand eine weitere oxidative Zersetzung von Malonsäure statt. Dies ließ sich anhand der Detektion der Massezahlen der Pyrolyseprodukte *m/z* = 43 ($H_3CCO^{\cdot+}$), 44 ($CO_2^{\cdot+}$) und 45 ($CO_2H^{\cdot+}$) erkennen. Weitere Zersetzungsprodukte von PVP konnten außerdem diesem dritten Masseverlust zugeordnet werden. Dies bestätigten kleine Mengen typischer Fragmente wie $C_3H_3^{\cdot+}$, $C_2H_3N^{\cdot+}$, $C_2H_4N^{\cdot+}$ und $CO_2^{\cdot+}$, (*m/z* = 39, 41, 42 und 44). Darüber hinaus wurde der Hauptteil von HCl in dieser Stufe freigesetzt (*m/z* = 35, 36). Die vierte Stufe des Masseverlusts von 10,9 Gew.-% zwischen 487 °C und 640 °C wurde von der Hauptzersetzung des Polymers verursacht. Dieser Prozess wurde von einem stark exothermen Signal bei 517 °C begleitet. Im MS wurden die größten Mengen CO_2 bei dieser Temperatur detektiert. Weiterhin gab es Hinweise darauf, dass die Pyrolyse von Malonsäure noch nicht abgeschlossen war, weil noch sehr geringe Mengen des Fragments *m/z* = 45 gefunden wurden. Das System verlor auch etwas mehr HCl während dieser exothermen Reaktion. Nach der pyrolytischen

Zersetzung des Polymers war der Masseverlust des Systems noch nicht komplett abgeschlossen. Die Probe verlor weiterhin geringe Mengen an Gewicht mit kleinen thermischen Änderungen, bis die Kristallisation von YAG stattfand. Der Masseverlust zwischen 640 und 741 °C mit einer maximalen Masseverlustrate bei 675 °C betrug 2,3 Gew.-% und konnte mit der finalen Freisetzung restlicher Mengen der Zersetzungsprodukte von PVP und Malonsäure assoziiert werden. Sehr geringe Ionenströme von *m/z* = 44 und 45 bestätigten dies. Das zugehörige exotherme Signal, das allerdings nicht vollständig aufgelöst wurde, konnte mit Hilfe eines Röntgenbeugungsdiffraktogramms einer bei 700 °C gebrannten Faserprobe dem Beginn der Kristallisation von Y_2O_3 zugeordnet werden. Zwei weitere exotherme Signale bei 828 und 925 °C, begleitet von Masseverlusten von 3,4 und 2 Gew.-% mit maximalen Masseverlustraten bei 827 und 927 °C, wurden von der Entweichung weiterer Mengen HCl begleitet. Weiterhin wurde in der sechsten Stufe zwischen 740 und 880 °C noch etwas CO_2 freigesetzt, das vermutlich von der Zersetzung eines intermediär gebildeten $Y_2(CO_3)_3$ stammte (siehe Diskussion der Ergebnisse aus den FT-IR-Messungen). Durch einen Vergleich mit den Röntgenbeugungs-diffraktogrammen bei 850 und 875 °C (Abbildung 5.4.7) ließen sich die exothermen Signale dem Beginn der Kristallisation von YAM und YAG zuordnen.

Der Prozess der thermischen Umsetzung von YAG-Grünfasern zu YAG-Keramikfasern kann in drei ineinandergreifende Stadien eingeteilt werden: (i) Die Eliminierung von Wasser und die Entfernung leichtflüchtiger organischer Bestandteile bei niedrigen bis mittleren Temperaturen (50 – 490 °C), (ii) die Zersetzung organischer Komponenten wie Malonsäure und Poly(vinylpyrrolidon) bei mittleren Temperaturen (370 – 640 °C) und (iii) die Verflüchtigung von Kohlenstoffdioxid auf Grund der Zersetzung von intermediär gebildetem $Y_2(CO_3)_3$ und die Strukturbildung innerhalb der Fasern bei hohen Temperaturen (640 – 1000 °C).

HCl wird über einen weiten Temperaturbereich freigesetzt, angefangen bei 282 bis 927 °C. Der Hauptteil entweicht während der Zersetzung des Polymers bei 452 °C.

Bemerkenswert ist, dass beachtliche Mengen der Chlorid-Ionen sehr lange im System verbleiben und erst bei der Bildung von YAM und YAG freigesetzt werden. Das lässt das Vorhandensein einer amorphen Y/Al/Cl-Spezies vermuten.

Die Diskrepanz zwischen der Kristallisationstemperatur von Y_2O_3, YAM und YAG in der thermischen Analyse und in der Röntgenbeugung kann durch die Unterschiede im Temperaturprogramm erklärt werden. Die Proben für die Röntgenbeugung wurden mit 2 $K \cdot min^{-1}$ bis zu ausgewählten Temperaturen geheizt und dort für eine Stunde gehalten, sodass genug Zeit für die Kristallisation der einzelnen Phasen blieb. Im Gegensatz dazu wurden die Proben in der Thermoanalyse mit einer vergleichsweise hohen Heizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ bis zu einer Temperatur von 1400 °C geheizt, was zu einer Verschiebung der Kristallisationstemperaturen zu höheren Werten führte. Deswegen erscheint das exotherme Signal der YAG-Bildung bei 925 °C im DSC anstatt bei 875 °C, wie im XRD beobachtet wurde. Diese Abhängigkeit der Phasenbildung von der Heizrate wurde auch von anderen Gruppen festgestellt[76, 79].

Auf Grund dieser sehr komplexen thermischen Umsetzung ist bei der Auswahl der Heizraten für die Herstellung von YAG-Keramikfasern darauf zu achten, dass in Bereichen hoher Gewichtsverluste geringe Heizraten gewählt werden, um eine vollständige Pyrolyse der organischen Bestandteile zu ermöglichen und Rückstände in den gesinterten Fasern zu vermeiden. Bei einer vollständigen Pyrolyse erfolgt zunächst die Diffusion der Pyrolyseprodukte an die Faseroberfläche und schließlich die Verflüchtigung aus der Faser. Bei geringen Faserdurchmessern wird eine schnelle Diffusion begünstigt. Durch zu hohe Heizraten oder zu hohe Faserdurchmesser wird die Pyrolyse derart beeinflusst, dass die Pyrolysegase entweder in den Poren eingeschlossen werden können oder durch zu schnelles Entweichen der Pyrolysegase Risse entstehen können. Dieser destruktive Einfluss auf die Faserstruktur kann durch geeignete Prozessführung unterbunden werden.

Die Umsetzungsreaktionen ließen sich durch *ex-situ* XRD-Analysen der (zwischen 600 und 1700 °C) temperaturbehandelten Fasern detailliert aufklären. Darüber hinaus

wurde durch REM-Analytik die Klassifikation der intermediären Strukturen der Fasern ermöglicht.

5.4.1.2 Zusammensetzung und Phasenbildung

YAG-Grünfasern wurden über unterschiedliche Temperaturprogramme zu YAG-Keramikfasern umgesetzt. Die in Abbildung 5.4.5 dargestellten FT-IR-Spektren zeigen die Umsetzung der Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA an den charakteristischen Punkten der Pyrolyse, die aus den DSC/TG-MS-Ergebnissen abgeleitet wurden. Als Endtemperaturen wurden 500, 640, 750 und 900 °C ausgewählt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden die Grünfasern für die FT-IR-Messungen analog der thermoanalytischen Untersuchungen mit einer Heizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ zur gewünschten Endtemperatur erhitzt und auf eine Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur verzichtet.

Die Schwingungsbanden bei 2865 und 2929 cm^{-1} konnten dem Trägermaterial KBr, die Bande bei 2346 cm^{-1} absorbiertem CO_2 zugeordnet werden. Die bei 500 °C gebrannten Fasern (a) zeigten (O-H)- und (H-O-H)-Schwingungsbanden bei 3354 und 1612 cm^{-1}, charakteristisch für absorbiertes H_2O[89, 124]. Hinweise auf das Vorliegen von intermediär gebildetem $Y_2(CO_3)_3$ wurden durch das Auftreten einer Carbonat-Schwingungsbande bei 1405 cm^{-1} gefunden. Weiterhin konnte eine erste Y-O-Bande bei 540 cm^{-1} beobachtet werden[125]. Nach einer Temperaturbehandlung bei 640 °C (b) war die (H-O-H)-Bande bei 1612 cm^{-1} nur noch als Schulter zu erkennen, während sich neben der carbonatspezifischen Schwingungsbande bei 1428 cm^{-1} eine weitere für Carbonat charakteristische Bande bei 1550 cm^{-1} bildete[124-125]. Mit zunehmenden Temperaturen verringerte sich die Intensität der OH-Bande bei etwa 3500 cm^{-1}. Bei 750 °C (c) verschwand die (H-O-H)-Schwingungsbande bei 1612 cm^{-1}. Weiterhin konnten im Bereich zwischen 700 und 800 cm^{-1} Wellenzahlen entsprechend Al-O- und Y-O-Banden gefunden werden[113].

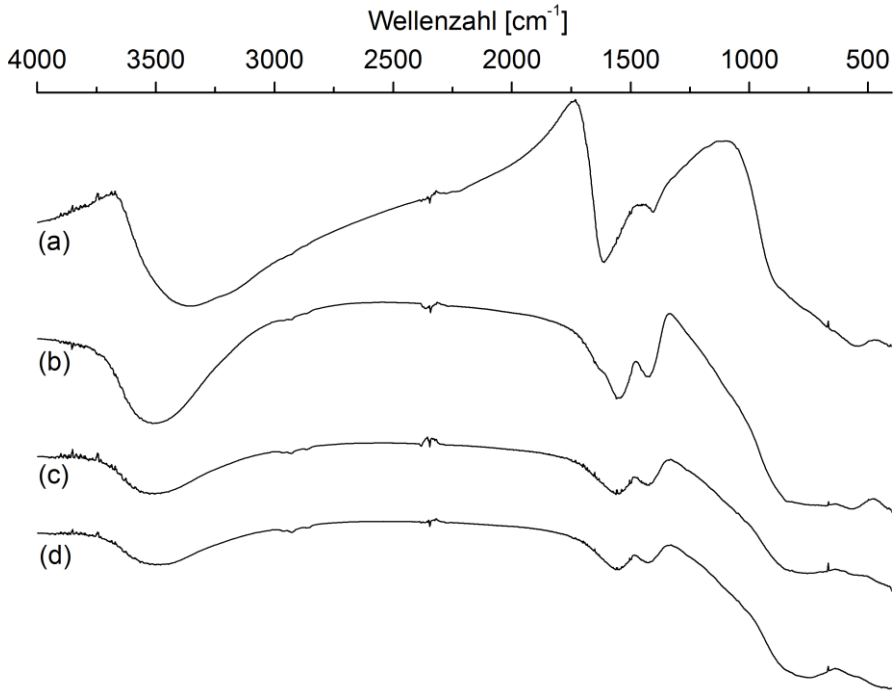

Abbildung 5.4.5: FT-IR-Spektren von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA an unterschiedlichen Stadien der thermischen Umsetzung; (a) 500 °C, (b) 640 °C, (c) 750 °C, (d) 900 °C.

Tabelle 5.4.3: FT-IR-Banden der gebrannten Fasern nach thermischer Umsetzung bei (a) 500 °C, (b) 640 °C, (c) 750 °C, (d) 900 °C.

(a) [cm^{-1}]	500 °C	(b) [cm^{-1}]	640 °C	(c) [cm^{-1}]	750 °C	(d) [cm^{-1}]	900 °C
3354	OH	3509	OH	3502	OH	3502	OH
2929	KBr	2929	KBr	2929	KBr	2929	KBr
2865	KBr	2865	KBr	2865	KBr	2865	KBr
2346	CO_2	2346	CO_2	2346	CO_2	2346	CO_2
1612	H-O-H	1612	H-O-H	-	-	-	-
-	-	1550	CO_3^{2-}	1550	CO_3^{2-}	1550	CO_3^{2-}
1405	CO_3^{2-}	1428	CO_3^{2-}	1431	CO_3^{2-}	1429	CO_3^{2-}
-	-	-	-	753	Y-O Al-O	749	Y-O Al-O
540	Y-O	543	Y-O	568	Y-O	547	Y-O

Auf Grund der fehlenden Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur und der damit verbundenden unzureichenden Kristallisation der Phasen sind die für die keramischen Strukturen charakteristischen Banden im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} kaum aufgelöst. Bei allen Bandenlagen waren im Vergleich mit den in der Literatur gefundenen Werten Abweichungen zu beobachten, die durch unterschiedliche Zusammensetzungen der Präkursoren zu erklären sind. Die Verringerung der Intensitäten der carbonatspezifischen Banden von 500 bis 900 °C kann auf die schrittweise Zersetzung eines intermediär gebildeten $Y_2(CO_3)_3$ zurückgeführt werden. Dies konnte anhand der in den thermoanalytischen Untersuchungen beobachteten sukzessiven Freisetzung von CO_2 bis zu einer Temperatur von 828 °C bestätigt werden (siehe Diskussion DSC/TG-MS-Ergebnisse).

Zur Aufklärung der Umsetzungsreaktionen wurden die Grünfasern bei variierenden Endtemperaturen zwischen 600 und 1700 °C in Keramikfasern überführt, anschließend fein verrieben und die Phasenzusammensetzungen über Pulverdiffraktometrie analysiert. Die Konstanten bei den Umsetzungen waren $r_1 = 2\ K \cdot min^{-1}$ und $t_1 = 60$ min. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in Abbildung 5.4.6 dargestellt. Die Diffraktogramme wurden zur übersichtlicheren Darstellung auf eine absolute Intensität von 1000 und auf einen Bereich zwischen $2\Theta = 10°$ und $2\Theta = 90°$ skaliert. Sämtliche Diffraktogramme sind als Rohdaten ohne Hintergrundkorrektur dargestellt. Charakteristische Pulverdiffraktogramme sind in der Intensität vergrößert und gespiegelt im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt.

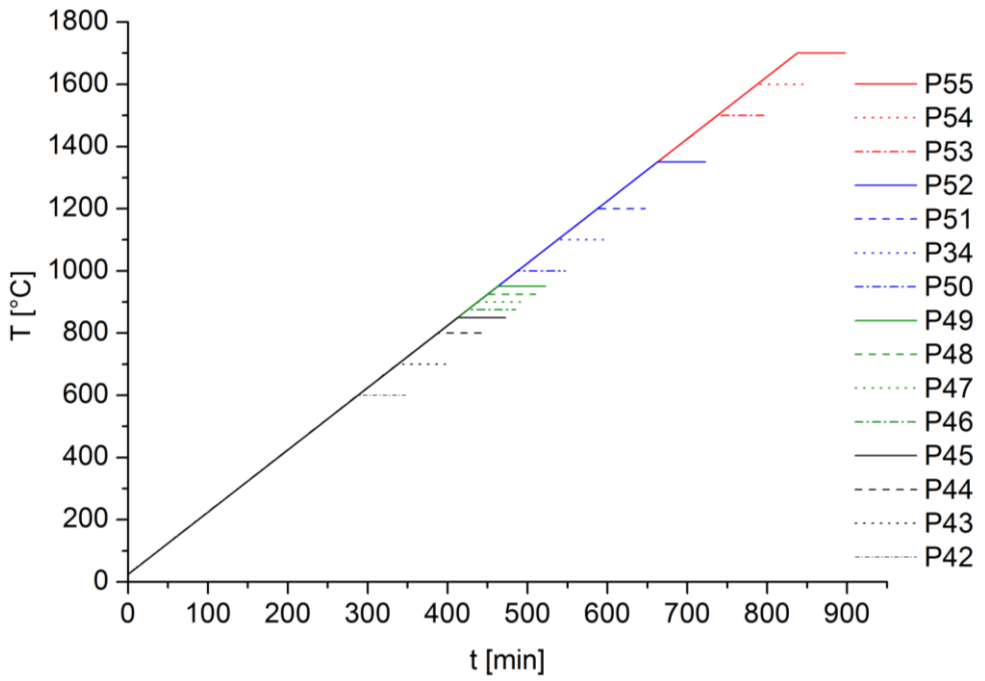

Abbildung 5.4.6: Variation der Endtemperatur T_1 des Brennprozesses von Grünfasern YAG1/PVP/H_2O/0,15MA mit einer Heizrate r_1 = 2 K·min^{-1} Haltezeit t_1 = 60 min.

In Abbildung 5.4.7 sind die Pulverdiffraktogramme von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA mit 27 Gew.-% Gesamtoxidgehalt nach thermischer Umsetzung bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C im Vergleich gezeigt. YAG-Grünfasern, die bis 600 °C erhitzt wurden, zeigten wenige Reflexe sehr geringer Intensität. Der Vergleich mit Literaturdaten möglicher intermediärer Phasen ergab keine Übereinstimmung. Der amorphe Charakter der Fasern sowie die unvollständige Pyrolyse des polymeren Additivs ließen keine eindeutige Zuordnung der intermediären Phasen zu. Bei 700 °C konnten neben schwachen Reflexen der unbekannten kristallinen Phase charakteristische Beugungsreflexe von Yttriumoxid, Y_2O_3 (kubisch, $Ia\bar{3}$ [126]), bei 2Θ = 29,1, 33,8, 48,5 und 57,6° verzeichnet werden.

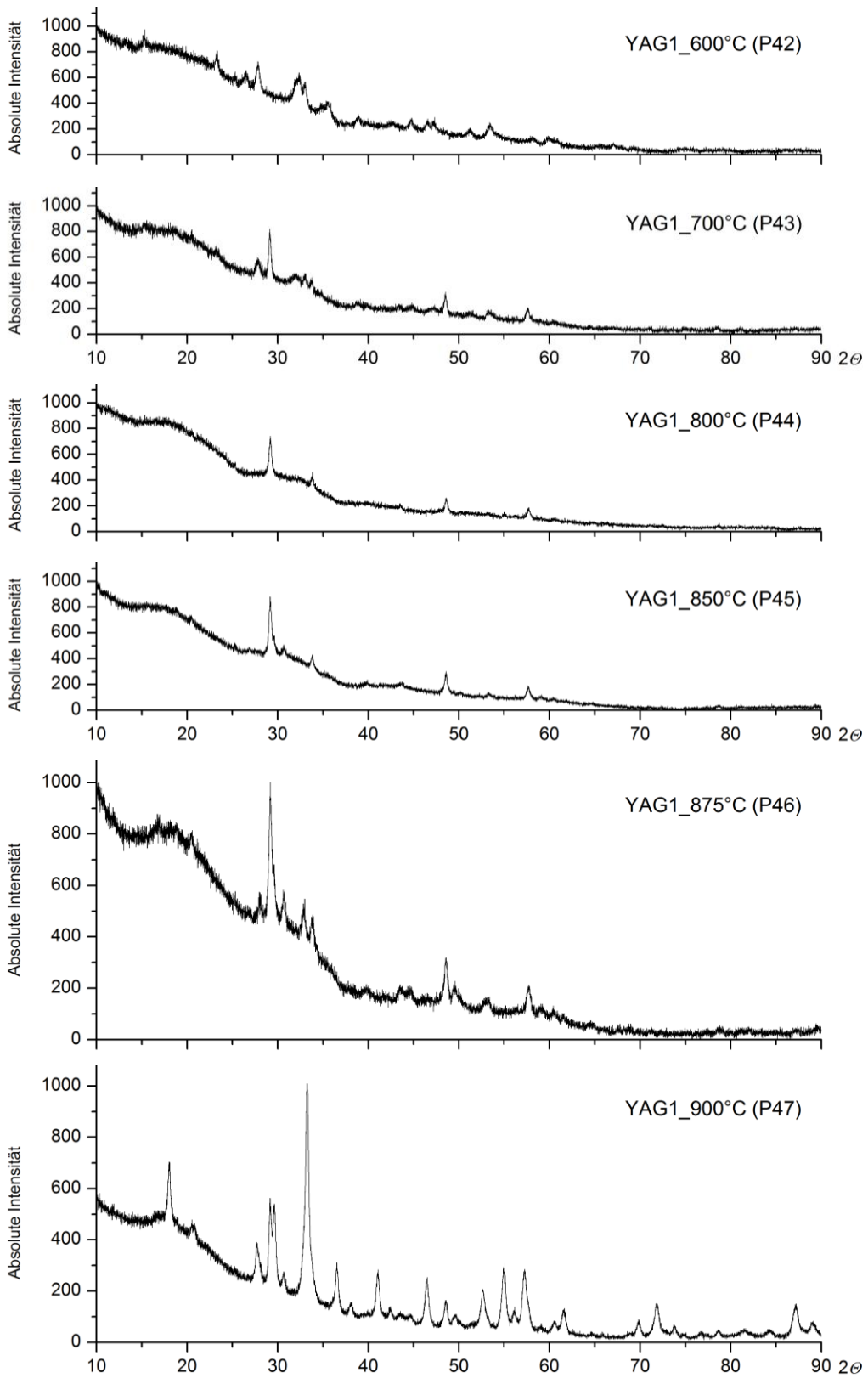

Abbildung 5.4.7: Röntgenbeugungsdiffraktogramme der zwischen 600 °C und 900 °C gebrannten Grünfasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten[48, 50, 126].

Die Signalintensitäten von Y_2O_3 stiegen kontinuierlich mit Erhöhung der Temperatur auf 800 °C an. Bei dieser Temperatur war Y_2O_3 die einzige kristalline Phase, während der amorphe Charakter der Fasern immer noch ausgeprägt war. Bei 850 °C zeigte das Beugungsmuster eine Kombination von Y_2O_3 als Hauptphase und Yttriumaluminiumoxid, $Y_4Al_2O_9$, YAM (monoklin, $P2_1/c$ [48]), als Nebenphase, hauptsächlich charakterisiert durch einen Reflex bei 2Θ = 30,7°, sowie eine Verbreiterung des Reflexes bei 2Θ = 29,2°. Während Y_2O_3 bei 875 °C immer noch die Hauptphase war, konnten zusätzlich YAM und Yttrium-Aluminium-Granat, $Y_3Al_5O_{12}$, YAG (kubisch, $Ia\bar{\bar{3}}d$ [50]), mit dem charakteristischen Reflex bei 2Θ = 33,3° identifiziert werden. In Bezug auf den Mechanismus der Phasenbildung kann angenommen werden, dass ein gewisser Anteil von Y_2O_3 mit amorphem *gamma*-Aluminiumoxid, γ-Al_2O_3, oder Aluminiumoxidhydroxid, AlO(OH), zu YAM und YAG sowie ein gewisser Anteil von YAM mit γ-Al_2O_3 oder AlO(OH) zu YAG umgesetzt wurden. Nach Temperaturbehandlung bei 900 °C zeigten die Fasern Reflexmuster von YAG, YAM und Y_2O_3 bei stark zunehmenden Signalintensitäten, vor allem der YAG-Phase. Damit lag YAG bei 900 °C bereits als Hauptkomponente vor. Die Intensitäten der Beugungsreflexe, die der Y_2O_3-Phase zugeordnet sind, waren geringfügig höher als die der YAM-Phase. Dies deutet darauf hin, dass YAM und γ-Al_2O_3 oder AlO(OH) zu YAG umgesetzt wurden. Abbildung 5.4.8 zeigt die bei 900 °C gebrannten Grünfasern gespiegelt im Vergleich mit Literatur-Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen YAG, YAM und Y_2O_3 aus Datenbanken[48, 50, 126]. Es ließen sich sämtliche Beugungsreflexe den gezeigten Phasen zuordnen.

Im Temperaturbereich zwischen 925 und 1200 °C nahmen die Reflexintensitäten der YAG-Phase als Hauptkomponente stetig zu (Abbildung 5.4.9). Weiterhin war eine kontinuierliche Verfeinerung der Reflexmuster zu beobachten. Während bis zu einer Temperatur von 1100 °C die Intensitäten der Beugungsreflexe der Y_2O_3-Phase höher waren als die der YAM-Phase, kehrte sich dieses Verhältnis ab 1200 °C um.

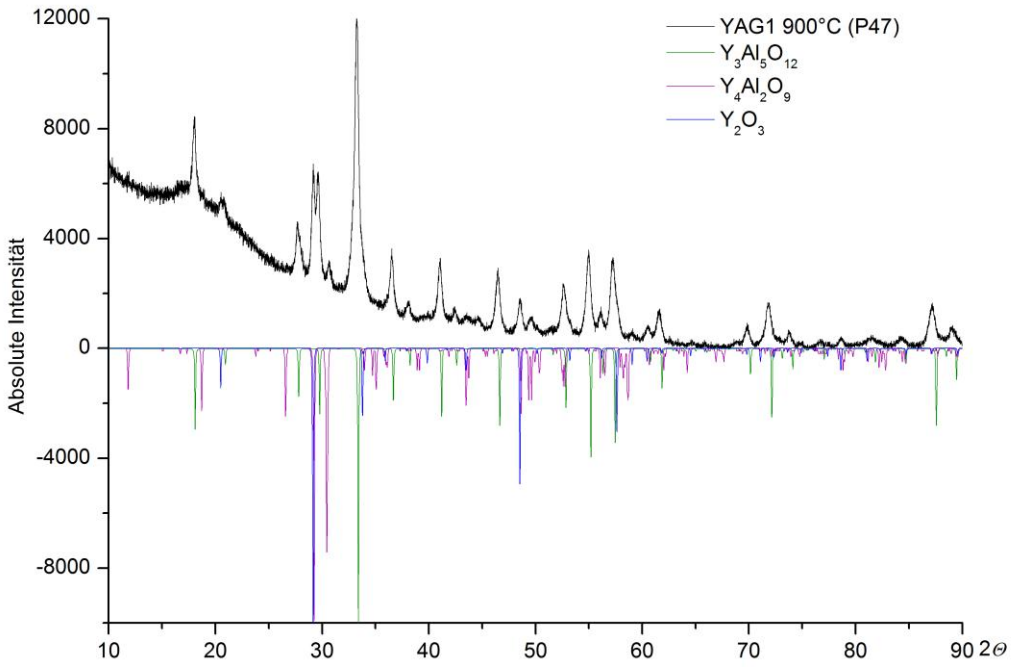

Abbildung 5.4.8: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 900 °C gebrannten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von Y_2O_3, YAM und YAG[48, 50, 126].

Daraus ließ sich schließen, dass die Reaktion von YAM zu YAG bei Temperaturen bis zu 1100 °C schneller verlief als die Umsetzung von Y_2O_3 und γ-Al_2O_3 oder AlO(OH) zu YAG. Wenige kleine Reflexe konnten keiner spezifischen Phase zugeordnet werden. Ab einer Temperatur von 1350 °C wurden die charakteristischen Beugungsreflexe der Y_2O_3-Phase nicht mehr gefunden. Als Nebenphase wurde YAM identifiziert. Des Weiteren konnten anhand der Reflexe bei 2Θ = 35,1° und 2Θ = 43,4°C geringe Spuren von *alpha*-Aluminiumoxid, Korund, α-Al_2O_3 (trigonal, $R\bar{3}c$ [127]) nachgewiesen werden. Diese Phasenzusammensetzungen bestanden bis zu einer Temperatur von 1500 °C (Abbildung 5.4.10). Nach thermischer Umsetzung der Grünfasern bei 1600 °C konnte beinahe phasenreines YAG mit einem minimalen Anteil an α-Al_2O_3 erhalten werden (Abbildung 5.4.11). Dies kann auf lokale Inhomogenitäten oder auf einen geringfügigen Fehler in der Stöchiometrie zurückgeführt werden.

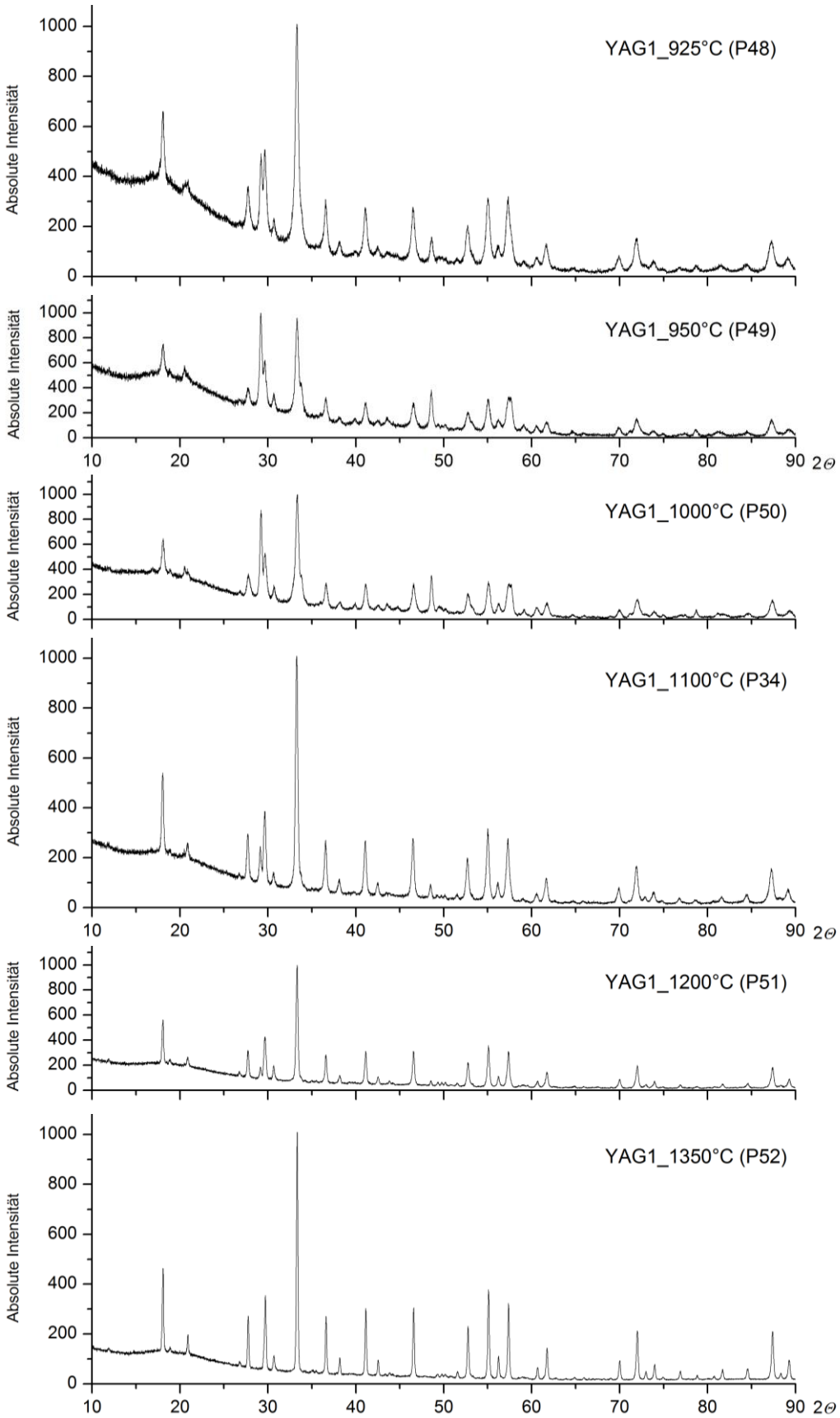

Abbildung 5.4.9: Röntgenbeugungsdiffraktogramme der zwischen 925 °C und 1350 °C gebrannten Grünfasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten[48, 50, 126-127].

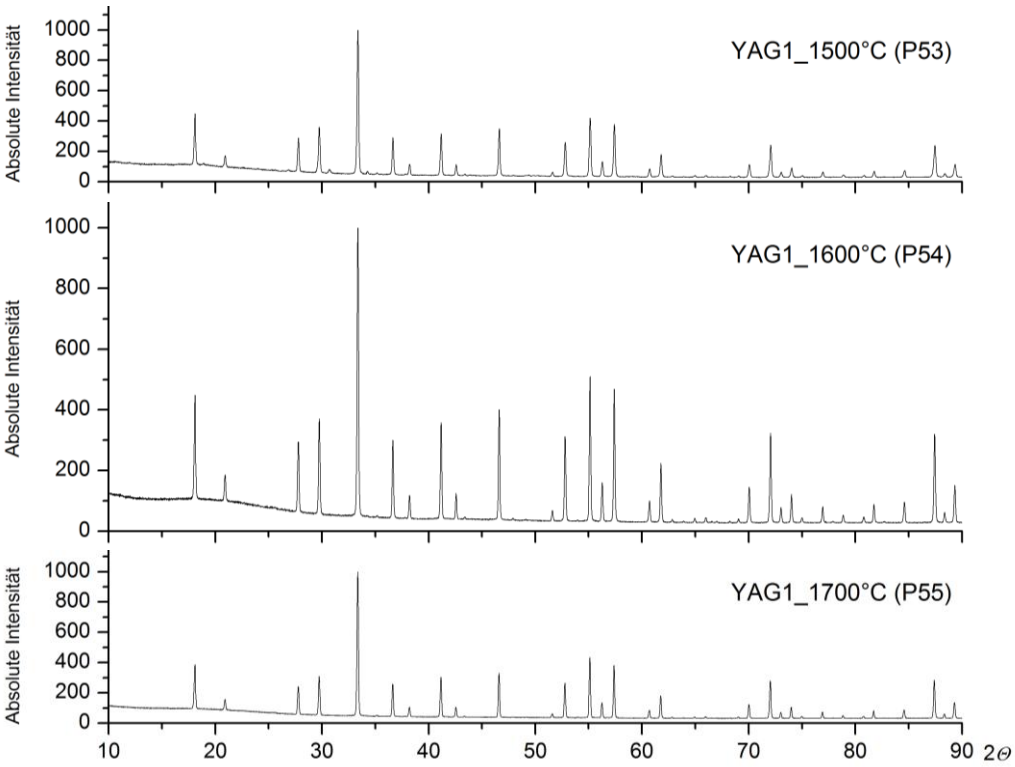

Abbildung 5.4.10: Röntgenbeugungsdiffraktogramme der zwischen 1500 °C und 1700 °C gebrannten Grünfasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten[48, 50, 127].

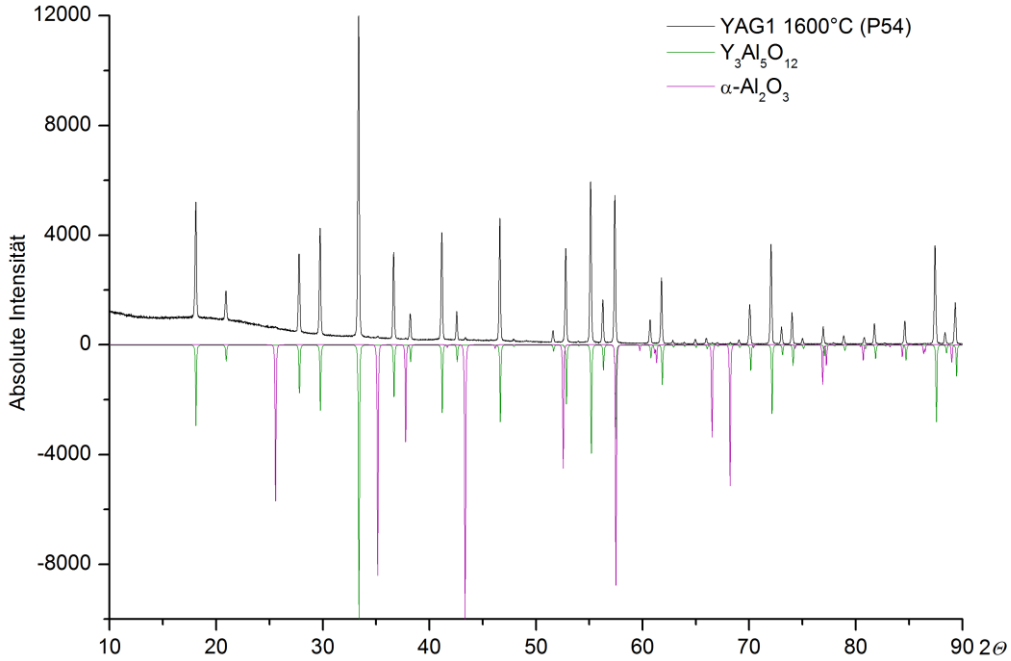

Abbildung 5.4.11: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1600 °C gebrannten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von YAG und α-Al_2O_3[50, 127].

Zur übersichtlicheren Darstellung sind die bei der jeweiligen Temperatur vorliegenden Phasen in Tabelle 5.4.4 sowie in einem Fließschema (Abbildung 5.4.12) nochmals gezeigt.

Tabelle 5.4.4: Zusammenfassung der zugeordneten Phasen aus den Röntgenbeugungsmessungen von gebrannten Grünfasern.

Programm	Temperatur [°C]	Hauptphase	Nebenphase	Spuren
P42	600	unbekannt	-	-
P43	700	Y_2O_3	unbekannt	-
P44	800	Y_2O_3	-	-
P45	850	Y_2O_3	YAM	-
P46	875	Y_2O_3	YAM, YAG	-
P47	900	YAG	Y_2O_3 > YAM	-
P48	925	YAG	Y_2O_3 > YAM	-
P49	950	YAG, Y_2O_3	YAM	-
P50	1000	YAG	Y_2O_3 > YAM	-
P34	1100	YAG	Y_2O_3 > YAM	-
P51	1200	YAG	YAM > Y_2O_3	-
P52	1350	YAG	YAM	α-Al_2O_3
P53	1500	YAG	-	YAM, α-Al_2O_3
P54	1600	YAG	-	α-Al_2O_3
P55	1700	YAG	-	α-Al_2O_3

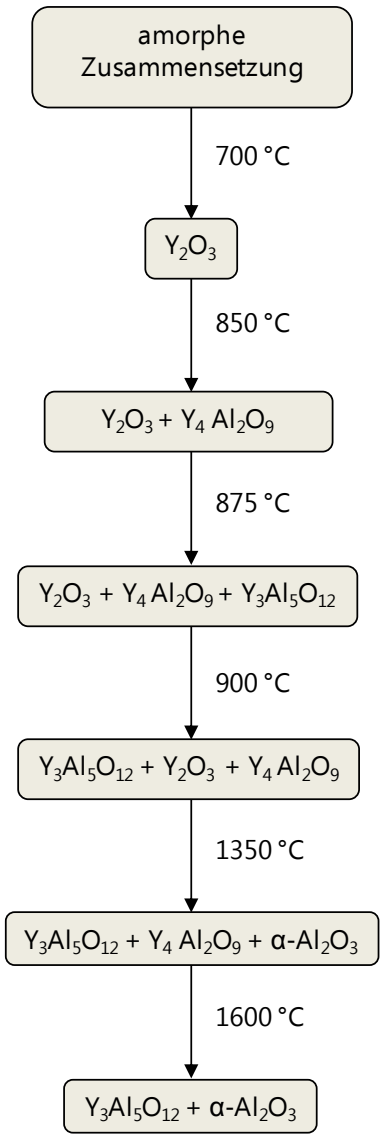

Abbildung 5.4.12: Fließschema der nach thermischer Umsetzung bei der jeweiligen Temperatur vorliegenden Phasen.

Im Hinblick auf die aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen resultierenden intermediären und finalen Zusammensetzungen wurden die in Abbildung 5.4.13 gezeigten Reaktionen für den kompletten Prozess der thermischen Umsetzung von YAG-Präkursorfasern zu YAG-Keramikfasern angenommen. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionen sind nicht ausgeglichen. Es ist zu beachten, dass während der Phasenbildung HCl und H_2O freigesetzt werden. Die thermische Umsetzung der amorphen Präkursoren $YCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2{,}5\,H_2O$ zur Zielkeramik YAG erfolgt stufenweise durch Temperaturbehandlung über die Bildung intermediärer

Phasen wie Y_2O_3 und YAM. Der Phasenbildungsprozess erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich von der Bildung von YAG bei 875 °C bis zum Vorliegen von nahezu phasenreinem YAG bei 1600 °C. Die Temperatur, die erforderlich ist, um phasenreines YAG zu erhalten, gibt einen Hinweis auf die Reaktivität der YAG-Präkursoren und auf den Grad der Homogenität des Materials[73]. Das System YAG1/PVP/H_2O/0,15MA benötigt eine relativ hohe Temperatur für die Phasenreinheit. Die verwendeten keramikbildenden Präkursoren bilden ein molekulardisperses Spinnsystem, welches eine hohe Gesamthomogenität aufweist und darüber hinaus während des Trockenspinnprozesses erhalten bleibt. Trotz der Vermischung der Präkursoren auf molekularer Ebene resultiert ein vergleichsweise geringer Reaktionsfortschritt innerhalb des Systems, sodass höhere Temperaturen und Haltezeiten während der thermischen Umsetzung notwendig sind, um die Phasenreinheit gewährleisten zu können. Dies lässt sich auch auf trotz der molekularen Vermischung auftretende lokale Inhomogenitäten zurückführen. Für die Keimbildung und das Wachstum der YAG-Phase muss eine entsprechende Festphasendiffusion von Y^{3+} und Al^{3+} gegeben sein. Größere Diffusionsdistanzen auf Grund lokaler Inhomogenitäten erfordern eine höhere Diffusionsfähigkeit für eine schnelle Bildung von phasenreinem YAG und damit auch höhere Temperaturen[73]. Eine solche partielle Segregation, die die Diffusionsdistanzen zwischen den reaktiven Spezies während der thermischen Umsetzung vergrößert, ist denkbar. Nanoskaliges YAG beginnt sich bei relativ niedrigen Temperaturen von 875 °C zu bilden, was auf eine bestimmte Diffusionsfähigkeit der Kationen hindeutet. Nicht nur lokale Inhomogenitäten im Y_2O_3/Al_2O_3-Verhältnis, sondern auch die sehr langsame Kornwachstumskinetik von YAG könnte die Möglichkeit für Nebenreaktionen zu YAM bieten. Weiterhin ist es möglich, dass die Festphasenkeimbildung für YAM schneller ist als für YAG, sodass der Bedarf einer höheren Temperatur bis zur Phasenreinheit gegeben ist[73].

Hauptumsetzungen:

$$6\ YCl_3{\cdot}6\ H_2O + 5\ Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O \xrightarrow{RT\ -\ 600°C} 3\ Y_2O_3 + 5\ \gamma\text{-}Al_2O_3\ /\ AlO(OH)$$

$$2\ Y_2O_3 + \gamma\text{-}Al_2O_3\ /\ 2\ AlO(OH) \xrightarrow{850\ -\ 1500°C} Y_4Al_2O_9$$

$$3\ Y_2O_3 + 5\ \gamma\text{-}Al_2O_3\ /\ 10\ AlO(OH) \xrightarrow{875\ -\ 1350°C} 2\ Y_3Al_5O_{12}$$

$$3\ Y_4Al_2O_9 + 7\ \gamma\text{-}Al_2O_3\ /\ 14\ AlO(OH) \xrightarrow{875\ -\ 1700°C} 4\ Y_3Al_5O_{12}$$

Nebenreaktion:

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1350\ -\ 1700°C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Abbildung 5.4.13: Postulierte Gesamtumsetzung der Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

5.4.1.3 Strukturbildung – Intermediäre und finale Faserstrukturen

Die thermische Umsetzung von YAG-Grünfasern zu YAG-Keramikfasern setzt sich aus unterschiedlichen ineinandergreifenden Prozessen zusammen. Neben den bereits diskutierten Umsetzungsreaktionen der amorphen keramikbildenden Präkursoren zur polykristallinen Zielkeramik und der Pyrolyse der organischen Additive (Spinnhilfsmittel und Komplexierungsreagenz) mit anschließender Diffusion und Freisetzung der Pyrolyseprodukte finden strukturelle Änderungen innerhalb des Fasergefüges statt.

Basierend auf den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen wurde der Brennprozess in Luftatmosphäre stufenweise vollzogen. Um eine vollständige Pyrolyse gewährleisten zu können, wurde im Bereich geringer bis mittlerer Temperaturen (zwischen 50 und 600 °C; Freisetzung von Wasser, HCl und leicht flüchtiger organischer Bestandteile) eine Heizrate von 2 $K{\cdot}min^{-1}$ gewählt. Eine Haltezeit t_1 = 10 min sollte die Diffusion der gasförmigen Abbauprodukte zur Faseroberfläche und schließlich deren Freisetzung ermöglichen. Die Freisetzung von HCl erzeugte eine schwach saure Sinteratmosphäre. Für einen optimalen Ablauf der

Phasenbildung wurde eine Heizrate r_2 = 5 K·min^{-1} während der Freisetzung von HCl bei mittleren und höheren Temperaturen festgelegt. Die Strukturbildung und Verdichtung der Fasern erfolgte schließlich bei hohen Temperaturen. Zur Ausbildung der Kornstruktur sind hinreichend lange Sinterzeiten notwendig. Typischerweise wurden die Fasern mit einer Heizrate von r_1 = 2 K·min^{-1} bis zu einer Temperatur von 600 °C erhitzt und nach einer Haltezeit t_1 = 10 min mit einer Heizrate von r_2 = 5 K·min^{-1} bis zu Temperaturen zwischen 1000 und 1350 °C gesintert. Bei der Endtemperatur wurde noch eine Haltezeit t_2 = 10 min gewählt. Die Fasern wurden bezüglich ihrer Mikrostruktur (Korngrößen und Porosität) mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Im Folgenden werden die Übergangs- und Finalstrukturen der gebrannten Fasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA vorgestellt und diskutiert.

Unabhängig von der gewählten Methode zur Herstellung der Grünfasern (manuell oder großtechnisch) zeigten sämtliche gebrannten Fasern runde Querschnitte mit einem durchschnittlichen Faserdurchmesser von 13 µm. Die Strukturbildung der YAG-Keramikfasern verlief über unterschiedliche Übergangsstrukturen. In Abbildung 5.4.14 sind die Oberflächen und die Bruchflächen der YAG-Keramikfasern nach thermischer Umsetzung bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C gezeigt. In diesem Temperaturbereich konnten keine nennenswerten Veränderungen der intermediären Faserstrukturen beobachtet werden. Obwohl die bei 600 °C gebrannten Fasern laut pulverdiffraktometrischen Daten hauptsächlich eine amorphe Struktur aufwiesen und die vorhandenen Signalintensitäten sehr gering waren, zeigten sich bereits homogene feinkristalline Gefüge. Die Oberflächen sämtlicher zwischen 600 und 900 °C gebrannten Fasern waren glatt, dicht, sehr feinkörnig und bei hinreichend geringen Faserdurchmessern (< 20 µm) frei von Rissen. Die Bruchflächen der Fasern wiesen insgesamt sehr feinkörnige Gefüge auf. Die Kornstruktur reichte bis an die Oberfläche. Die Körner passten sich dabei der Krümmung an.

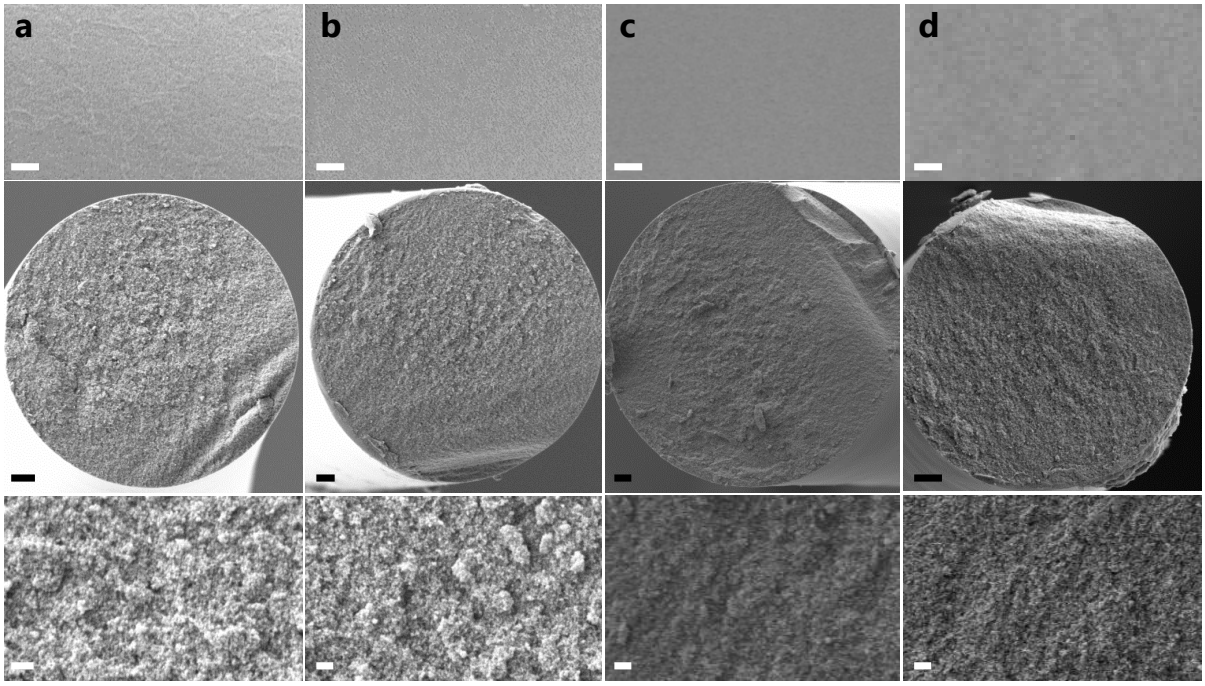

Abbildung 5.4.14: Oberflächen (oben), Bruchflächen (Mitte) und vergrößerter Ausschnitt der Bruchflächen (unten, zur detaillierten Darstellung) der Intermediatfasern bei (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C und (d) 900 °C [Heizrate 2 K·min^{-1}, Haltezeit 10 min; Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Die Korngrößen der mikrokristallinen Fasern lagen sowohl an der Oberfläche als auch im Faserquerschnitt im Bereich von 20 bis 60 nm. Die Existenz amorpher Übergangsstrukturen konnte ab einer Temperatur von 600 °C auf Grund der durch Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesenen feinkristallinen Strukturen weitgehend ausgeschlossen werden. Daraus resultierte eine unzureichende Mobilität der mikrokristallinen Partikel im Hinblick auf eine Verdichtung der Strukturen bei zunehmender Endtemperatur. In Abbildung 5.4.15 sind die Faserstrukturen bei Endtemperaturen zwischen 1000 und 1350 °C gezeigt. Die Erhöhung der Endtemperatur resultierte in einem starken Kornwachstum an der Faseroberfläche, während das mikrokristalline Gefüge im Faserquerschnitt zunächst noch unverändert blieb und erst ab 1200 °C die Partikelgrößen geringfügig zunahmen. Dadurch wurde bestätigt, dass die Kornwachstumsgeschwindigkeit, vor allem im Inneren der Fasern, sehr gering war.

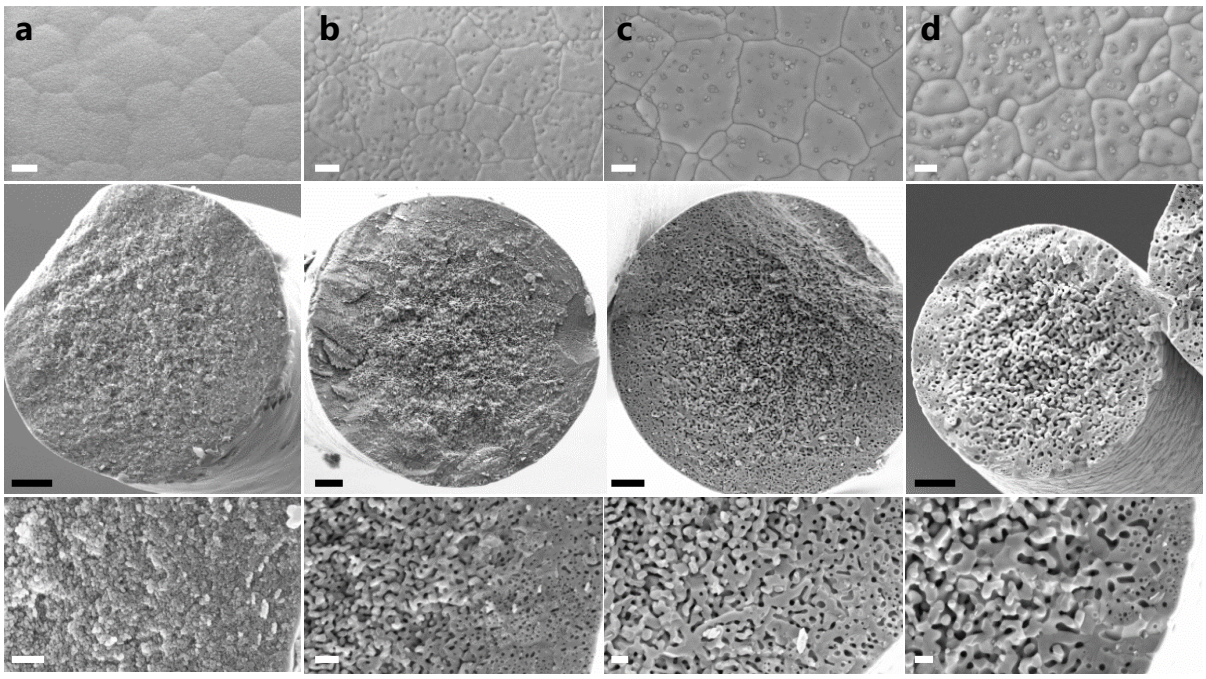

Abbildung 5.4.15: Oberflächen (oben), Bruchflächen (Mitte) und vergrößerter Ausschnitt der Bruchflächen (unten, zur detaillierten Darstellung) der Keramikfasern nach Sintern bei variierenden Endtemperaturen (a) 1000 °C (P1), (b) 1200 °C (P4), (c) 1300 °C (P38) und (d) 1350 °C (P39) [Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Die bei 1000 °C gebrannten Fasern (a) wiesen weiterhin sehr feinkörnige Strukturen im Faserbruch auf, die Korngrößen betrugen 20 bis 60 nm. Die Oberflächen zeigten hingegen veränderte Strukturen. Die Korngrößen waren zwar gleichbleibend, die Anordnung der Körner wies jedoch auf die Ausbildung von sogenannten Überstrukturen mit Dimensionen zwischen 400 und 800 nm hin. Überstrukturen ließen sich durch die Anfertigung einer TEM-Lamelle ebenfalls im Faserquerschnitt nachweisen. In Abbildung 5.4.16 sind die Aufnahmen des auf 50 nm ausgedünnten Faserquerschnitts gezeigt. Während die Faserbrüche eine sehr feinkörnige Mikrostruktur zeigten, konnte in der TEM-Lamelle neben der mikrokristallinen Struktur die Zusammenfassung der Körner in überstrukturierten Bereichen, die sich in ihren Schattierungen voneinander absetzten, beobachtet werden.

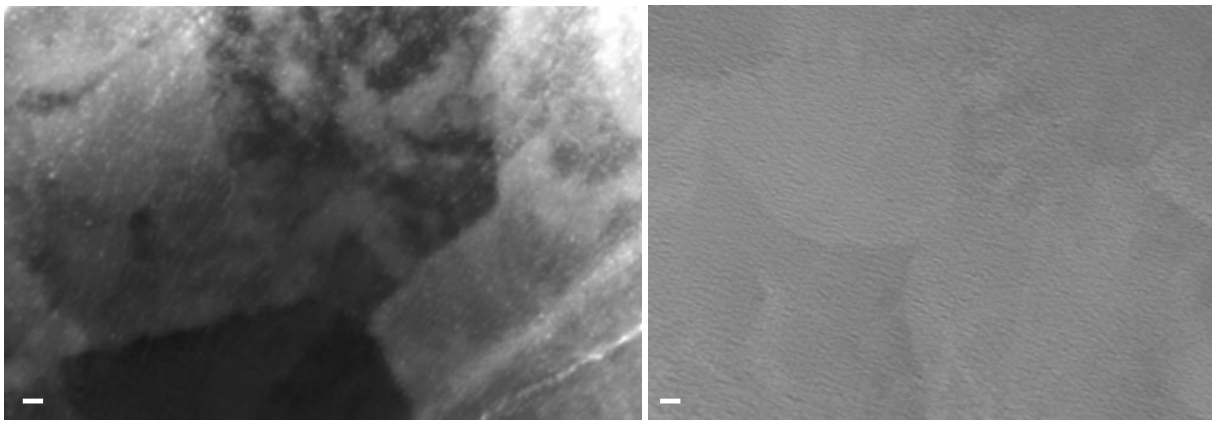

Abbildung 5.4.16: Auf 50 nm ausgedünnter Querschnitt (TEM-Lamelle) einer über P1 erhaltenen Keramikfaser [Maßstab: weiß = 50 nm].

Ab einer Temperatur von 1200 °C (Abbildung 5.4.15 (b)) zeigten die Faseroberflächen gewachsene Körner mit Partikelgrößen zwischen 200 nm und 1 µm. Bei polykristallinen Materialien liegt grundsätzlich eine Korngrößenverteilung vor. Es werden nicht alle Körner gleich groß, da die Kristallisation nicht gleichzeitig stattfindet. Daher konnte nicht bei allen Körnern gleichmäßiges Kornwachstum beobachtet werden. Innerhalb der großen Körner waren kleine Partikel mit Größen zwischen 40 und 80 nm eingeschlossen. Bei Erhöhung der Endtemperatur auf 1350 °C trat an den Faseroberflächen kein weiteres Kornwachstum auf. Die Faserbruchflächen wiesen ab einer Temperatur von 1200 °C deutliche Veränderungen des Gefüges auf. Im Inneren der Faserquerschnitte konnte die Ausbildung von Sinterhälsen beobachtet werden, während am Rand der Querschnitte die Radien der Sinterhälse schon so weit zugenommen hatten, dass die einzelnen Körner schwierig voneinander zu differenzieren waren. Weiterhin konnte die Bildung von Mikroporen über den gesamten Faserquerschnitt beobachtet werden, wobei mehr Poren im Faserkern angesiedelt waren. Die graphische Auswertung ergab Porengrößen zwischen 10 und 20 nm. Dabei war der Faserkern von offener Porosität, der äußere Rand (Mantel) hingegen von geschlossener Porosität geprägt.

Die Formierung einer solchen Kern/Mantel-Struktur war charakteristisch für Keramikfasern auf Basis des Präkursorsystems YAG1 ab einer Endtemperatur von

1200 °C, vereinzelt auch schon ab 1000 °C. Die Ausgeprägtheit der Kern/Mantel-Struktur war dabei abhängig vom Faserdurchmesser. Mit abnehmendem Durchmesser zeigte sich ein erhöhter Anteil des dichteren Mantels bis schließlich keine Kern/Mantel-Struktur mehr vorhanden war. Dies ließ sich auch anhand von EDX-Untersuchungen an den geschliffenen Faserbrüchen nachweisen. In Abbildung 5.4.17 sind EDX-Mappings von Keramikfasern nach thermischer Umsetzung bei 1000 °C gezeigt.

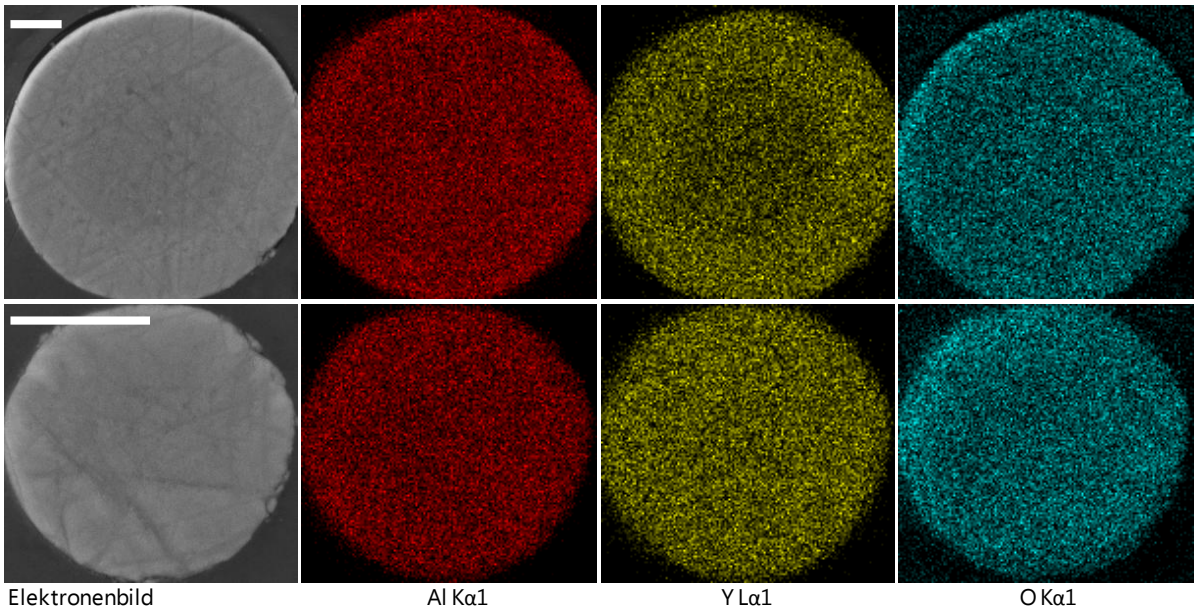

Abbildung 5.4.17: EDX-Mappings am Faserbruch nach thermischer Umsetzung bei 1000 °C (P1) mit verschiedenen Faserdurchmessen (oben 7 µm, unten 3 µm) mit REM-Aufnahmen sowie den Verteilungen von Aluminium (rot), Yttrium (gelb) und Sauerstoff (hellblau) [Maßstab = 2 µm].

Aluminium und Sauerstoff waren jeweils gleichmäßig über den gesamten Faserquerschnitt verteilt. Bei der Yttriumverteilung zeigten sich Unterschiede in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser. Während bei höheren Faserdurchmessern eine Anreicherung von Yttrium am Faserrand (Kern/Mantel-Struktur) zu erkennen war, zeigten die Fasern bei geringeren Durchmessern eine homogene Verteilung von Yttrium. Die teilweise Entmischung der Phasen wurde nach thermischer Umsetzung übertrockneter oder lange gelagerter Grünfasern ebenfalls beobachtet.

Die Entwicklung von Porosität während der thermischen Umsetzung von Grünfasern zu Keramikfasern lässt sich im Allgemeinen auf zwei Ursachen zurückführen. Bei einer optimalen Prozessführung werden die Sintertemperatur und die Sinterzeit so gewählt, dass das Material seine theoretische Dichte erreichen kann. Porosität kann sich bei einer zu niedrig gewählten Sintertemperatur oder einer zu kurzen Sinterzeit entwickeln, falls noch keine dichten Partikel entstehen konnten. Im Sinterprozess können sich durch Umordnung innerhalb der Mikrostruktur durch Korngrenzen- und Volumendiffusion jedoch auch mehrere Poren zusammenschließen und dadurch wachsen. Des Weiteren können die Pyrolyse organischer Bestandteile innerhalb der Grünfasern während der thermischen Umsetzung und der Einschluss der entstehenden Pyrolyseprodukte für die Ausbildung von Porosität verantwortlich sein[67]. Die Pyrolyseprodukte verbleiben in der Faser, falls nicht genug Zeit zur Diffusion an die Faseroberfläche und das Entweichen zur Verfügung steht.

Das Auftreten der Porosität im System YAG1/PVP/H_2O/0,15MA gab Hinweise auf den Einschluss von Pyrolysegasen, eventuell auch bedingt durch eine zu kurze Verweilzeit der Fasern bei den einzelnen Temperaturstufen und wurde darüber hinaus auf eine unzureichende Mobilität der gebildeten YAG-Körner zurückgeführt. Auf Grund der geringen Kornwachstumsgeschwindigkeit von YAG kann eine kontinuierliche Freisetzung von CO_2 bis zu einer Temperatur von etwa 830 °C die Bildung von Poren hervorrufen. Da die Diffusion der Pyrolysegase an die Faseroberfläche bei geringen Faserdurchmessern grundsätzlich erleichtert wird, wurden bei dünneren Fasern weniger Poren generiert, sodass der Anteil des dichteren Mantels zunahm. Anhand von REM-Analysen von Faserbrüchen und geschliffenen Faserquerschnitten ließen sich die Entwicklung der Kern/Mantel-Struktur und auch die Änderungen in der Porenstruktur bei höheren Sintertemperaturen ab 1200 °C gut verfolgen. Aussagen darüber, ob bereits bei geringerer Endtemperatur eine Porosität vorlag, ließen sich jedoch nicht treffen. Bei Faserbrüchen lassen sich Hohlräume, die durch das Herausbrechen von Körnern entstehen, in einer sehr feinkristallinen Struktur schwer von Poren unterscheiden. Bei der Anfertigung von Anschliffen kann das Harz, in das

die Fasern eingebettet werden, in die Poren gelangen und sie damit kleiner erscheinen oder gar verschwinden lassen. Die Anfertigung glatter Schnitte (FIB-Schnitte) am Faserbruch ermöglichte die eindeutige Zuordnung von Poren. In Abbildung 5.4.18 ist der FIB-Schnitt einer YAG-Keramikfaser nach thermischer Umsetzung bei 1000 °C dargestellt.

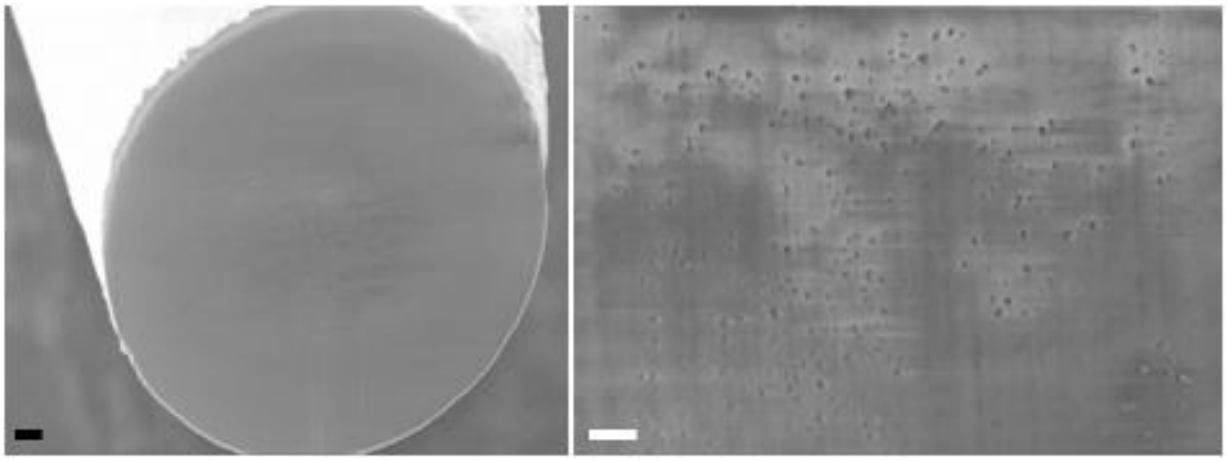

Abbildung 5.4.18: FIB-Schnitt (Focused Ion Beam) einer bei 1000 °C gebrannten Faser (P1) mit vergrößertem Ausschnitt zur detaillierten Diskussion [Maßstab: schwarz = 1 µm, weiß = 200 nm].

Der Faserquerschnitt gab das Vorliegen der schon bekannten Kern/Mantel-Struktur zu erkennen. Während der Fasermantel dicht war, zeigte der Faserkern meso- bis makroporöse Strukturen mit graphisch ermittelten Porengrößen zwischen 20 und 60 nm. Adsorptionsmessungen nach dem BET-Verfahren ergaben einen mittleren Porendurchmesser von 70 nm, wobei über diese Methode grundsätzlich nur offene Poren erfasst werden. Die aus der mangelnden Mobilität der Partikel resultierende Porosität sowie die Kern/Mantel-Struktur blieben bei Erhöhung der Endtemperatur von 1200 auf 1350 °C (Abbildung 5.4.15) erhalten. Die Mikrostruktur der Faserbrüche zeigte weitere Veränderungen. Im Inneren der Faserquerschnitte resultierten Teilchenumorientierung, die Verknüpfung der Partikel über Sinterhälse sowie Halswachstum in verschlankten Teilchenketten. Dadurch konnten Bereiche höherer Dichte neben gleichzeitig vergrößerten Porenräumen beobachtet werden. Im weiteren Verlauf nahmen die Radien der Sinterhälse so weit zu, dass sich die

Kontaktpunkte zwischen den Partikeln zu Kontaktflächen erweitern konnten. Die Gerüststruktur blieb dabei erhalten.

Diese Mikrostruktur war charakteristisch für das Anfangsstadium des Sinterns der YAG-Keramik im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1300 °C. Währenddessen konnten im Fasermantel unverändert in ihrer Form nicht mehr erkennbare, versinterte Körner neben geschlossenen Poren beobachtet werden. Bei einer Sintertemperatur von 1350 °C wurde das Zwischenstadium des Sinterns erreicht. Es fand weiterhin Sinterhalswachstum statt und die Mikrostruktur war gekennzeichnet von in ihrer Form noch erkennbaren Körnern, die wenig gewachsen waren. Die zuvor vorliegenden Poren im Nanometerbereich schwanden zugunsten größerer Poren im Submikrometerbereich mit Größen zwischen 100 und 400 nm. Eine Verdichtung der Fasern konnte nicht beobachtet werden. Da die Kornwachstumsgeschwindigkeit von YAG sehr gering war und die im System initiierte Porosität nicht reduziert werden konnte, sondern in der Bildung von Makroporen resultierte, wurde auf eine weitere Erhöhung der Endtemperatur an dieser Stelle verzichtet. Auf Grund des drucklos geführten Sinterprozesses zur Herstellung von YAG-Keramikfasern und der geringen Mobilität der gebildeten YAG-Körner war eine Verdichtung der Fasern bei Sintertemperaturen bis zu 1350 °C nicht möglich. Aus den gezeigten Strukturcharakteristika resultierten trotz guter Phasenreinheit YAG-Keramikfasern mit unzureichenden mechanischen Eigenschaften. Dies ließ sich auf die vorliegende Porosität zurückführen.

Zur Optimierung der Mikrostruktur und damit auch der Eigenschaften der YAG-Keramikfasern wurden zwei allgemein gültige Lösungsansätze, die sich auf drucklos gesinterte Werkstoffe anwenden lassen, verfolgt: (i) die Variation der Prozessparameter im Brennprozess und (ii) die Zugabe von Sinteradditiven.

Durch die Variation von Heizraten, Temperaturstufen und Haltezeiten wird die thermische Umsetzung von Grünfasern zu Keramikfasern beeinflusst und idealerweise optimiert. Dabei wird die vollständige Pyrolyse der organischen Bestandteile bei

gleichzeitiger Bildung der Zielkeramik gewährleistet, während die Mikrostruktur (Korngrößen und Porosität) verbessert wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 5.4.2 vorgestellt.

Die Zugabe von Sinteradditiven soll die Sintermobilität im Bereich hoher Temperaturen erhöhen und die Verdichtung der Keramikfasern herbeiführen, ohne dabei unkontrolliertes Kornwachstum zu verursachen. Die Diskussion der Ergebnisse ist in Kapitel 5.4.3 zu finden.

5.4.2 Optimierung der Mikrostruktur über Variablen der thermischen Umsetzung

Für die Herstellung von YAG-Keramikfasern sind im Allgemeinen geringe Heizraten und hohe Endtemperaturen mit ausreichenden Sinterzeiten erforderlich. Dabei ist im Hinblick auf eine großtechnische Herstellung grundsätzlich auf die Wirtschaftlichkeit der Prozessführung zu achten. Zum Erreichen der theoretischen Dichte wird bei monolithischen Keramiken in der Regel unter Druck oder im Vakuum gearbeitet, wobei diese Methoden bei der Herstellung von YAG-Keramikfasern auf Grund der Zerstörung der Faserstruktur nicht zugänglich sind. Zur Verbesserung der Mikrostruktur wurden stattdessen die Pyrolyse- und Sinterbedingungen verändert. Der Fokus wurde dabei auf den Einfluss der jeweiligen Variation auf das thermische Verhalten der Faser sowie auf die mikrostrukturelle Entwicklung gelegt. Die folgenden Parameter des Brennprozesses wurden variiert: Heizraten während der Pyrolyse und des Sinterns, Pyrolyse- und Sintertemperatur sowie Pyrolyse- und Sinterzeit. Darüber hinaus wurden die Einführung einer weiteren Temperaturstufe zwischen der Pyrolyse- und der Sintertemperatur sowie der Verzicht auf eine isotherme Haltezeit während der Pyrolyse (sogenanntes Überheizen) auf ihren Einfluss bezüglich der Strukturbildung untersucht. Zur Beurteilung der Pyrolysebedingungen wurden die Fasern lediglich bis zur Pyrolyse gebrannt und ihre Mikrostruktur anschließend analysiert.

Bei der thermischen Umsetzung von YAG-Grünfasern zu YAG-Keramikfasern findet der Masseverlust von insgesamt ca. 59 Gew.-% über einen sehr großen Temperaturbereich zwischen 50 und 1000 °C statt (50 Gew.-% bis 600 °C, 9 Gew.-% zwischen 600 und 1000 °C). Für die späteren Eigenschaften der Keramikfasern ist es unerlässlich, die richtigen Prozessparameter zu wählen, um die mit dem Masseverlust einhergehenden Änderungen in den Faserstrukturen zu kompensieren. Um den Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf das thermische Verhalten der Grünfasern im Brennprozess klassifizieren zu können, wurden thermoanalytische Untersuchungen bei unterschiedlichen Heizraten, Pyrolysetemperaturen und Haltezeiten durchgeführt.

Bei der Aufklärung der Umsetzungsreaktionen innerhalb des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA konnte bereits gezeigt werden, dass bei einer Heizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ sogar noch im Bereich hoher Temperaturen zwischen 800 und 950 °C Pyrolysegase wie CO_2 und HCl freigesetzt werden (Kapitel 5.4.1.1). Bei zu hohen Heizraten im Brennprozess könnten diese in Poren eingeschlossen werden. Durch geringe Heizraten und hinreichende Haltezeiten bei der Pyrolysetemperatur wird hingegen die Diffusion der Pyrolyseprodukte an die Faseroberfläche gewährleistet, bevor es zur Ausbildung geschlossener Porosität in den Fasern kommen kann. In Abbildung 5.4.19 sind die thermogravimetrischen Kurven von Grünfasern bei thermischer Umsetzung über unterschiedliche Heizraten gezeigt. Dabei wurde die für thermoanalytische Untersuchungen übliche Heizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ mit den bereits zuvor zur Aufklärung der Strukturbildung applizierten Brennparametern (Pyrolyserate r_1 = 2 $K \cdot min^{-1}$, Pyrolysetemperatur T_1 = 600 °C, Pyrolysezeit t_1 = 10 min, Sinterrate r_2 = 5 $K \cdot min^{-1}$, Sintertemperatur T_2 = 1000 – 1400 °C, Sinterzeit t_2 = 10 min) verglichen. Die beiden Haltezeiten wurden zur übersichtlicheren Darstellung aus der thermogravimetrischen Kurve herausgenommen. Die geringen Unterschiede der Gesamtausbeuten mit 38±3 Gew.-% (10 $K \cdot min^{-1}$) und 42±3 Gew.-% (2 und 5 $K \cdot min^{-1}$) konnten auf Unterschiede im Grad der Restfeuchte zurückgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei dem für die thermische Umsetzung der Grünfasern zu Keramikfasern gewählten Temperaturprogramm mit geringeren Heizraten und

zusätzlichen Haltezeiten die Masseverluste geringfügig zu geringeren Temperaturen verschoben wurden. Dieser Einfluss zeigte sich auch bei der kalorimetrischen Analyse (Abbildung 5.4.20). Auch hier wurde zur vereinfachten Darstellung auf die Abbildung der Haltezeiten verzichtet.

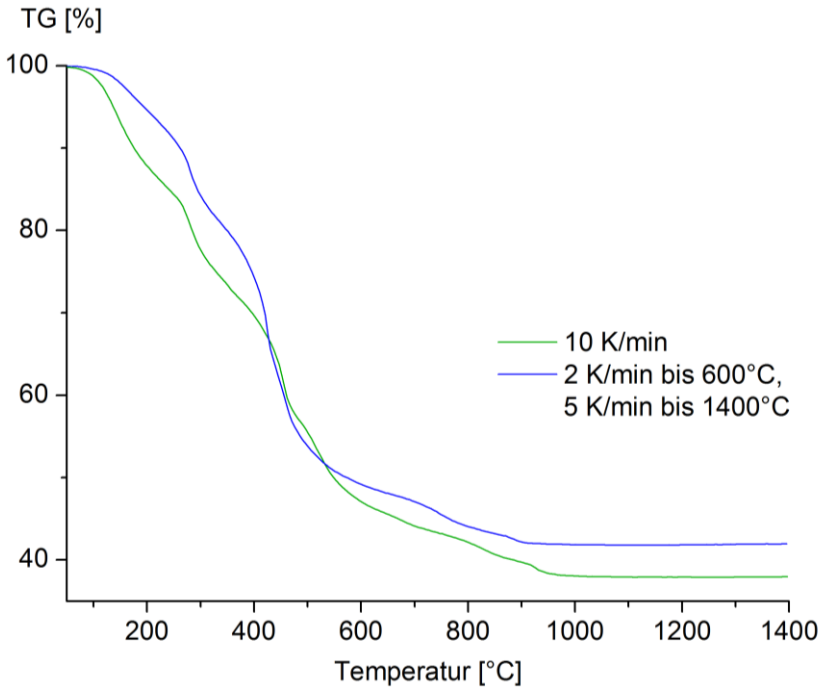

Abbildung 5.4.19: Thermogravimetrische Analytik von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA bei unterschiedlichen Heizraten.

Der deutliche Unterschied in der Intensität des ersten endothermen Signals bei ca. 140 °C, das aus der Abspaltung von lose gebundenem Wasser resultierte, kam durch einen Unterschied im Grad der Restfeuchte in den Grünfasern, hervorgerufen durch unterschiedliche Vortrocknung, zustande. Weitere Unterschiede waren vor allem die bei einer um etwa 60 °C geringeren Temperatur stattfindende Pyrolyse des Polymers, die durch einen stark exothermen Peak bei etwa 460 °C gekennzeichnet war, sowie die etwa 40 °C frühere Bildung von YAG bei etwa 890 °C bei der thermischen Umsetzung über das Temperaturprogramm mit r_1 = 2 K·min^{-1}, T_1 = 600 °C, t_1 = 10 min, r_2 = 5 K·min^{-1}, T_2 = 1000 °C - 1400 °C und t_2 = 10 min.

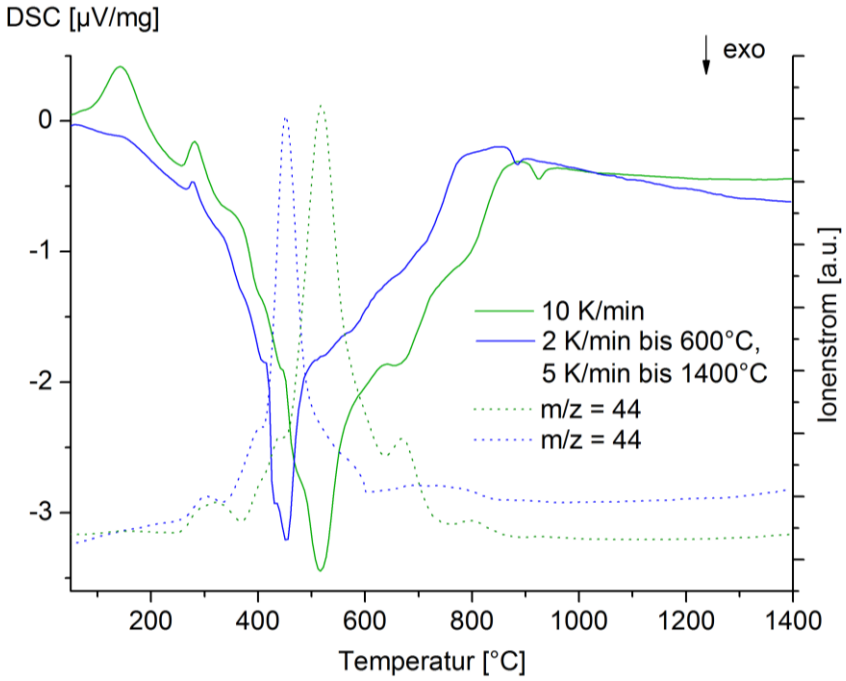

Abbildung 5.4.20: Kalorimetrische Analytik von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA inklusive Emissionsgasanalyse beispielhaft für *m/z* = 44 ($CO_2^{+\cdot}$) bei unterschiedlichen Heizraten.

Die Emissionsgasanalyse ergab äquivalent dazu eine geringfügig frühere Freisetzung der Pyrolyseprodukte, beispielhaft gezeigt für CO_2 in Abbildung 5.4.20. Für eine gewählte Heizrate von 2 K·min^{-1} über den gesamten Temperaturbereich von 50 bis 1400 °C ergaben sich entsprechende Beobachtungen. Daraus ließ sich schließen, dass aus der weiteren Verringerung der Heizrate im Bereich zwischen 600 und 1400 °C auf unter 5 K·min^{-1} keine Veränderung des thermischen Verhaltens der Grünfasern resultierte. Wenngleich sich durch die Variation der Prozessparameter kein Einfluss auf das thermische Verhalten der Grünfasern zeigte, wurden die Auswirkungen dieser Variationen auf die Strukturbildung in den Fasern mittels Rasterelektronen-mikroskopie untersucht.

Zur Klassifikation des Einflusses der Pyrolysebedingungen auf die Entwicklung der Mikrostruktur wurden die Fasern bis zur Pyrolysetemperatur T_1 = 600 °C gebrannt und dabei die Heizrate r_1 zwischen 0,5 und 2 K·min^{-1} sowie die Pyrolysezeit t_1 zwischen 10 und 120 min variiert. Anschließend wurden die Faserstrukturen mittels

REM analysiert. Ausgewählte Fasern sowie deren charakteristische Mikrostrukturen sind in Abbildung 5.4.21 gezeigt.

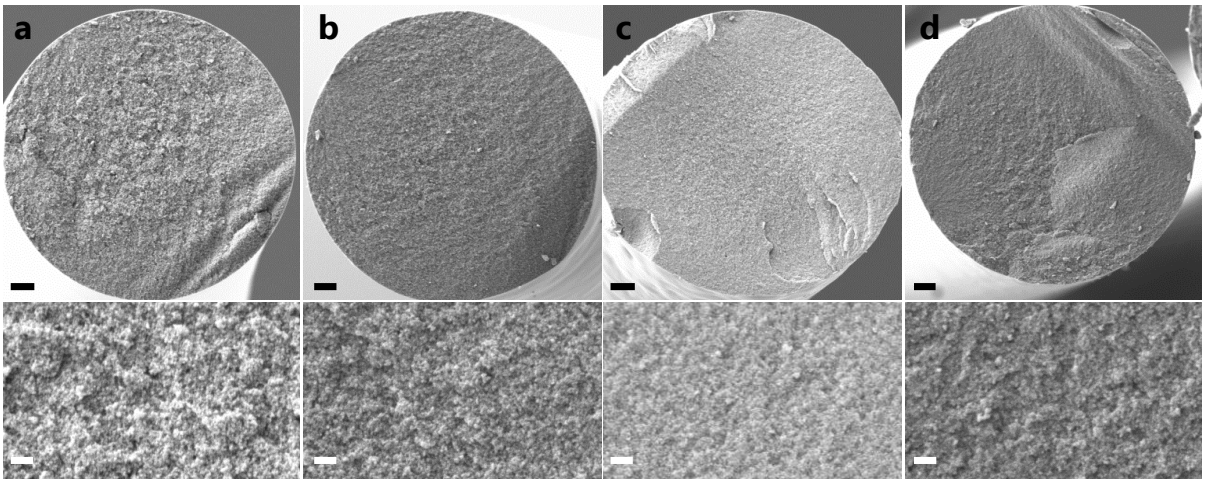

Abbildung 5.4.21: Bruchflächen (oben) und vergrößerter Ausschnitt der Bruchflächen (unten) nach Variation der thermischen Umsetzung bei gleichbleibender Pyrolysetemperatur T_1 = 600 °C: (a) Umsetzung nach P12, (b) Variation von r_1 = 1 K·min^{-1}, (c) Variation von t_1 = 120 min, und (d) zusätzliche Pyrolysestufe bei T = 500 °C, t = 120 min, [Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Bei der Veränderung einzelner Parameter ergaben sich hinsichtlich der Kornstruktur keine Unterschiede. Sämtliche Variationen bezüglich Heizrate und Haltezeit resultierten in gleichwertigen homogenen Fasergefügen, die mit Korngrößen zwischen 20 und 60 nm der über P12 (a) erhaltenen Mikrostruktur entsprachen.

Bei der weiteren Umsetzung der Intermediatfasern zu YAG-Keramikfasern wurde zusätzlich zu den bereits applizierten Parametern eine weitere Pyrolysestufe zwischen 400 und 900 °C mit einer Haltezeit zwischen 10 und 120 min eingeführt und deren Einfluss auf die Strukturbildung in den Fasern analysiert. Eine Auswahl einiger der durch oben genannte Variationen erhaltenen Fasern sowie deren Mikrostrukturen ist in Abbildung 5.4.22 gezeigt. Diese Mikrostrukturen zeigten sich repräsentativ für sämtliche eingeführten Variationen.

Die Einführung einer zusätzlichen Pyrolysestufe oberhalb von 600 °C (b) bei einer Endtemperatur von 1000 °C resultierte in einer stärker ausgeprägten Kern/Mantel-

Struktur im Vergleich mit über P1 hergestellten Fasern (a). Der Mantel wies eine kompakte Mikrostruktur versinterter Körner auf, während der Kern als Hauptelemente der Mikrostruktur verschlankte Teilchenketten beinhaltete. Die Partikelgrößen unterschieden sich mit 20 bis 60 nm jedoch kaum von der über P1 erhaltenen Kornstruktur. Die Fasergefüge ähnelten trotz der geringeren Sintertemperatur von 1000 °C eher den über P4 mit T_2 = 1200 °C erhaltenen Gefügen (c). Die zuvor beobachteten Überstrukturen an der Faseroberfläche zeigten sich nicht. Die Korngrößen waren ebenso klein wie in den Faserquerschnitten, die Struktur war jedoch völlig dicht.

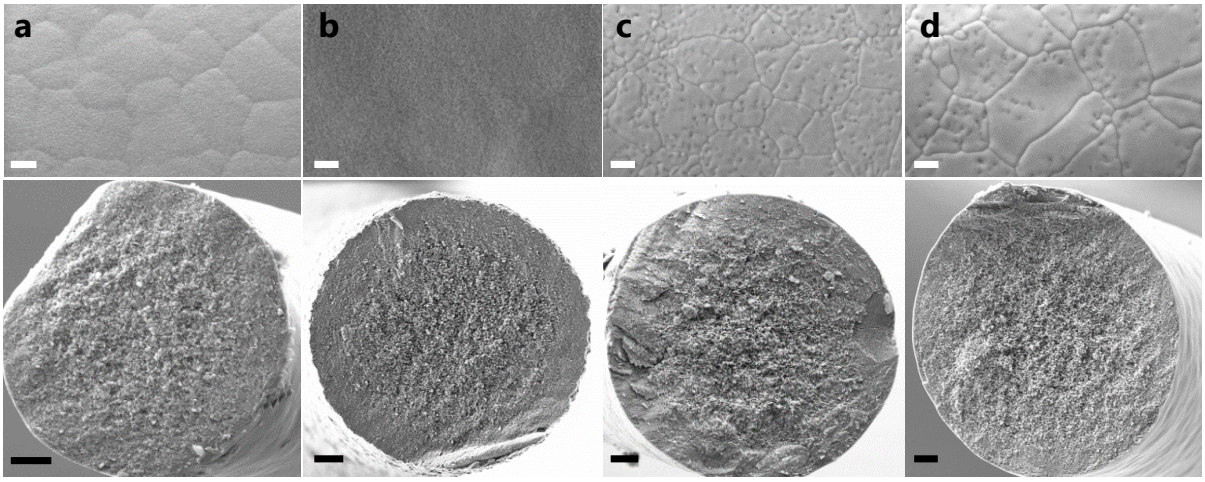

Abbildung 5.4.22: Oberflächen (oben) und Bruchflächen (unten) nach Variation der thermischen Umsetzung durch Einführung einer zusätzlichen Pyrolsestufe:
(a) Umsetzung nach P1, (b) zusätzliche Pyrolysestufe bei T = 900 °C, t = 10 min,
(c) Umsetzung nach P4, (d) zusätzliche Pyrolysestufe bei T = 500 °C, t = 120 min,
[Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Die Variation der zweiten Pyrolysestufe zwischen 850 und 900 °C sowie die Variation der Pyrolysezeit zwischen 10 und 120 min resultierte in gleichwertigen Mikrostrukturen. Über den gesamten Faserquerschnitt ließ sich trotz langer Haltezeit keine vollständige Verdichtung herbeiführen, obwohl dem System sehr viel Zeit für die Diffusion der Pyrolyseprodukte an die Faseroberfläche zur Verfügung stand. Die Einführung einer zusätzlichen Pyrolysestufe unterhalb von 600 °C wirkte sich nicht auf die Mikrostruktur der YAG-Keramikfasern aus (d). Sowohl die Bruchflächen als auch

die Oberflächen der Fasern zeichneten sich durch Mikrostrukturen aus, die äquivalent zu den über P4 (c) resultierenden Mikrostrukturen waren. Die Variation der zusätzlichen Pyrolysestufe zwischen 400 und 500 °C ebenso wie unterschiedliche Haltezeiten zwischen 10 und 120 min zeigten dabei keine Unterschiede bezüglich der Kornstruktur.

In der zweistufigen thermischen Umsetzung mit einer Pyrolysestufe und einer Sinterstufe wurde die Variation der Pyrolysetemperatur T_1 sowie der Pyrolysezeit t_1 auf den Einfluss auf die Mikrostruktur in den YAG-Keramikfasern untersucht. Es wurden zwei Parameter gleichzeitig verändert, weil in vorhergehenden Untersuchungen gezeigt werden konnte, dass die Pyrolysezeit keine Auswirkungen auf die Entwicklung der Mikrostruktur der bei 600 °C pyrolysierten Fasern hatte. Repräsentative Fasern sowie ihre charakteristischen Mikrostrukturen sind in Abbildung 5.4.23 gezeigt.

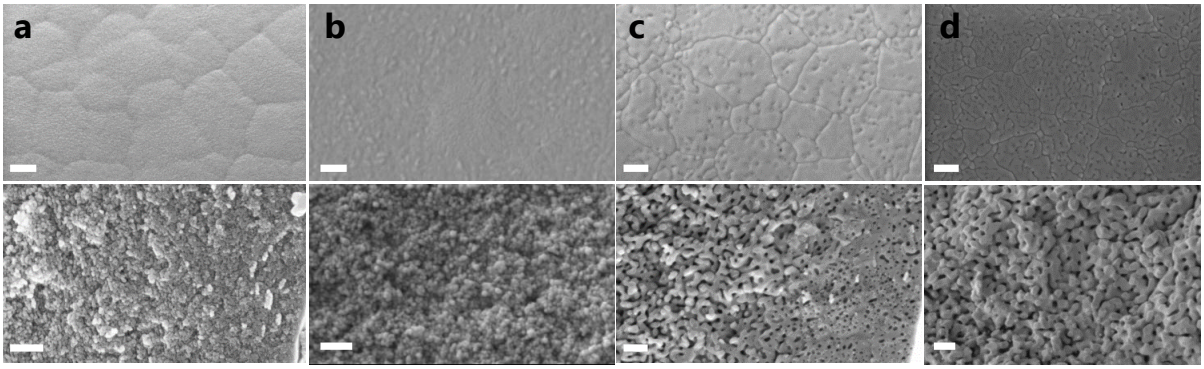

Abbildung 5.4.23: Vergrößerte Ausschnitte von Oberflächen (oben) und Bruchflächen (unten) nach Variation der thermischen Umsetzung durch Änderung der Pyrolysestufe und der Haltezeit:
(a) Umsetzung nach P1, (b) Variation von T_1 = 800 °C, t_1 = 120 min, (c) Umsetzung nach P4,
(d) Variation von T_1 = 450 °C, t_1 = 30 min, [Maßstab: weiß = 200 nm].

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 800 °C bei gleichzeitiger Erhöhung der Pyrolysezeit auf 120 min (b) resultierte in einem ebenso feinkörnigen Fasergefüge wie die über P1 (a) erhaltenen Keramikfasern. Die Überstrukturen an der Faseroberfläche waren weniger ausgeprägt. Die Verringerung der Haltezeit t_1 auf Werte zwischen 0 und 60 min ergab nach direkt an die Pyrolyse anschließender Analyse der

Faserstrukturen äquivalente Strukturen. Daraus konnte demnach geschlossen werden, dass auch bei erhöhter Pyrolysetemperatur die Haltezeit keinen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung innerhalb der Keramikfasern hatte. Bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C wurden bei unterschiedlichen Haltezeiten die gleichen Strukturen beobachtet. Die Verringerung der Pyrolysetemperatur T_1 auf 450 °C bei einer Haltezeit von t_1 = 30 min (d) zeigte im Vergleich mit über P4 (c) erhaltenen Keramikfasern ähnliche Strukturen an der Faseroberfläche. Die Hauptmerkmale der Faserbruchfläche waren verschlankte Teilchenketten und offene Porosität über den gesamten Faserquerschnitt. Es lag also keine Kern/Mantel-Struktur vor. Durch die Variation der Pyrolysetemperatur und der Pyrolysezeit im zweistufigen Brennprozess ließ sich demnach keine Optimierung der Mikrostruktur erzielen.

Als weitere Variation wurde die Pyrolysestufe übersprungen und direkt bis zur Endtemperatur geheizt. Neben diesem sogenannten Überheizen durch Verzicht auf die Pyrolysestufe wurde in weiteren Versuchen die Sintertemperatur T_2 erhöht. Ausgewählte Fasern und ihre Mikrostrukturen sind in Abbildung 5.4.24 im Vergleich mit über P39 hergestellten YAG-Keramikfasern (a) dargestellt.

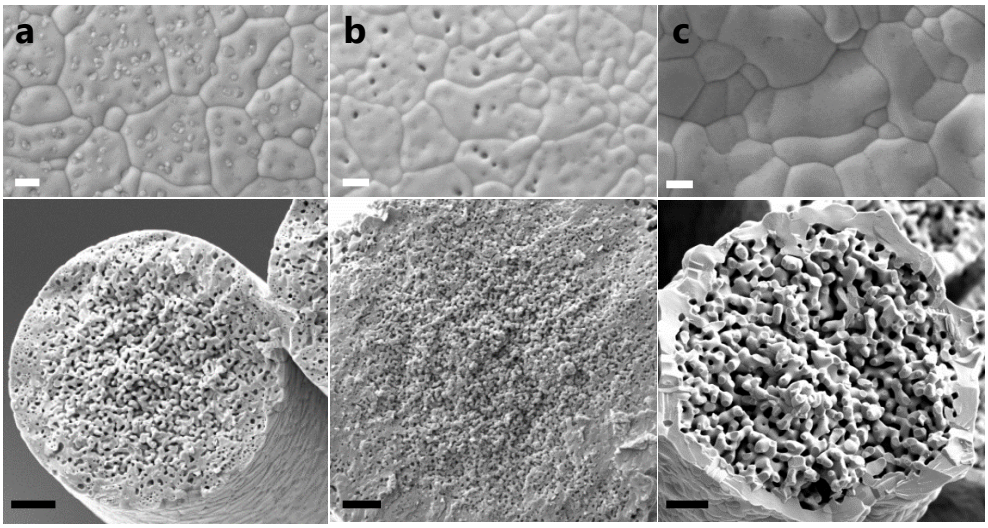

Abbildung 5.4.24: Oberflächen (oben) und Bruchflächen (unten) nach Variation der thermischen Umsetzung hinsichtlich Überheizen und Erhöhung der Sintertemperatur:
(a) Umsetzung nach P39, (b) Überheizen mit r_1 = 10 K·min^{-1}, (c) Variation von T_2 = 1500 °C, [Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Beim Überheizen der Pyrolysestufe mit gleichbleibenden Heizraten von 10 K·min^{-1} (b) wurde verlangsamtes Kornwachstum im Inneren der YAG-Keramikfasern unter Erhalt der Kern/Mantel-Struktur beobachtet, wobei dies auch aus der kürzeren Temperaturbehandlung resultieren könnte. Der Faserbruch war geprägt von einem Mantel mit versinterten Körnern und geschlossener Porosität und einem offenporigen Kern. Während die Partikel im Fasermantel kaum noch in ihrer Form zu erkennen waren, zeigten sich im Kern verschlankte Teilchenketten. Die Oberflächen der Fasern wiesen Partikel mit ähnlichen Größen wie bei P39 auf (400 bis 800 nm, vereinzelt 1 µm), jedoch waren anstatt kleiner Körner vereinzelt isolierte Poren mit Größen zwischen 40 und 60 nm in den größeren Körnern eingeschlossen. Eine Reduktion der Überheizrate r_1 von 10 K·min^{-1} auf 5 und 2 K·min^{-1} zeigte äquivalente Mikrostrukturen und führte demnach nicht zu einer Optimierung. Da während der thermischen Umsetzung vor allem durch die Pyrolyse des Polymers im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C große Mengen an Pyrolyseprodukten wie CO_2 freigesetzt wurden, stand dem System beim Überheizen der Pyrolysestufe nicht genug Zeit für die Diffusion der Pyrolysegase an die Faseroberfläche und die folgende Freisetzung aus den Fasern zur Verfügung. Stattdessen wurden die Pyrolyseprodukte in den Fasern eingeschlossen und dadurch Porosität generiert. Diese Ergebnisse bestätigten die aus den thermoanalytischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse, dass auf Grund der Freisetzung der Pyrolyseprodukte eine adäquate Prozessführung mit Haltezeiten während der Pyrolyse zum Erhalt dichter Strukturen unabdingbar ist.

Die Erhöhung der Sintertemperatur T_2 auf 1500 °C (c) führte zur Deformation der Fasern während des Sinterns. Gleichzeitig resultierte starkes Kornwachstum im Faserquerschnitt bei gleichzeitiger Verstärkung der Kern/Mantel-Struktur. Der Mantel zeigte eine komplett verdichtete Struktur mit nicht mehr voneinander differenzierbaren Körnern. Im Kern war die Mikrostruktur der Keramikfasern geprägt von verschlankten Teilchenketten und von Porenwachstum. Die Kontaktpunkte der Partikel erweiterten sich zu breiten Kontaktflächen. Die Korngrößen lagen zwischen 200 und 600 nm. An der Oberfläche erfolgte vereinzelt Kornwachstum, wobei die

Struktur vollständig verdichtet war. Die Mikrostruktur der so erhaltenen Keramikfasern entsprach im Kern der Fasern den Merkmalen eines Zwischenstadiums des Sinterns, während im Mantel bereits das Endstadium erreicht war. Aus den Ergebnissen ließ sich schließen, dass eine Verdichtung der YAG-Keramikfasern über eine Erhöhung der Sintertemperatur allein nicht zu bewerkstelligen ist. Demnach lässt sich auch die Ausbildung der Porosität nicht durch eine zu geringe Sintertemperatur zu erklären. Vielmehr zeigten sich eingeschlossene Pyrolyseprodukte in Kombination mit der unzureichenden Mobilität der gebildeten YAG-Körner als hauptverantwortlich für die nicht erfolgende Verdichtung der YAG-Keramikfasern.

Es konnte gezeigt werden, dass die Variation der Pyrolysebedingungen (Heizrate, Temperatur, Haltezeit und Anzahl der Pyrolysestufen) beim anschließenden Sintern der Fasern keinen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Fasergefüge hatte. Durch die Einführung zusätzlicher Temperaturstufen in Verbindung mit Haltezeiten konnte keine Verbesserung der Fasergefüge erzielt werden. Auch im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Brennprozesses wurde auf Heizraten unterhalb von 2 $K \cdot min^{-1}$ und Haltezeiten oberhalb von 10 min im Folgenden verzichtet. Die wirtschaftlichsten Parameter $r_1 = 2\ K \cdot min^{-1}$ und $t_1 = 10$ min wurden demnach als optimale Prozessführung für die Pyrolyse der YAG-Grünfasern bei einer Temperatur von $T_1 = 600$ °C ausgewählt. Für die weitere thermische Umsetzung erwiesen sich eine Heizrate $r_2 = 5\ K \cdot min^{-1}$ und eine Haltezeit $t_2 = 10$ min bei variierenden Sintertemperaturen zwischen 1000 und 1350 °C als am praktikabelsten. Zur Variation der Prozessparameter lässt sich zusammenfassend sagen, dass die thermische Umsetzung der YAG-Grünfasern zu YAG-Keramikfasern nach P1 bzw. mit erhöhten Sintertemperaturen nach P4, P38 und P39 in den bis dahin besten Mikrostrukturen im Hinblick auf Korngrößen und Porosität resultierte. Die vollständige Verdichtung der YAG-Keramikfasern ließ sich jedoch in keiner der angewendeten Variationen erzielen. Daher zeigten sämtliche hergestellten Keramikfasern unzureichende mechanische Festigkeiten, die unter anderem auch durch die Verfahrensparameter der manuellen

oder großtechnischen Grünfaserherstellung verursacht wurden. Die Bestimmung der Festigkeiten war auf Grund der hohen Sprödigkeit der Keramikfasern nicht möglich. Eine Übersicht aller Variationen ist in Tabelle 5.4.1 gegeben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde auf die Variation der Heizraten r_1 und r_2, der Pyrolysetemperatur T_1 und der Haltezeiten t_1 und t_2 verzichtet.

Da sich die Optimierung der Mikrostruktur der YAG-Keramikfasern über die Variablen der Prozessführung nicht realisieren ließ, wurde als Alternative die Zugabe von Sinteradditiven untersucht. Bei der thermischen Umsetzung der modifizierten Grünfasern wurde lediglich die Sintertemperatur zwischen 1000 und 1350 °C variiert, um die Entwicklung der Mikrostruktur bezüglich der Korngröße und der Porosität beurteilen zu können (P1, P4, P38 und P39).

5.4.3 Optimierung der Mikrostruktur über die Zugabe von Sinteradditiven

Die Verwendung von Sinteradditiven stellt eine attraktive Möglichkeit dar, nicht verdichtete Keramikfasern thermisch drucklos zu Keramikfasern mit optimalem Gefüge umzusetzen. Dabei können die Mikrostruktur bezüglich Korngrößen und Kornmorphologie sowie die Dichte des Gefüges beeinflusst werden. Geringe Korngrößen und eine hohe Dichte führen zu einer optimalen Struktur innerhalb der Keramikfasern und damit auch zu verbesserten Eigenschaften. Sinteradditive bewirken durch die Erhöhung der Diffusionsrate und der Korngrenzenmobilität eine Verdichtung des Materials bei äquivalenter Prozessführung. Gleichzeitig kann damit ein stärkeres Kornwachstum einhergehen, sodass die Auswahl der Sinteradditive individuell auf die jeweilige Zielkeramik abzustimmen ist. Es ist literaturbekannt, dass Additive wie SiO_2 und MgO sowie Partikel der Zielkeramik das Sinterverhalten von Keramikfasern positiv beeinflussen und dadurch zu einer Optimierung der Mikrostruktur und einer Steigerung der mechanischen Eigenschaften der Fasern beitragen können[13, 87, 91-92, 128-135].

Das Spinnsystem YAG1/PVP/H_2O/0,15MA wurde durch Zusatz von Sinteradditiven modifiziert. Die Additive wurden so gewählt, dass die Zugabe in geringen Mengen die Fließeigenschaften der Spinnsysteme möglichst wenig bis bestenfalls gar nicht beeinflusste. Durch die Einführung der Sinteradditive in die Spinnsysteme wurde eine Vermischung auf molekularer Ebene mit den keramikbildenden Präkursoren gewährleistet. Bei sämtlichen Modifikationen resultierten Spinnsysteme mit äquivalenten Spinneigenschaften verglichen mit dem Standardsystem und ähnlichen Stabilitäten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Herstellung von modifizierten YAG-Keramikfasern im Hinblick auf die Optimierung der Mikrostruktur die Auswahl der Sinteradditive auf die Verwendung LiF und SiO_2 mit Konzentrationen zwischen 1 und 3 Gew.-% (bei SiO_2 zusätzlich 10 Gew.-%) der Zielkeramik beschränkt. Zur Erkennung erster Tendenzen bezüglich der Wahl des Additivs und der zuzugebenden Konzentrationen wurden aus den Spinnsystemen zunächst Filme angefertigt und im Hinblick auf die Strukturbildung untersucht. Sämtliche Spinnsysteme wurden dann im Labormaßstab zu Grünfasern verarbeitet und thermisch zu modifizierten YAG-Keramikfasern umgesetzt. Die modifizierten Filme und Grünfasern zeigten nach 45 bis 60 min Trocknung bei Raumtemperatur Transparenz. Nach der Trocknung zwischen 45 und 60 min bei Temperaturen zwischen 70 und 100 °C erfolgte eine Trübung. Äquivalent zu den nicht modifizierten Spinnsystemen traten bei der Faserherstellung elastische Rückstellkräfte in allen modifizierten Spinnsystemen auf. Die Handhabbarkeit bezüglich der Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie war bei den modifizierten Grünfasern ebenso schwierig wie bei den nicht modifizierten Grünfasern. Die Grünfasern wurden über zuvor festgelegte, adäquate Temperaturprogramme zu Keramikfasern umgesetzt. Die Temperaturbehandlung kann beim Einsatz von LiF zur Generierung einer flüssigen Phase im Temperaturbereich der YAG-Bildung auf Grund des Schmelzpunkts von 845 °C führen. Ferner ist die Substitution von Y- oder Al-Kationen durch Li^+ bei

gleichzeitiger Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen denkbar[114]. Die Verwendung von SiO_2 als Sinteradditiv kann ebenfalls in einer intergranularen flüssigen Phase resultieren, wodurch der Sinterprozess beschleunigt werden kann[53]. Möglich wäre auch die Erhöhung des Volumendiffusivität verursacht durch die Substitution von Al^{3+} durch Si^{4+} und dadurch erzeugte Al^{3+}-Leerstellen[92]. Die pulverdiffraktometrischen Messungen der Keramikfasern, die bei 1200 °C gebrannt wurden, zeigten bei allen Modifikationen ausschließlich Beugungsmuster von YAG, YAM und Y_2O_3. Eine kristalline SiO_2-Phase konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ausbildung kompakter YAG-Keramikfasern mit geringen Korngrößen wurde mit Hilfe des Sinteradditivs SiO_2 gewährleistet. Keine der Modifikationen zeigte auf Grund der schwer zu regulierenden Prozessparameter im manuellen Verfahren eine ausreichende Optimierung der mechanischen Festigkeiten, sodass die Bestimmung der Zugfestigkeiten auf Grund der Sprödigkeit weiterhin experimentell nicht zugänglich war. Die Ergebnisse für die Einflüsse des jeweiligen Sinteradditivs auf das thermische Verhalten der Grünfasern und die mikrostrukturelle Entwicklung innerhalb der Fasern werden detailliert in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

5.4.3.1 LiF als Sinteradditiv

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der modifizierten Grünfasern wurden thermoanalytische Untersuchungen gekoppelt mit Emissionsgasanalyse per Massenspektrometrie durchgeführt. In Abbildung 5.4.25 ist die thermogravimetrische Analytik der mit unterschiedlichen Konzentrationen von LiF modifizierten Grünfasern im Vergleich mit Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA dargestellt.

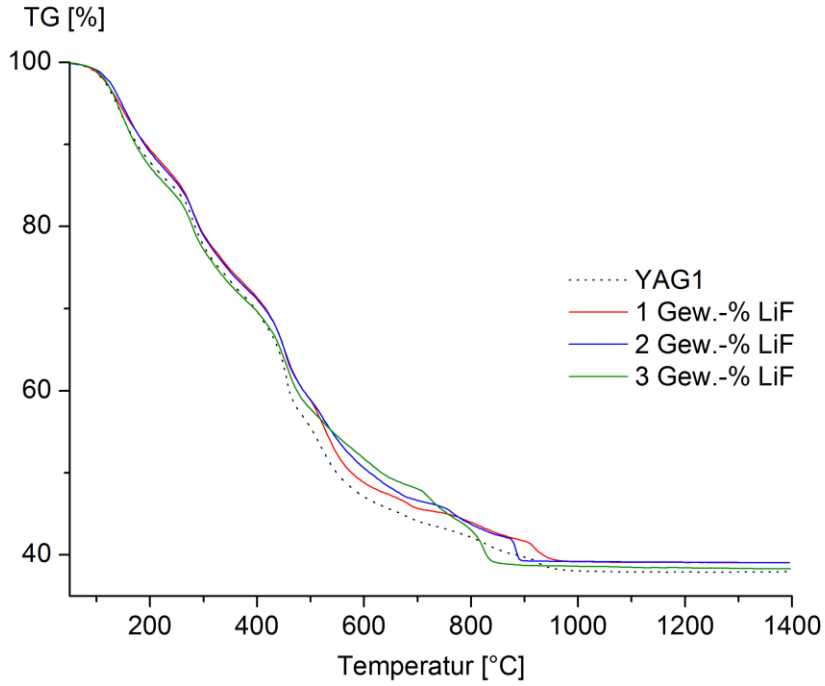

Abbildung 5.4.25: TG-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit der TG-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Sämtliche Systeme zeigten einen siebenstufigen Masseverlust. Im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C konnten keine Unterschiede im Verlauf der Masseverlustkurven verzeichnet werden. Einzig die Masseverlustraten differierten wenig voneinander, wobei die Differenzen auf minimal unterschiedliche Einwaagen zurückzuführen waren. Ab einer Temperatur von 500 °C unterschieden sich die thermogravimetrischen Kurven voneinander. In Abbildung 5.4.26 ist zur detaillierten Betrachtung ein vergrößerter Ausschnitt der TG-Kurven im Temperaturbereich von 500 bis 1100 °C gezeigt. Während sich eine Konzentration von 1 Gew.-% LiF noch kaum auf den Kurvenverlauf auswirkte, veränderten sich die Kurvenverläufe mit zunehmender Additiv-Konzentration zusehends. Bei der Zugabe von 1 Gew.-% LiF war lediglich die Masseverluststufe bei 680 °C im Vergleich zu den nicht modifizierten Systemen etwas ausgeprägter. Mit steigender Konzentration des Sinteradditivs wurde der Abschluss des Gesamtmasseverlusts zu geringeren Temperaturen verschoben. Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% war der Masseverlust wie bei den nicht modifizierten Systemen erst bei ca. 1000 °C abgeschlossen. Hingegen wurde bei einer

Additiv-Konzentration von 2 Gew.-% der Abschluss des Masseverlusts bei 950 °C und bei 3 Gew.-% bereits bei 900 °C beobachtet. Als keramische Ausbeuten wurden 38±3 und 39±3 Gew.-% erzielt. Dies resultierte aus einem unterschiedlichen Grad an Restfeuchte bedingt durch eine geringfügig differierende Vortrocknung.

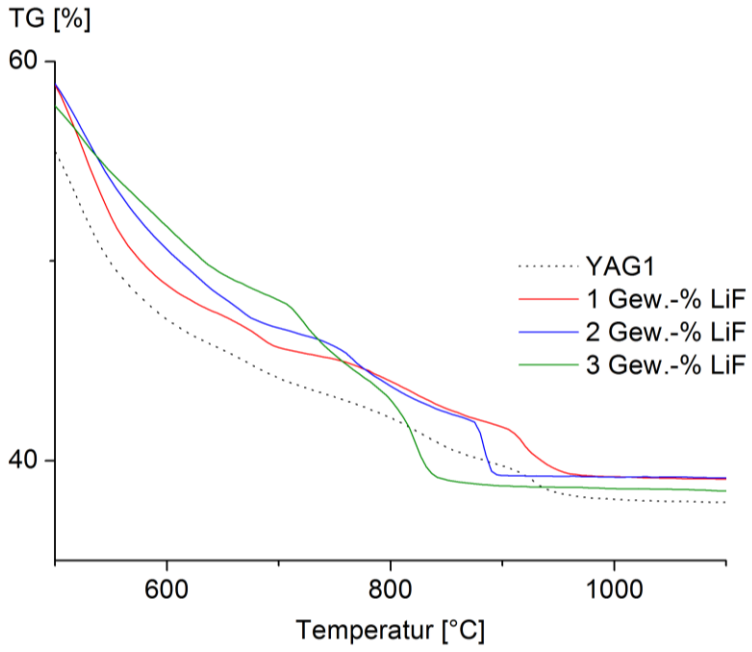

Abbildung 5.4.26: Vergrößerter Ausschnitt der TG-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit der TG-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Äquivalent zu den Beobachtungen der thermogravimetrischen Analytik zeigten sich die Unterschiede in der kalorimetrischen Analytik. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Abbildung 5.4.27 zu sehen. Die mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF modifizierten Grünfasern zeigten im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C das gleiche thermische Verhalten wie die Grünfasern des Standardsystems. Bei etwa 140 °C wurde ein endothermes Signal aufgezeichnet, das dem Entweichen von lose gebundenem Wasser aus dem System zuzuordnen war. Das zweite endotherme Signal bei ca. 280 °C ließ sich auf die Abspaltung von weiterem Wasser, HCl und leicht flüchtigen organischen Bestandteilen zurückführen. Unterschiede in der Intensität der endothermen Signale resultierten aus den unterschiedlichen Restwassergehalten der Fasern. Ab einer Temperatur von 370 °C

variierte das thermische Verhalten der modifizierten Grünfasern von den nicht modifizierten Systemen. Der stark exotherme Bereich zwischen 370 und 840 °C, der mehrere Pyrolysevorgänge beinhaltete, wies bei allen Konzentrationen des Sinteradditivs eine deutlich bessere Auflösung einzelner Signale auf. So deutete sich bei einer Temperatur von ca. 395 °C ein zusätzliches exothermes Signal an, während sich bei ca. 462 °C der per Massenspektrometrie nachgewiesene Verlust von weiterem Wasser, HCl und ersten Pyrolyseprodukten von Malonsäure und PVP nun in einem exothermen Signal zeigte. Bei den nicht modifizierten Grünfasern war die Freisetzung an dieser Stelle in der DSC-Kurve von anderen exothermen Ereignissen überlagert (siehe dazu auch Kapitel 5.4.1.1). Während bis zu einer Temperatur von 600 °C lediglich die Auflösung einzelner Signale verbessert war, waren im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C auch Unterschiede in den Signal-Positionen zu erkennen. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.4.28 die DSC-Kurven zur detaillierten Diskussion bei Temperaturen von 600 bis 1000 °C vergrößert dargestellt.

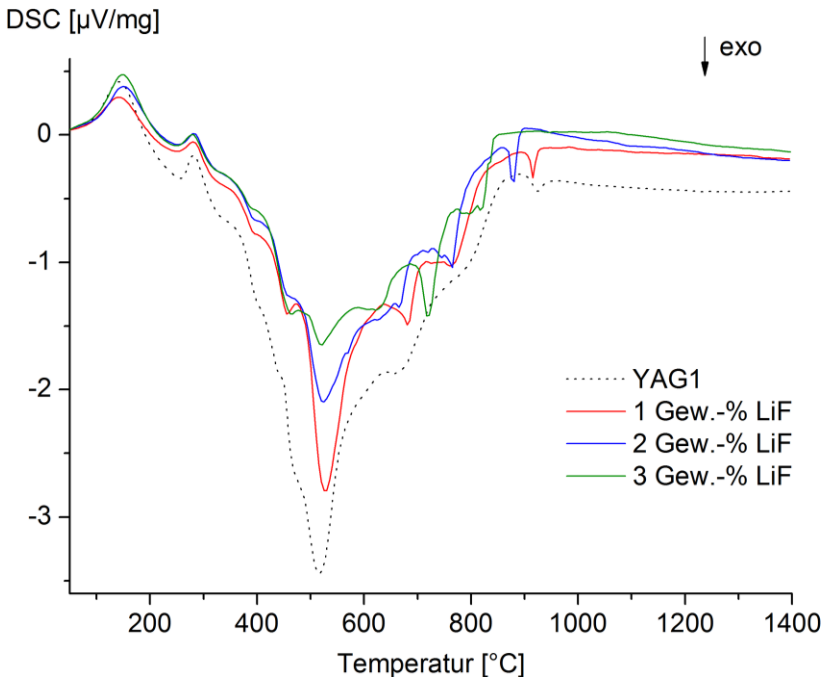

Abbildung 5.4.27: DSC-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit der DSC-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

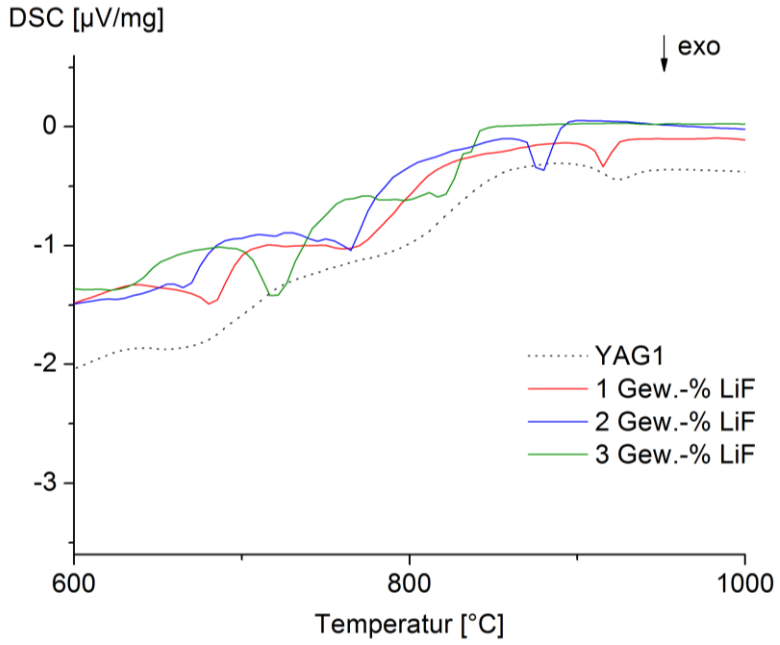

Abbildung 5.4.28: Vergrößerter Ausschnitt der DSC-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit der DSC-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Für alle drei exothermen Vorgänge zeigte sich mit zunehmender Konzentration des Sinteradditivs neben der besseren Auflösung der einzelnen Signale eine Verschiebung zu geringeren Temperaturen. Die Zuordnung der Phasenbildungs-temperaturen erfolgte auf Basis der Ergebnisse der thermoanalytischen und pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der nicht modifizierten Spinnsysteme. Dazu wurden die Signal-Positionen verglichen und der Bildung von Y_2O_3, YAM und YAG zugeordnet. Die Bildung von Y_2O_3 erfolgte als erstes in Systemen, die 3 Gew.-% LiF enthielten, und wurde in einem vergleichsweise schwach ausgeprägten exothermen Signal bei 623 °C sichtbar. Mit abnehmender Konzentration nahm die Temperatur der Y_2O_3-Bildung zu. In nicht modifizierten Systemen war die Temperatur mit 675 °C am höchsten. Die gleiche Reihenfolge wurde bei der YAG-Bildung gefunden. Die mit 3 Gew.-% LiF modifizierten Fasern bildeten YAG als erstes bei einer Temperatur von 795 °C, während die YAG-Bildung mit abnehmender Konzentration bei höheren Temperaturen und schließlich als letztes in nicht modifizierten Systemen bei 925 °C stattfand. Bei der Reaktion zu YAM erfolgte die früheste Bildung in den mit 3 Gew.-% LiF versetzten Fasern bei 718 °C und die späteste in nicht modifizierten

Systemen bei 828 °C. Die Temperaturen der Signalmaxima sind in Tabelle 5.4.5 vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 5.4.5: Vergleichende Darstellung der Maxima der thermischen Prozesse im System YAG1 und in den mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF modifizierten Systemen im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C.
+ Die exothermen Vorgänge sind zur vereinfachten Darstellung als Bildung der einzelnen Phasen deklariert, wobei neben der Phasenbildung noch die Freisetzung von CO_2 und/oder HCl stattfindet.
* Die Temperatur wurde aus den Maxima der detektierten Massen in dem Bereich bestimmt, weil eine exakte Bestimmung der Temperatur des exothermen Signals auf Grund der Überlagerung der stark exothermen Pyrolysevorgänge nicht möglich war.

System	Bildung von $Y_2O_3^+$	Bildung von YAM^+	Bildung von YAG^+
YAG1	675 °C*	828 °C*	925 °C
YAG1/1LiF	682 °C	760 °C	916 °C
YAG1/2LiF	665 °C	764 °C	877 °C
YAG1/3LiF	623 °C	718 °C	795 °C

Da das thermische Verhalten der modifizierten Grünfasern im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C im Vergleich mit nicht modifizierten Grünfasern keine Unterschiede aufwies, erfolgte die Freisetzung von Wasser aus den Systemen äquivalent dazu in drei Stufen im Temperaturbereich zwischen 140 und 460 °C (siehe Kapitel 5.4.1.1). Mit zu geringeren Temperaturen verschobenen Phasenbildungen war auch eine frühere Freisetzung der Pyrolyseprodukte verbunden. Die Unterschiede in der Freisetzung der Pyrolyseprodukte werden im Folgenden exemplarisch an den entweichenden Massezahlen der Pyrolyseprodukte $m/z = 44$ ($CO_2^{\cdot+}$) und $m/z = 35$ ($Cl^{\cdot+}$) erläutert. In Abbildung 5.4.29 sind die DSC-Kurven mit den zugehörigen Ionenströmen von $m/z = 44$ von unterschiedlich mit LiF modifizierten Grünfasern im Vergleich mit dem Standardsystem gezeigt. Als Pyrolyseprodukt des Polymers entstand CO_2 bei der thermischen Umsetzung sämtlicher modifizierter Fasern analog zur Zersetzung über einen Temperaturbereich von etwa 300 bis 600 °C und wurde darüber hinaus auch nach Abschluss der Pyrolyse noch bei einer Temperatur von bis zu 880 °C aus den Fasern freigesetzt. Es zeigte sich, dass die Freisetzung von CO_2 im

Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C bei allen zugegebenen Konzentrationen von LiF analog zu den nicht modifizierten Grünfasern erfolgte.

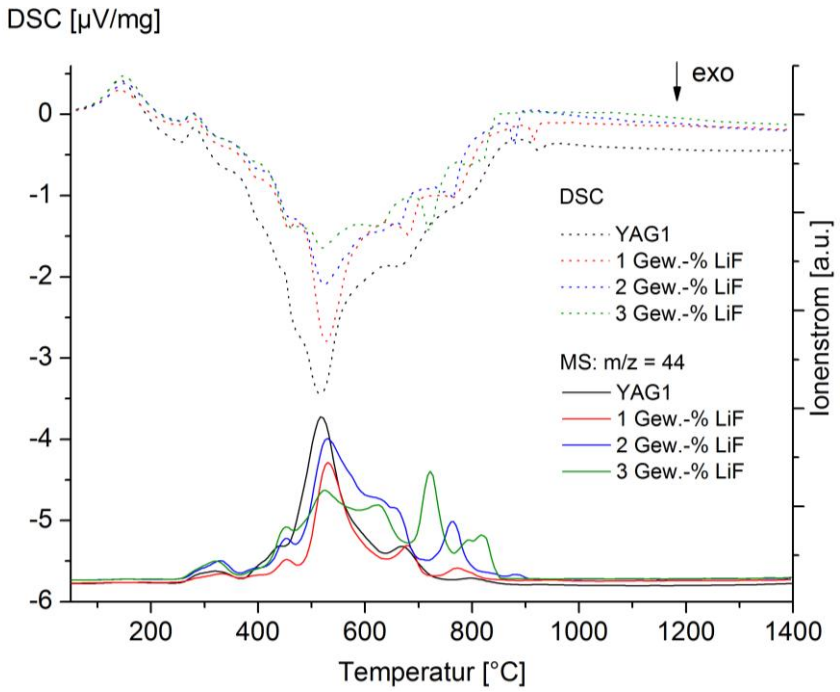

Abbildung 5.4.29: DSC-Kurven und zugehörige Ionenströme von *m/z* = 44 ($CO_2^{\cdot+}$) von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C wurde die Freisetzung von CO_2 entsprechend der Phasenbildung von Y_2O_3 und YAM mit steigender Additiv-Konzentration zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Interessanterweise wurde bei Fasern, die 2 bzw. 3 Gew.-% LiF enthielten, während der Bildung von YAG bei 877 bzw. 795 °C noch CO_2 detektiert, wohingegen bei nicht modifizierten Systemen sowie bei einem Additivgehalt von 1 Gew.- % zum Zeitpunkt der YAG-Bildung kein CO_2 mehr entwich. Darüber hinaus verschoben sich die Intensitätsverhältnisse der Signale derart, dass mit zunehmendem LiF-Gehalt mehr CO_2 im Bereich höherer Temperaturen als bei niedrigeren Temperaturen detektiert wurde. Bei nicht modifizierten Grünfasern wurde der Großteil an CO_2 während der Hauptpyrolyse des Polymers bei ca. 520 °C aus dem System entfernt. Bei einer Konzentration von 3 Gew.-% LiF konnte das meiste CO_2 hingegen erst bei der Bildung von YAM bei

ca. 720 °C aus den Fasern entweichen. Daraus ließ sich schließen, dass bei Erhöhung des LiF-Gehalts CO_2 zum einen bis zu höheren Temperaturen und zum anderen zu einem größeren Teil innerhalb der Fasern festgehalten wurde. Die Zurückhaltung von CO_2 im System wirkte sich negativ auf die Mikrostruktur aus. Die Zugabe des Sinteradditivs LiF beeinflusste darüber hinaus auch die Freisetzung von HCl. In Abbildung 5.4.30 sind die DSC-Kurven mit den zugehörigen Ionenströmen von m/z = 35 der unterschiedlich mit LiF modifizierten Grünfasern verglichen mit den Grünfasern des nicht modifizierten Systems dargestellt. Es zeigten sich ähnliche Effekte wie bei der zuvor diskutierten Freisetzung von CO_2. Mit zunehmender Konzentration des Sinteradditivs stieg die Intensität der Ionenströme bei höheren Temperaturen an. In den nicht modifizierten Systemen erfolgte die Freisetzung des Großteils an HCl bei ca. 460 °C während der Pyrolyse des Polymers. Ein wesentlich geringerer Teil wurde noch bei der YAG-Bildung frei.

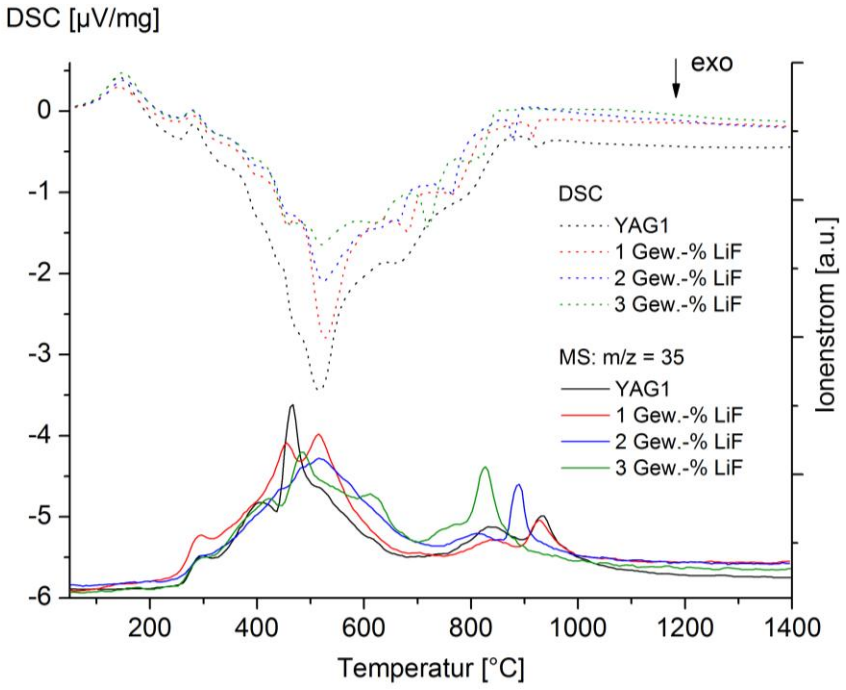

Abbildung 5.4.30: DSC-Kurven und zugehörige Ionenströme von m/z = 35 ($Cl^{\cdot+}$) von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an LiF als Sinteradditiv im Vergleich mit nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Bei einer Sinteradditiv-Konzentration von 3 Gew.-% LiF entwich während der PVP-Pyrolyse bei ca. 460 °C genauso viel HCl wie bei der YAG-Bildung bei 795 °C. Es konnte nachgewiesen werden, dass HCl genauso wie CO_2 im System zurückgehalten wurde und erst bei erhöhten Temperaturen entweichen konnte. Für m/z = 36 ($HCl^{\cdot+}$) waren die Ionenströme äquivalent, sodass auf ihre Darstellung an dieser Stelle verzichtet wurde. Die Zurückhaltung von großen Mengen HCl bis zur YAG-Bildung wirkte sich ebenso negativ auf die Entwicklung der Mikrostruktur aus.

Anhand der thermoanalytischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass LiF als Sinteradditiv in verschiedenen Konzentrationen Einfluss auf den Masseverlust und auf das thermische Verhalten der YAG-Grünfasern während des Brennprozesses hatte. Während der Masseverlust mit zunehmender Konzentration von LiF zu geringeren Temperaturen verschoben wurde und damit auch eine verfrühte Phasenbildung verbunden war, wurden die entstandenen Pyrolysegase wie CO_2 und HCl bei steigender Konzentration länger und in größeren Mengen im System festgehalten und führten auf Grund dessen zu einer Verschlechterung der Mikrostruktur.
Die Phasenzusammensetzung der bei 1200 °C gebrannten modifizierten YAG-Keramikfasern war bei allen Konzentrationen des Sinteradditivs LiF gleich und äquivalent zu den YAG-Keramikfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA. In Abbildung 5.4.31 ist eine repräsentative pulverdiffraktometrische Messung der mit einer Konzentration von 3 Gew.-% LiF modifizierten Keramikfasern dargestellt. Als Hauptkomponente wurde YAG nachgewiesen, während als Nebenphasen noch YAM und Y_2O_3 vorlagen. Diese Phasenzusammensetzung war für sämtliche mit LiF modifizierten Fasern bei einer Sintertemperatur von 1200 °C charakteristisch.

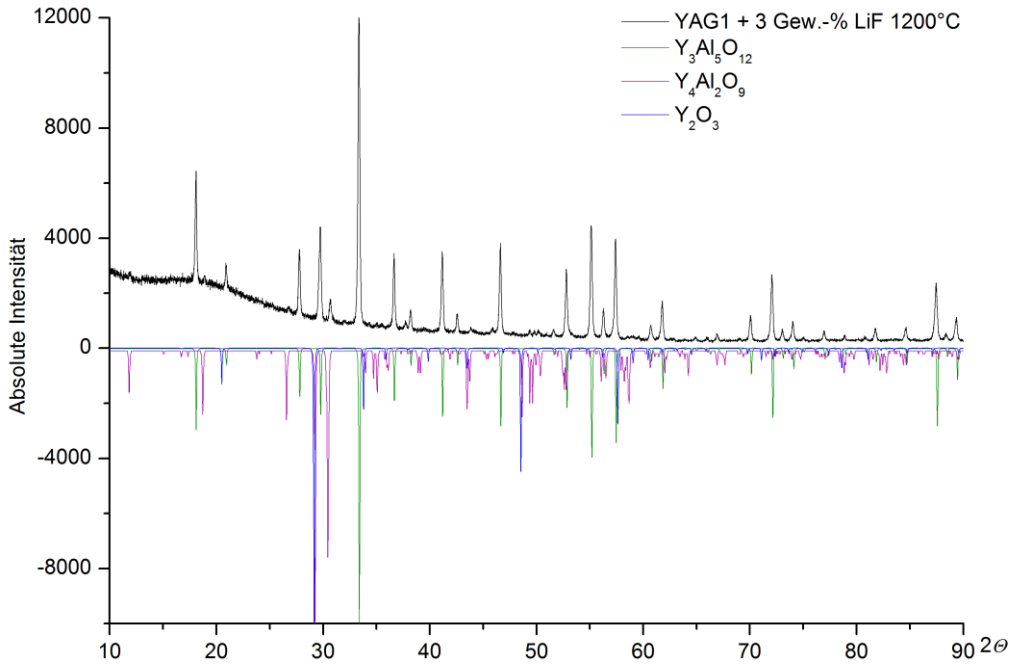

Abbildung 5.4.31: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1200 °C gebrannten mit 3 Gew.-% LiF modifizierten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von YAG, YAM und Y_2O_3[48, 50, 126].

Die Strukturbildung innerhalb der mit LiF als Sinteradditiv modifizierten YAG-Keramikfasern wurde bei variierenden Endtemperaturen zwischen 1000 und 1350 °C mittels Rasterelektronenmikroskopie verfolgt. Die Oberflächen sämtlicher Fasern wiesen glatte und dichte Strukturen auf. Die Korngrößen waren ähnlich wie bei den nicht modifizierten YAG-Keramikfasern mit 200 nm bis 1 µm vergleichsweise groß. Im Gegensatz dazu bildeten sich in den Faserquerschnitten wesentlich feinere Mikrostrukturen aus. Vereinzelt zeigten sich intragranulare Poren mit Größen zwischen 20 und 40 nm. Diese Kornstruktur an der Faseroberfläche war charakteristisch für sämtliche mit Fasern, die mit LiF versetzt waren. Dabei zeigten weder die Sintertemperatur noch die Konzentration des Sinteradditivs einen Einfluss bezüglich der Korngrößen und Porosität. Zur Diskussion des Einflusses des Sinteradditivs LiF auf die mikrostrukturelle Entwicklung innerhalb der modifizierten YAG-Keramikfasern sind in Abbildung 5.4.32 vergrößerte Ausschnitte der Bruchflächen von Keramikfasern mit 1, 2 und 3 Gew.-% LiF im Vergleich mit YAG-Keramikfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA gezeigt. Sowohl mit

zunehmender Endtemperatur als auch bei steigender Konzentration des Sinteradditivs änderten sich die Kornstrukturen deutlich. Insgesamt wurde durch die Verwendung von LiF in den YAG-Keramikfasern eine Verschlechterung der Fasergefüge hervorgerufen. Bei der thermischen Umsetzung der Fasern bei 1000 °C (erste Reihe) wurden bei einer Additiv-Konzentration von 1 Gew.-% (b) sehr feinkristalline Fasergefüge erhalten, die ähnlich zu den nicht modifizierten Gefügen (a) waren. Es deutete sich eine Kern/Mantel-Struktur an, wobei diese sehr schwach ausgeprägt war. Sowohl durch Erhöhung der Sintertemperatur (Spalte b) als auch bei Steigerung der Additiv-Konzentration auf 2 Gew.-% (c) und 3 Gew.-% (d) zeigte sich eine Vergröberung der Kornstrukturen. Die Fasergefüge enthielten als Hauptbestandteile verschlankte Teilchenketten, die das Anfangs- bzw. das Zwischenstadium des Sinterns kennzeichneten. Während sich bei einer Konzentration von 1 Gew.-% LiF bei Erhöhung der Sintertemperatur (Spalte b) noch eine Kern/Mantel-Struktur ausbildete, die zumindest im Mantel auf ein fortgeschrittenes Sinterstadium hinwies, zeigten die Fasergefüge bei höheren LiF-Gehalten (Spalte c und d) keine Ausbildung einer Kern/Mantel-Struktur. Hingegen war die Kornstruktur über den gesamten Faserquerschnitt von verschlankten Teilchenketten und makroporösen Strukturen mit Porengrößen zwischen 50 und 150 nm geprägt. Die Korngrößen nahmen sowohl mit steigender Sintertemperatur als auch mit erhöhter Konzentration des Additivs zu, wobei das Kornwachstum bei 1 Gew.-% LiF (Spalte b) am stärksten war. Die durchschnittliche Korngröße wuchs dabei von 20 auf 200 nm. Die Mobilität der gebildeten YAG-Körner hinsichtlich der Verdichtung der Fasergefüge war bei sämtlichen Systemen unzureichend.

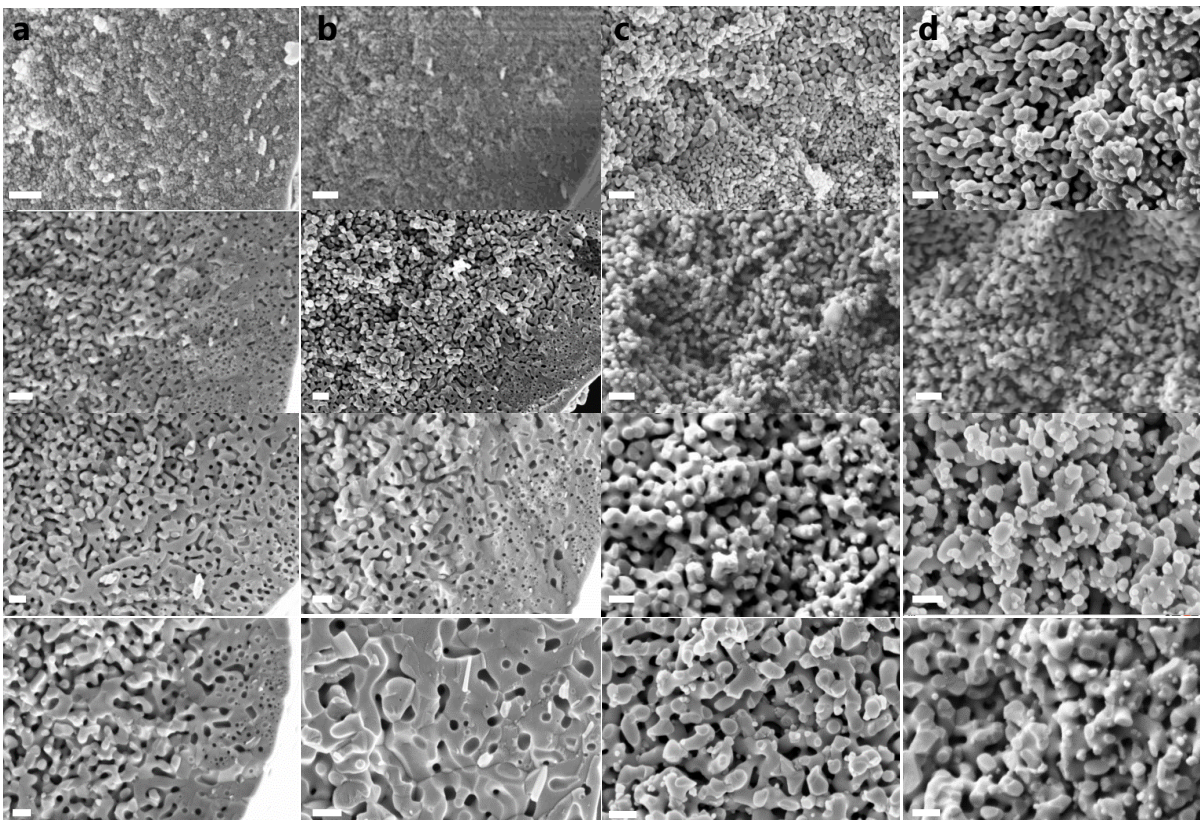

Abbildung 5.4.32: Vergrößerte Ausschnitte von Bruchflächen unterschiedlich modifizierter YAG-Keramikfasern im Vergleich mit nicht modifizierten YAG-Keramikfasern (a) bei thermischer Umsetzung mit zunehmender Sintertemperatur T_2 über P1, P4, P38 und P39 (von oben nach unten): (b) 1 Gew.-% LiF, (c) 2 Gew.-% LiF, (d) 3 Gew.-% LiF [Maßstab = 200 nm].

Anhand von EDX-Analysen konnte bei den modifizierten YAG-Keramikfasern bei hinreichend großen Faserdurchmessern eine Entmischung der Phasen bei gleichzeitigem Auftreten einer Kern/Mantel-Struktur nachgewiesen werden. Dabei erfolgte analog zu den nicht modifizierten Systemen eine Anreicherung von Yttrium am äußeren Rand der Fasern. Bei sämtlichen Keramikfasern, die mit 3 Gew.-% LiF modifiziert waren, wurde diese Phasenseparation unabhängig vom Faserdurchmesser beobachtet.

Zur Strukturbildung der mit LiF modifiziierten YAG-Keramikfasern lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Erhöhung der Sinteradditiv-Konzentration zu einer Verlangsamung des Sinterprozesses führte. Durch die Zurückhaltung der Pyrolysegase CO_2 und HCl im System wurden vermehrt Poren erzeugt. Die Mobilität der YAG-Körner konnte durch das Sinteradditiv nicht verbessert werden. Es konnte

keine Optimierung der Mikrostruktur hinsichtlich der Kornstruktur und der Porosität erzielt werden. Die Fasergefüge wurden stattdessen noch verschlechtert und waren geprägt von intergranularen Poren. Damit gingen auch unzureichende mechanische Eigenschaften der erhaltenen Keramikfasern einher.

5.4.3.2 SiO_2 als Sinteradditiv

Im Folgenden werden die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen und der Emissionsgasanalyse der mit SiO_2 modifizierten Grünfasern vorgestellt. In Abbildung 5.4.33 ist die thermogravimetrische Analytik der mit unterschiedlichen Konzentrationen von SiO_2 modifizierten Grünfasern im Vergleich mit Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA gezeigt. Bei allen Systemen erfolgte der Gesamtmasseverlust in sieben Stufen. Im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C konnten keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf der thermogravimetrischen Kurven beobachtet werden.

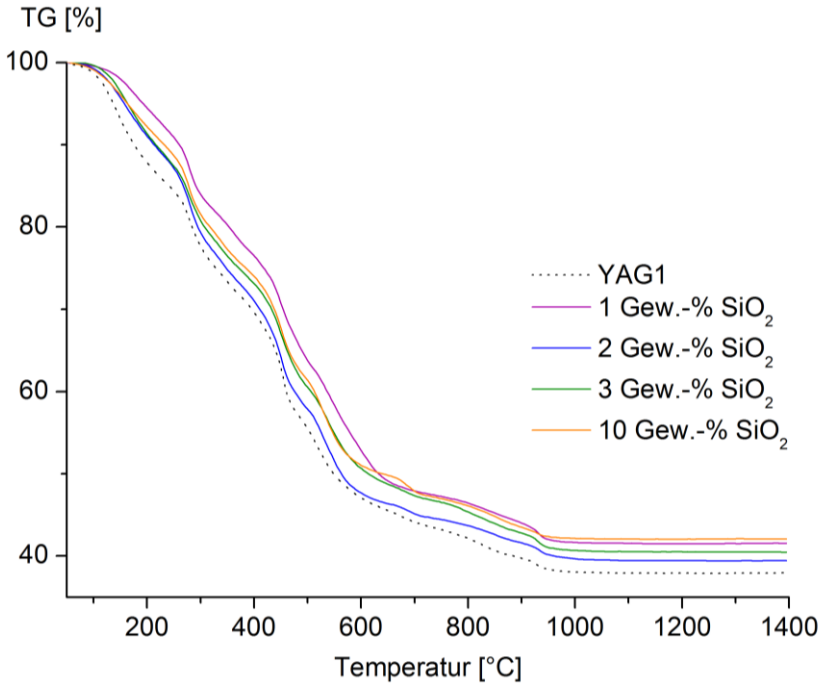

Abbildung 5.4.33: TG-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit der TG-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

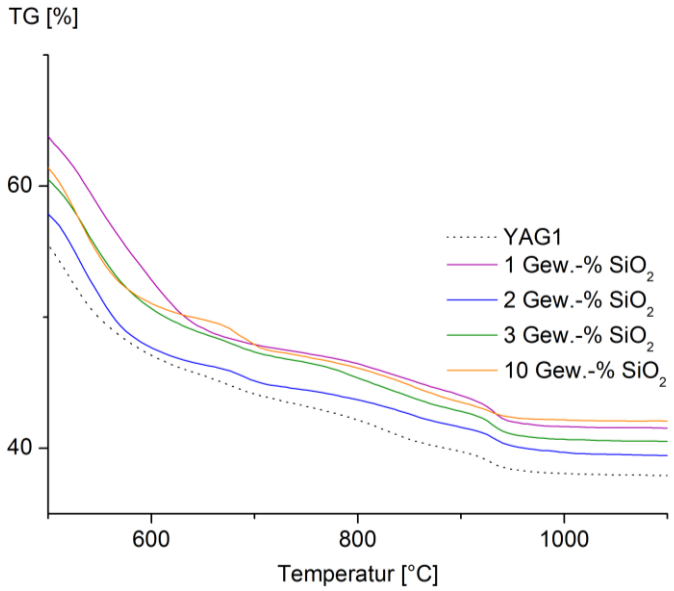

Abbildung 5.4.34: Vergrößerter Ausschnitt der TG-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit der TG-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Die minimalen Differenzen der Masseverlustraten im unteren Temperaturbereich bis 300 °C resultierten aus geringfügig unterschiedlichen Restfeuchtegehalten der Spinnsysteme. Ab einer Temperatur von 600 °C variierten die thermogravimetrischen Kurven geringfügig. Abbildung 5.4.34 zeigt zur besseren Übersichtlichkeit einen vergrößerten Ausschnitt der TG-Kurven im Temperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C. Die TG-Kurve der Grünfasern mit 1 Gew.-% SiO_2 zeigte den gleichen Verlauf wie die der nicht modifizierten Systeme. Mit zunehmender Konzentration des Sinteradditivs nahm die Steigung der Masseverluststufe bei ca. 680 °C analog zu den mit LiF modifizierten Grünfasern zu. Die Masseverluststufe bei ca. 925 °C flachte hingegen bei Grünfasern, die 10 Gew.-% SiO_2 enthielten, stark ab, und unterschied sich damit in dem Bereich von nicht modifizierten Systemen, aber auch von Grünfasern mit geringerem SiO_2-Gehalt. Der Gesamtmasseverlust war bei sämtlichen modifizierten Systemen erst bei ca. 1000 °C abgeschlossen. Das Sinteradditiv SiO_2 bewirkte also keine Verschiebung der Masseverluststufen zu niedrigeren Temperaturen. Als keramische Ausbeuten wurden Werte zwischen 39±3 und 42±3 Gew.-% erreicht. Dies ließ sich auf einen unterschiedlichen Grad an

Restfeuchtigkeit innerhalb der Grünfasern zurückführen. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Analytik der unterschiedlich mit SiO_2 modifizierten Grünfasern sind in Abbildung 5.4.35 im Vergleich mit dem nicht modifizierten System dargestellt.

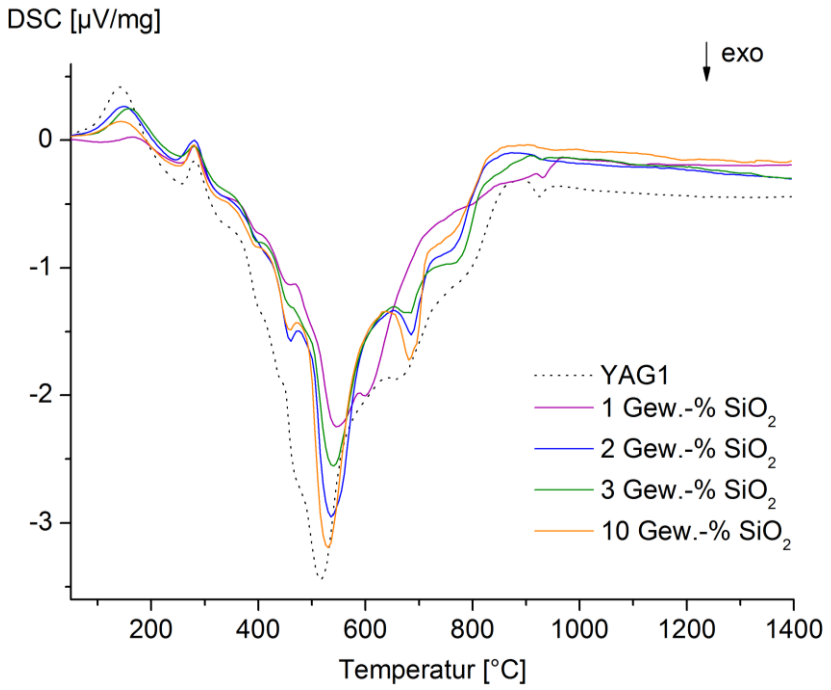

Abbildung 5.4.35: DSC-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit der DSC-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Analog zu den Fasern, bei denen LiF als Sinteradditiv eingesetzt wurde, zeigte sich im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C das gleiche thermische Verhalten wie bei den Grünfasern des Standardsystems. Die beiden endothermen Signale bei etwa 140 und 280 °C waren auf den Verlust von lose gebundenem Wasser und das Signal bei 280 °C zusätzlich auf das Entweichen von HCl und leicht flüchtigen organischen Bestandteilen zurückzuführen. Intensitätsunterschiede der Signale konnten wiederum einem unterschiedlichen Grad an Restfeuchte zugeordnet werden. Ebenfalls analog zu den mit LiF modifizierten Grünfasern zeigten die Grünfasern bei Verwendung von SiO_2 als Sinteradditiv ab einer Temperatur von 370 °C ein differierendes thermisches Verhalten im Vergleich zu Grünfasern des Standardsystems. Die ineinander greifenden Pyrolysevorgänge zwischen 370 und 650 °C waren bei allen modifizierten

Systemen besser aufgelöst. Bei einer Temperatur von ca. 395 °C deutete sich ein zusätzliches exothermes Signal an. Bei ca. 462 °C konnte der per Massenspektrometrie nachgewiesene Verlust von weiterem Wasser, HCl und ersten Pyrolyseprodukten von Malonsäure und PVP nun in einem exothermen Signal nachgewiesen werden. Die stark exotherme Pyrolyse des Polymers, der im nicht modifizierten System eine Temperatur von 517 °C zugeordnet wurde, wurde mit abnehmender Konzentration an SiO_2 zu höheren Temperaturen verschoben und fand schließlich bei einer Sinteradditiv-Konzentration von 1 Gew.-% SiO_2 bei 550 °C statt. Für die Konzentration von 1 Gew.-% SiO_2 konnte noch ein zusätzliches exothermes Signal bei 600 °C beobachtet werden, das allerdings für keines der anderen Systeme aufgelöst war. Im Temperaturbereich zwischen 650 und 1000 °C konnte zumindest teilweise eine erhöhte Auflösung der exothermen Signale beobachtet werden. Bezüglich der Signal-Positionen ergaben sich kaum Unterschiede von maximal 10 °C. Die DSC-Kurven sind im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C zur detaillierten Betrachtung in Abbildung 5.4.36 gezeigt. Mit zunehmender Konzentration des Sinteradditivs zeigte sich für die beiden exothermen Signale zwischen 650 und 810 °C eine verbesserte Auflösung. Die Bildung von Y_2O_3, gekennzeichnet durch ein exothermes Signal im nicht modifizierten System bei ca. 675 °C, konnte bei Zugabe des Sinteradditivs ab einer Konzentration von 2 Gew.-% als exothermes Signal bei 685 °C nachgewiesen werden. Eine Verschiebung der Signal-Position konnte bei variierendem Additiv-Gehalt nicht beobachtet werden. Das exotherme Ereignis, das der YAM-Bildung zugeordnet wurde, resultierte auch bei erhöhter SiO_2-Konzentration nicht als scharfes Signal, sondern nur als exothermer Bereich mit leicht variierenden Temperaturen zwischen 745 und 805 °C. Das exotherme Signal, das der YAG-Bildung entsprach, wurde mit zunehmender Konzentration von SiO_2 immer schwächer und verschob sich leicht um 5 °C zu einer höheren Temperatur (930 °C). Ab einem SiO_2-Gehalt von 3 Gew.-% war das Signal nicht mehr zu erkennen. Trotzdem konnte mittels pulverdiffraktometrischer

Messungen das Vorliegen der YAG-Phase aufgezeigt werden. Die Temperaturen der Signalmaxima sind in Tabelle 5.4.6 vergleichend zusammengefasst.

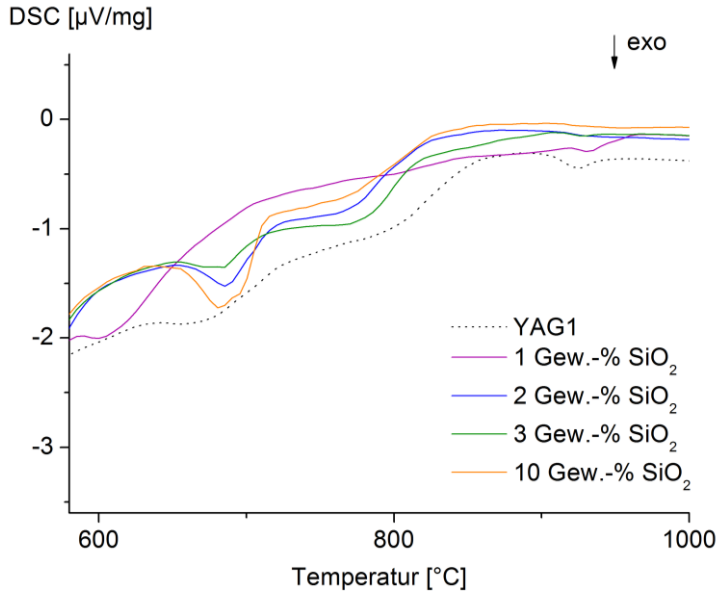

Abbildung 5.4.36: Vergrößerter Ausschnitt der DSC-Kurven von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit der DSC-Kurve von nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Tabelle 5.4.6: Vergleichende Darstellung der Maxima der thermischen Prozesse im System YAG1 und in den mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 modifizierten Systemen im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C.
[+] Die exothermen Vorgänge sind zur vereinfachten Darstellung als Bildung der einzelnen Phasen deklariert, wobei neben der Phasenbildung noch die Freisetzung von CO_2 und/oder HCl stattfindet.
* Die Temperatur wurde aus den Maxima der detektierten Massen in dem Bereich bestimmt.
[#] Es wurde ein Temperaturbereich angegeben, da die Temperatur auf Grund an dieser Stelle nicht detektierter Massen nicht aus den Peakmaxima bestimmt werden konnte.

System	Bildung von Y_2O_3[+]	Bildung von YAM[+]	Bildung von YAG[+]
YAG1	675 °C*	828 °C*	925 °C
YAG1/1SiO_2	-	-	930 °C
YAG1/2SiO_2	685 °C	750-790 °C[#]	930 °C
YAG1/3SiO_2	685 °C	780 °C*	-
YAG1/10SiO_2	680 °C	745-800 °C[#]	-

Im Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °C erfolgte die Abspaltung von Wasser aus allen mit SiO_2 modifizierten Systemen äquivalent zu den nicht modifizierten und den mit LiF modifizierten Grünfasern in drei Stufen zwischen 140 und 460 °C. Da die Temperaturen der Phasenbildung bei der Verwendung von SiO_2 als Sinteradditiv nicht verschoben wurden, zeigte sich in den meisten Fällen auch kein besonderer Einfluss auf die an die Phasenbildung gekoppelte Freisetzung der Pyrolyseprodukte. Dies ist für unterschiedliche Sinteradditiv-Konzentrationen exemplarisch an den detektierten Massen m/z = 44 ($CO_2^{\cdot+}$) in Abbildung 5.4.37 und m/z = 35 ($Cl^{\cdot+}$) in Abbildung 5.4.38 dargestellt.

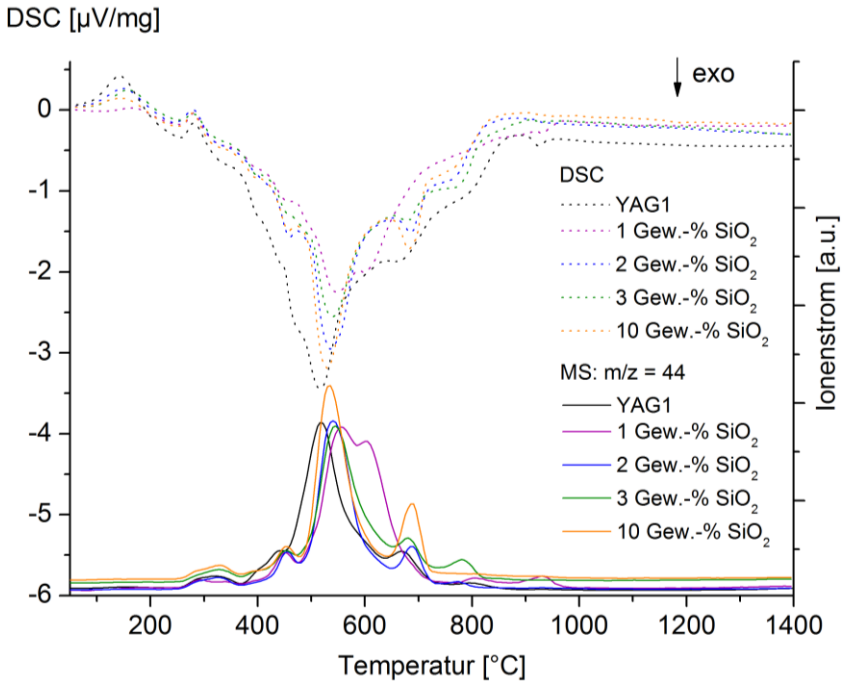

Abbildung 5.4.37: DSC-Kurven und zugehörige Ionenströme von m/z = 44 ($CO_2^{\cdot+}$) von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Analog zur Zersetzung des Polymers und auch nach Abschluss der PVP-Pyrolyse wurde CO_2 bei allen modifizierten Fasern bei Temperaturen von 300 bis zu 930 °C detektiert. Bei allen Konzentrationen von SiO_2 innerhalb der Fasern wurden bis zu einer Temperatur von 600 °C keine signifikanten Unterschiede bei der Freisetzung von CO_2 beobachtet. Bei einem Sinteradditiv-Gehalt von 1 Gew.-% wurden zusätzlich

bei 600 °C und noch während der Phasenbildung von YAM bei 800 °C und von YAG bei 930 °C verschiedene Mengen CO_2 frei. Bei höheren Konzentrationen von SiO_2 wurde kein CO_2 bis zur YAG-Bildung in den Systemen zurückgehalten. Der Hauptteil des Pyrolysegases wurde stets während der Hauptzersetzung des Polymers PVP bei 520 bis 550 °C freigesetzt. Durch Erhöhung der Konzentration auf 10 Gew.-% SiO_2 wurde eine Freisetzung von CO_2 oberhalb von 740 °C vermieden. Das verfrühte Entweichen von CO_2 wirkte sich positiv auf die Entwicklung der Mikrostruktur aus.

Im Hinblick auf die Freisetzung von HCl hatte die Zugabe des Sinteradditivs SiO_2 keine großen Auswirkungen (siehe Abbildung 5.4.38). Im Gegensatz zu LiF enthaltenden Grünfasern wurde bei den mit SiO_2 modifizierten Grünfasern kein HCl in den Systemen zurückgehalten. Auch mit zunehmender Konzentration an SiO_2 wurde der Hauptverlust an HCl im Bereich der Polymer-Pyrolyse zwischen 460 und 550 °C verzeichnet. Während die Freisetzung von HCl bei nicht modifizierten Grünfasern in einem vergleichsweise scharfen Signal bei 460 °C mit einer zusätzlichen Schulter bei 510 °C im Ionenstrom detektiert wurde, verbreiterte sich das Signal bei der Zugabe von SiO_2. Lediglich der Ionenstrom der Grünfasern, die mit 1 Gew.-% SiO_2 versetzt waren, unterschied sich ebenso wie die DSC-Kurve von den anderen Systemen. In diesem Fall wurde auch bei der YAG-Bildung noch vergleichsweise viel HCl frei. Für m/z = 36 ($HCl^{\cdot+}$) waren die Ionenströme äquivalent, sodass auf die Darstellung verzichtet wurde.

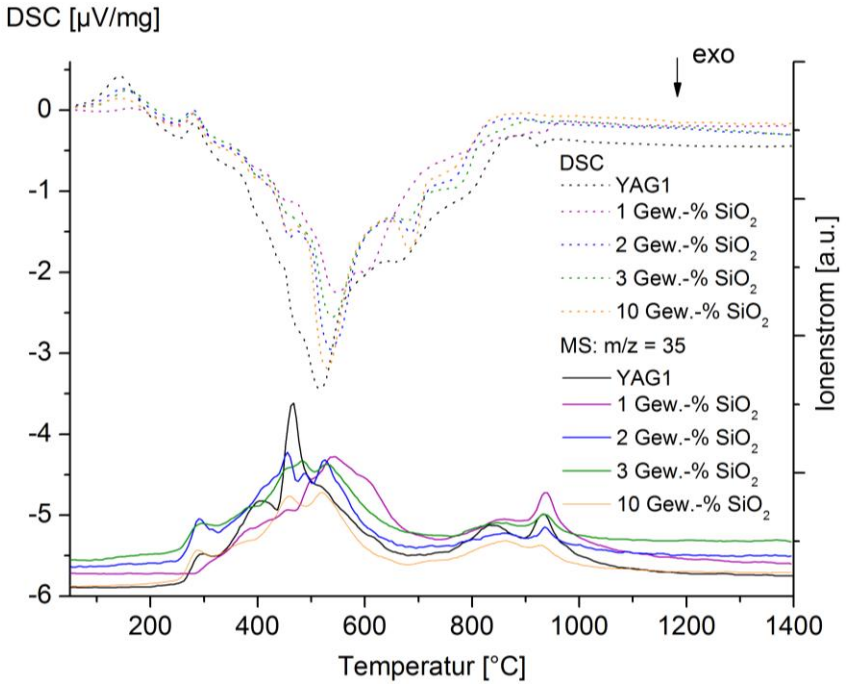

Abbildung 5.4.38: DSC-Kurven und zugehörige Ionenströme von *m/z* = 35 ($Cl^{\cdot+}$) von Grünfasern mit unterschiedlichen Konzentrationen an SiO_2 als Sinteradditiv im Vergleich mit nicht modifizierten Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA.

Aus den thermoanalytischen Untersuchungen folgte, dass SiO_2 als Sinteradditiv in verschiedenen Konzentrationen einen geringen Einfluss auf den Masseverlust hatte. Das Sinteradditiv SiO_2 wirkte sich auf das thermische Verhalten der YAG-Grünfasern während des Brennprozesses dahingehend aus, dass mit zunehmender Konzentration die YAG-Bildung nicht mehr in einem exothermen Peak sichtbar war. Während dies hinsichtlich des Entweichens von HCl keinen Effekt hatte, ging damit eine verfrühte Freisetzung von CO_2 einher, die eine Verbesserung der Mikrostruktur bewirkte. Das Vorliegen der YAG-Phase wurde durch pulverdiffraktometrische Messungen bestätigt. In Abbildung 5.4.39 ist das Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1200 °C gebrannten YAG-Keramikfasern, die mit 10 Gew.-% SiO_2 modifiziert waren, gezeigt. Als Hauptkomponente lag YAG vor, während YAM und Y_2O_3 als Nebenphasen nachgewiesen wurden. Diese Phasenzusammensetzung war äquivalent zu den mit LiF modifzierten Fasern und den Fasern des Standardsystems YAG1/PVP/H_2O/0,15MA und war charakteristisch für sämtliche Konzentrationen des Sinteradditivs SiO_2. Es wurden keine Beugungsreflexe von kristallinem SiO_2 gefunden.

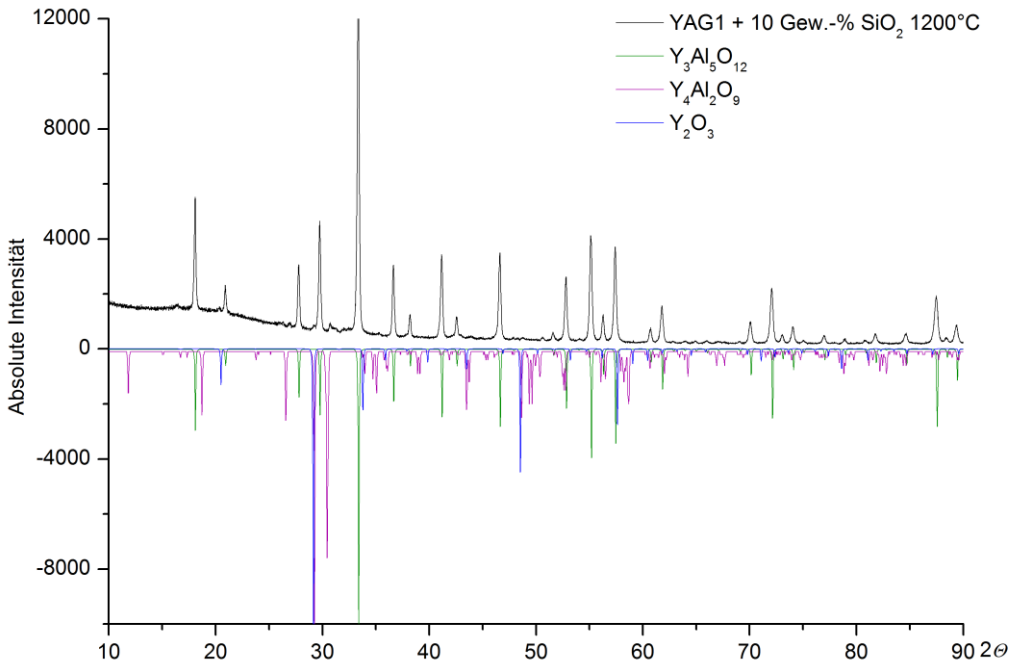

Abbildung 5.4.39: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1200 °C gebrannten mit 10 Gew.-% SiO_2 modifizierten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von YAG, YAM und Y_2O_3[48, 50, 126].

Die Entwicklung der Mikrostruktur wurde bei den SiO_2 enthaltenden Fasern ebenfalls bei unterschiedlichen Sintertemperaturen zwischen 1000 und 1350 °C untersucht. Äquivalent zu den zuvor untersuchten Systemen wiesen die Faseroberflächen glatte und dichte Strukturen auf. Die Körner im Faserquerschnitt passten sich dabei an die Krümmung der Faser an. Die Zugabe von 1 Gew.-% SiO_2 wirkte sich nicht auf die Kornstruktur an der Faseroberfläche aus. Die Korngrößen lagen nach thermischer Umsetzung bei 1000 °C wie bei nicht modifizierten Grünfasern bei 20 bis 60 nm. Verstärktes Kornwachstum trat an der Faseroberfläche erst ab einer Temperatur von 1300 °C auf und erfolgte ähnlich für alle Konzentration des Sinteradditivs. Bei einer Temperatur von 1350 °C wurden Korngrößen zwischen 100 und 700 nm erhalten. Die kleineren Körner von 100 nm waren entweder von mehreren größeren Körnern umrahmt oder in einzelne größere Körner eingeschlossen. Die Ermittlung der Zusammensetzung der kleinen Körner mittels EDX-Punktanalysen war auf Grund der Auflösungsgrenze nicht möglich. Die Veränderungen in der Mikrostruktur der Faserbruchflächen der mit unterschiedlichen Konzentrationen des Sinteradditivs SiO_2

modifizierten Fasern sind in Abbildung 5.4.40 gezeigt. Zum Vergleich sind in der ersten Reihe der Abbildung die nicht modifizierten Fasern nach thermischer Umsetzung bei von (a) nach (d) steigender Sintertemperatur dargestellt.

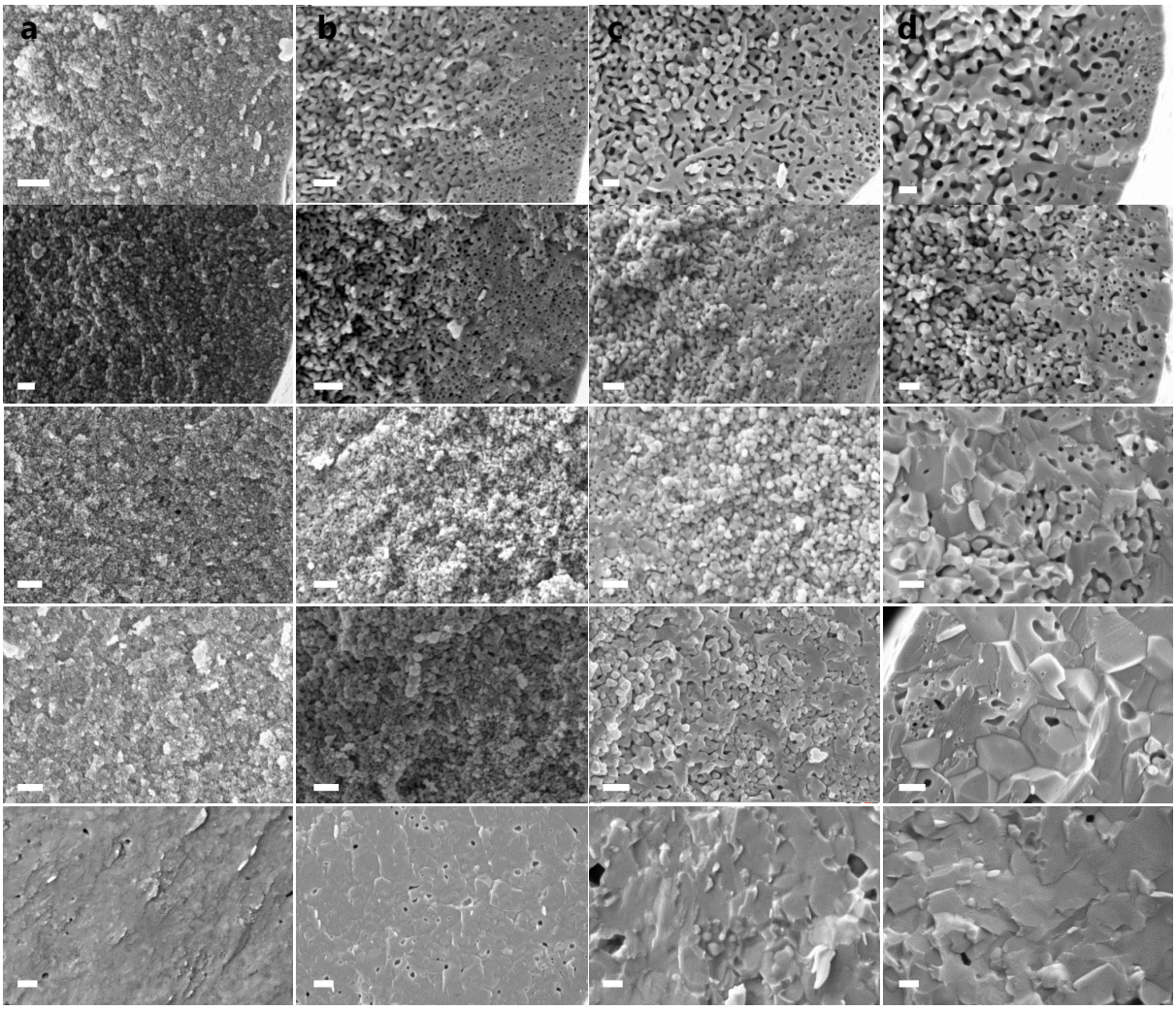

Abbildung 5.4.40: Vergrößerte Ausschnitte von Bruchflächen nicht modifizierter YAG-Keramikfasern im Vergleich mit unterschiedlich mit SiO_2 modifizierten YAG- Keramikfasern (von oben nach unten: nicht modifiziert, 1 Gew.-% SiO_2, 2 Gew.-% SiO_2, 3 Gew.-% SiO_2, 10 Gew.-% SiO_2) bei thermischer Umsetzung mit zunehmender Sintertemperatur T_2 über P1 (a), P4 (b), P38 (c) und P39 (d) [Maßstab = 200 nm].

Bei Endtemperaturen von 1000 °C (a) und 1200 °C (b) waren die Unterschiede in der Mikrostruktur bei zunehmender Konzentration von SiO_2 (von oben nach unten) eher gering. Die Fasergefüge zeichneten sich durch sehr feinkristalline Strukturen mit Korngrößen zwischen 20 und 60 nm aus und unterschieden sich damit kaum von den

nicht modifizierten Systemen. Auf Grund der sehr feinkörnigen Mikrostruktur waren Poren sehr schwer zu erkennen. Ein SiO_2-Gehalt von 1 Gew.-% wirkte sich insgesamt nur wenig auf die Entwicklung der Mikrostruktur aus (zweite Reihe). Die Gefüge enthielten hauptsächlich verschlankte Teilchenketten im Inneren der Fasern, die dem Anfangs- bzw. Zwischenstadium des Sinterns zugeordnet werden konnten. Der relativ schmale Mantel der Fasern zeigte verdichtete Bereiche neben Bereichen erhöhter Porosität. Kompakte Fasern konnten bei dieser Konzentration nicht erhalten werden. Bei einer Konzentration von 10 Gew.-% SiO_2 war der Faserquerschnitt bereits bei einer Endtemperatur von 1000 °C von einer sehr dichten Mikrostruktur geprägt. Die Körner waren kaum voneinander zu differenzieren und es waren lediglich wenige isolierte Poren mit Größen zwischen 20 und 40 nm vorhanden. Bei Erhöhung der Sintertemperatur auf 1300 °C erfolgte Kornwachstum. Durch Korngrenzenmigration und Porenmigration wuchsen mehrere kleine Poren zu sehr wenigen Makroporen mit Größen von 200 nm zusammen. Die Korngrößen lagen bei 100 bis 400 nm. Bei einer Sintertemperatur von 1350 °C (d) trat mit zunehmender Sinteradditiv-Konzentration Kornwachstum bei gleichzeitiger Verdichtung der Fasergefüge auf. So konnte das Endstadium des Sinterns bei SiO_2-Konzentrationen von ≥ 2 Gew.-% erreicht werden. Bei einer Konzentration von 10 Gew.-% SiO_2 wurde das Endstadium bereits bei einer Sintertemperatur von 1200 °C erreicht. Insgesamt wurde der Sinterprozess bei zunehmender Konzentration des Sinteradditivs beschleunigt. Daraus resultierten auch Veränderungen in der Kern/Mantel-Struktur der Fasern. Bei geringeren Additiv-Gehalten zeigten die Fasern eine Kern/Mantel-Struktur mit einem deutlich ausgeprägten Kern, in dem vorrangig verschlankte Teilchenketten vorlagen. Bei steigender SiO_2-Konzentration und auch erhöhter Sintertemperatur wurde eine zunehmende Verdichtung der Fasergefüge herbeigeführt, sodass der Anteil des dichteren Mantels zunahm. Bei einer Konzentration von 10 Gew.-% SiO_2 lag schließlich auch bei einer Endtemperatur von 1000 °C schon keine Kern/Mantel-Struktur mehr vor. Die EDX-Analysen ergaben auf Grund der Vermischung auf molekularer Ebene für sämtliche modifizierten Fasern eine gleichmäßige Verteilung

von Silicium über den gesamten Faserquerschnitt ohne die Bildung von Agglomeraten. Die Silicium-Verteilung ist in Abbildung 5.4.41 beispielhaft für YAG-Keramikfasern, die 2 Gew.-% SiO_2 enthielten, gezeigt. Fasern mit Kern/Mantel-Struktur zeigten analog zu den nicht modifizierten YAG-Keramikfasern in der EDX-Analytik stets eine Phasenseparation, da sich Yttrium am äußeren Faserrand anreicherte (siehe Abbildung 5.4.17).

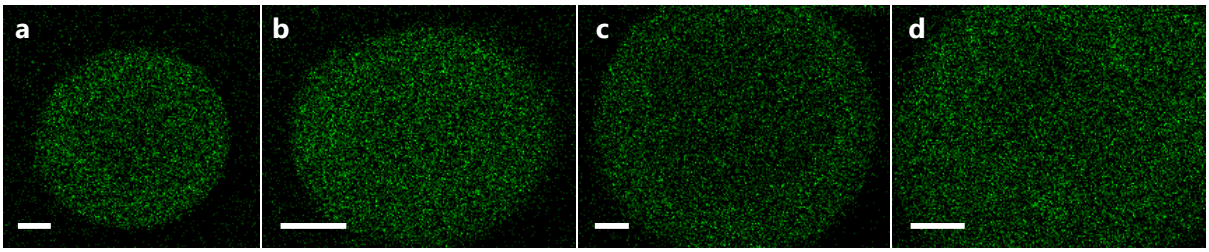

Abbildung 5.4.41: EDX-Mappings am Faserbruch nach thermischer Umsetzung bei (a) 1000 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C und (d) 1350 °C. Dargestellt ist jeweils die Verteilung von Silicium (grün) [Maßstab = 2 µm].

Insgesamt wirkte sich die Zugabe des Sinteradditivs SiO_2 positiv auf die Strukturbildung innerhalb der YAG-Keramikfasern aus. Die Erhöhung der Sinteradditiv-Konzentration führte zu einer Beschleunigung des Sinterprozesses bei gleichbleibenden Brennparametern. Da der SiO_2-Gehalt keinen negativen Einfluss auf die Freisetzung der Pyrolyseprodukte hatte, aber die Mobilität der YAG-Körner erhöhte, konnten die Mikrostrukturen der YAG-Keramikfasern optimiert und die Verdichtung der YAG-Keramikfasern erheblich verbessert werden. Durch verbesserte Diffusionsprozesse und Kornwachstum wurden bei einer Sinteradditiv-Konzentration von 10 Gew.-% SiO_2 kompakte Fasergefüge erhalten. Wenige isolierte Poren konnten im Brennprozess nicht eliminiert werden. Die Faserdurchmesser schwankten bei der Herstellung im Labormaßstab, wodurch auch die mechanischen Festigkeiten nicht optimal waren. Daher ist für die Herstellung von YAG-Keramikfasern mit optimalen Eigenschaften eine weitere Anpassung der Verfahrensparameter vorzunehmen.

Literaturquellen

[13] A. R. Bunsell, M. H. Berger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2249.

[48] M. S. Lehmann, A. N. Christensen, H. Fjellvag, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 123.

[50] F. Euler, J. A. Bruce, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 971.

[53] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, C.-T. Tsai, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2681.

[67] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, (Ed.: R. Telle), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.

[73] B. H. King, Y. Liu, S. Baskaran, R. M. Laine, J. W. Halloran, *Part. Sci. Technol.* **1992**, *10*, 121.

[76] Y. Liu, Z.-F. Zhang, J. W. Halloran, R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 629.

[79] R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1747.

[85] C. Bauder, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2011**.

[87] D. M. Wilson, *New High Temperature Oxide Fibers*, http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/New_High_Temp_Oxide_Fibers.pdf, **2000**.

[89] C. Li, Y. Zhang, H. Gong, J. Zhang, L. Nie, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 31.

[91] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, E. C. Dickey, K. T. Mueller, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 1380.

[92] S. Bhattacharyya, T. K. Mukhopadhyay, K. Dana, S. Ghatak, *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3463.

[113] Y. Sang, H. Liu, Y. Lv, J. Wang, T. Chen, D. Liu, X. Zhang, H. Qin, X. Wang, R. I. Boughton, *J. Alloy. Compd.* **2010**, *490*, 459.

[114] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M. P. Dariel, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5513.

[124] X. Xu, X. Sun, H. Liu, J.-G. Li, X. Li, D. Huo, S. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 3821.

[125] J. Li, W. Liu, B. Jiang, J. Zhou, W. Zhang, L. Wang, Y. Shen, Y. Pan, J. Guo, *J. Alloy. Compd.* **2012**, *515*, 49.

[126] M. Bonnet, A. Delapalme, *Acta Crystallogr.* **1975**, *A31*, 264.

[127] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S. Iwai, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 228.

[128] S. I. Bae, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1065.

[129] H. K. Bowen, S. Sumita, *Ceram. Trans.* **1987**, *1*, 840.

[130] J. H. Kim, S. Lee, K. S. Lee, D. K. Kim, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 7023.

[131] I. MacLaren, R. M. Cannon, M. A. Gülgün, R. Voytovych, N. Popescu-Pogrion, C. Scheu, U. Täffner, M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 650.

[132] J. Vrolijk, *Ceram. Trans.* **1994**, *51*, 573.

[133] H. Yang, X. Qin, J. Zhang, S. Wang, J. Ma, L. Wang, Q. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **2011**, *509*, 5274.

[134] H. Yang, X. Qin, J. Zhang, J. Ma, D. Tang, S. Wang, Q. Zhang, *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 940.

[135] S. Kochawattana, A. Stevenson, S.-H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, G. L. Messing, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 1527.

6 Zusammenfassung

Eine Vielzahl oxidischer Keramikfasern wurde in den letzten Jahrzehnten für technische Anwendungen in keramischen Faserverbundwerkstoffen im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie der Energietechnik entwickelt und optimiert. Trotz hoher Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit sowie hoher mechanischer Belastbarkeit ist deren Einsatzbereich auf Temperaturen bis maximal 1150 °C limitiert. Kriechneigung unter mechanischer Belastung und Versprödung durch Kornwachstum sind die Hauptgründe für den Bedarf an oxidischen Keramikfasern mit optimierten oder neuartigen Strukturen. Darüber hinaus ist die Entwicklung und Optimierung von Hochleistungsmaterialien mit stetig wachsenden Anforderungen bezüglich der chemischen und mechanischen Stabilität in Langzeithochtemperaturanwendungen, insbesondere in oxidierender Atmosphäre, verbunden. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Herstellung oxidischer Keramikfasern mit der Zielzusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}$ durchgeführt. Dieses System ist wegen der chemischen Zusammensetzung und seiner Eigenschaften wie der hohen Kriechbeständigkeit und der chemischen Stabilität in oxidierender Atmosphäre besonders zum Einsatz in keramischen Faserverbundwerkstoffen geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spinnsysteme entwickelt, die sich sowohl über manuelle Verfahren im Labormaßstab sowie über ein Trockenspinnverfahren im großtechnischen Maßstab zu sogenannten „Grünfasern“ verarbeiten ließen. Die Spinnsysteme enthielten neben den keramikbildenden Präkursoren noch ein polymeres Spinnadditiv, um ein gutes Fadenziehvermögen zu erhalten, sowie ein Stabilisierungsreagenz. Die keramikbildenden Präkursoren wurden gemäß der Stöchiometrie der Zielkeramik YAG kombiniert. Durch manuelle Verfahren konnten aus verschiedenen Spinnsystemen Grünfasern hergestellt werden, wobei die Stabilitäten teilweise stark eingeschränkt waren. Die Verwendung von basischem Aluminiumchlorid (Locron L®), Yttriumchlorid-Hexahydrat und Poly(vinylpyrrolidon)

resultierte bei Zugabe des Komplexbildners Malonsäure in stabilen Spinnsystemen auf wässriger Basis. Dabei genügten bereits substöchiometrische Mengen zur Stabilisierung der Spinnsysteme gegenüber Vernetzung. Bei Verzicht auf das Stabilisierungsreagenz neigten die Spinnsysteme zur Gelbildung. Mit Poly(vinylpyrrolidon) als Spinnadditiv wurden die besten Ergebnisse bezüglich des Fadenziehvermögens erzielt. Die Fließeigenschaften der Spinnsysteme und ihre Stabilitäten wurden in rheologischen Messungen untersucht und die für in einem Verfahren zur Faserherstellung notwendigen Verarbeitungsparameter entsprechend angepasst. Die Optimierung hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften und Stabilitäten ermöglichte eine Verarbeitung der Spinnsysteme zu Grünfasern über einen Trockenspinnprozess im Kilogramm-Maßstab. Die Extrusion erfolgte über eine 90-Loch-Düse mit Lochdurchmessern von 100 µm. Die Spinnsysteme zeigten dabei eine große Toleranz im Hinblick auf die Viskosität. Es ließen sich bei Verarbeitungstemperaturen zwischen 20 und 25 °C Spinnsysteme mit Viskositäten von 250 Pa·s ebenso verarbeiten wie Spinnsysteme mit bis zu 900 Pa·s, sofern die Verarbeitungsparameter im Spinnprozess dementsprechend angepasst wurden. Die Spinnsysteme waren im eingeengten Zustand unter Erhalt ihrer viskoelastischen Fließeigenschaften bis zu einer Woche stabil, was als Verarbeitungsfenster völlig ausreichend war.

Die in Fadenziehversuchen und im großtechnischen Maßstab aus den Spinnsystemen hergestellten Grünfasern wurden über entsprechende Temperaturbehandlung zu YAG-Keramikfasern umgesetzt. Das thermische Verhalten der Fasern sowie die Masseänderungen wurden in thermoanalytischen Messungen verfolgt und die entstehenden Pyrolyseprodukte per Emissionsgasanalyse im Massenspektrometer untersucht. Die Phasenzusammensetzungen während der thermischen Umsetzung ließen sich mittels Pulverdiffraktometrie charakterisieren. Die intermediären und finalen Strukturen der Fasern sowie deren Zusammensetzungen wurden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Energiedispersiver Röntgen-

spektroskopie analysiert. Die Umsetzung der keramikbildenden Präkursoren $Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2{,}5\ H_2O$ und $YCl_3{\cdot}6\ H_2O$ erfolgte über mehrere anorganische Festkörperreaktionen. Die beiden intermediär auftretenden kristallinen Phasen waren Y_2O_3 und YAM. Die YAG-Phase bildete sich ab einer Temperatur von 875 °C aus. Bei einer Temperatur von 1600 °C konnte schließlich vollständige Phasenreinheit nachgewiesen werden. Die Korngrößen der YAG-Keramikfasern lagen auf Grund der bekanntermaßen geringen Kornwachstumsgeschwindigkeit von YAG im Bereich zwischen 80 und 400 nm. Trotz der zunächst sehr feinkristallinen Gefüge wiesen die erhaltenen YAG-Keramikfasern durch das langsame Voranschreiten des Sinterprozesses Kern/Mantel-Strukturen auf. In diesen Strukturen zeigte sich, dass unterschiedliche Sinterstadien erzielt wurden. Während die Gefüge im Mantel bereits relativ dicht waren, zeichnete sich die Mikrostruktur im Kern stets durch ein offenporiges Gefüge aus. Die Verdichtung konnte auf Grund des drucklosen Sinterprozesses und der mangelnden Mobilität des Systems nicht erzielt werden. Bei höheren Sintertemperaturen wurden schließlich makroporöse Gefüge erhalten, sodass die Festigkeiten der Fasern unzureichend waren. Die Variation der Prozessparameter zeigte keinen Einfluss auf die Strukturbildung während der thermischen Umsetzung und führte zu keiner Verbesserung der Gefüge und der Eigenschaften der YAG-Keramikfasern.

Zur Optimierung der Mikrostruktur und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften der YAG-Keramikfasern wurden die Spinnsysteme modifiziert, indem in geringen Mengen Sinteradditive beigefügt wurden. Als erfolgreich erwies sich die Verwendung von SiO_2. Zu klären bleibt, ob das SiO_2 im Sinne von Flüssigphasensintern oder Additivsintern die Mobilität der YAG-Körner erhöht und damit zur Verdichtung der YAG-Keramikfasern beiträgt. Sämtliche modifizierten Spinnsysteme wurden ebenso wie das Standardspinnsystem hinsichtlich ihres Fließverhaltens und ihrer Stabilitäten charakterisiert. Durch einen Anteil von 10 Gew.-% SiO_2 bezüglich der Zielkeramik konnte die Sintermobilität des Systems so

weit erhöht werden, dass bis auf wenige isolierte Poren dichte Gefüge resultierten. Die Strukturbildung innerhalb der modifizierten YAG-Keramikfasern wurde über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und die Phasenzusammensetzung durch pulverdiffraktometrische Messungen und EDX-Analytik untersucht. Es zeigte sich, dass mit Hilfe des Sinteradditivs SiO_2 der Sinterprozess beschleunigt werden und dadurch bei erhöhter Sintertemperatur kompakte Fasern mit verbesserter Handhabbarkeit erhalten werden konnten. Trotz der verbesserten Mikrostruktur besaßen sämtliche Keramikfasern auf Grund zu optimierender Verfahrensparameter nur befriedigende mechanische Eigenschaften, sodass eine Bestimmung der Zugfestigkeiten auf Grund der noch vorhandenen Sprödigkeit der Fasern nicht möglich war.

Insgesamt stellten die zunächst offene und später geschlossene Porosität sowie die Kern/Mantel-Strukturen die wesentlichen Herausforderungen bei der Herstellung hochkriechfester YAG-Keramikfasern dar. Die Untersuchungen zeigten, dass die langsame Diffusion der Pyrolyseprodukte an die Faseroberfläche und der damit einhergehende Einschluss derselben innerhalb der Fasern hauptsächlich für die Entstehung der Porosität und der Kern/Mantel-Strukturen verantwortlich waren. Während durch Zugabe des Sinteradditivs SiO_2 bereits optimierte Faserstrukturen erhalten werden konnten, bleibt weiterhin zu klären wie hoch der Chlorgehalt innerhalb der Fasern und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern ist. Durch angepasste Verfahrensschritte sowie die Untersuchung weiterer Sinteradditive wie Ti und Mg kann festgestellt werden, ob die Freisetzung der Pyrolyseprodukte erleichtert werden und eine weitere Optimierung der Faserstrukturen herbeigeführt werden kann. Neben der Untersuchung weiterer Sinteradditive ließe sich durch substöchiometrisches Arbeiten mit Yttriumchlorid-Hexahydrat und einer daraus resultierenden Bildung geringer Mengen an Korund der Einfluss auf die Sintermobilität sowie die Verdichtung der Fasergefüge klassifizieren. Des Weiteren kann durch die fortgeführte Verringerung des mittleren

Faserdurchmessers auf 6 – 9 µm geklärt werden, ob sich die Verkürzung der Diffusionswege positiv auf die Verdichtung der Gefüge sowie auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auswirkt.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Herstellung und Charakterisierung von hochtemperaturbeständigen Fasern aus Yttrium-Aluminium-Granat“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

“Synthesis and characterization of high performance yttrium aluminum garnet (YAG) fibers”

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Stephanie Pfeifer

Unterschrift/Signed: S. Pfeifer

Datum/Date: 08.09.2014

Lebenslauf

Name	Stephanie Pfeifer, geb. Zinn
Geburtsdatum	09.02.1986
Geburtsort	Alsfeld

Ausbildung

12/2010 – 04/2014	Promotion bei Prof. Dr. M. R. Buchmeiser am Institut für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF), Denkendorf/ Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart Thema: „Herstellung und Charakterisierung von hochtemperaturbeständigen Fasern aus Yttrium-Aluminium-Granat“
04/2010 – 10/2010	Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. R. Buchmeiser am ITCF in Denkendorf/ Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart Thema: „Untersuchungen zur Herstellung von Yttrium-Aluminium-Granat-Fasern“
10/2005 – 10/2010	Studium der Chemie, Universität Stuttgart, Abschluss als Diplom-Chemikerin
06/2005	Abitur am evangelischen Gymnasium Melanchthon-Schule Steinatal in Willingshausen-Steinatal

Publikationen und Auszeichnungen

Structure Formation in Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Fibers

S. Pfeifer, M. Bischoff, R. Niewa, B. Clauß, M. R. Buchmeiser, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 1321-1328.

A New Carbon Precursor: Synthesis and Carbonization of Triethylammonium-Based Poly(P-Phenylene Vinylene) (PPV)

M. R. Buchmeiser, J. Unold, K. Schneider, E. B. Anderson, F. Hermanutz, E. Frank, A. Müller, **S. Zinn**, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 13154-13163.

Posterbeitrag und Vortrag „Synthesis and Characterization of High Performance Yttrium Aluminum Garnet Fibers“ bei der 6. Aachen-Dresden International Textile Conference 2012.

„Best Poster Award“ bei der 6. Aachen-Dresden International Textile Conference 2012 für den Posterbeitrag „Synthesis and Characterization of High Performance Yttrium Aluminum Garnet Fibers“.