

**Pyrolyse- und Sinterverhalten Sol-Gel-abgeleiteter
Al₂O₃-YAG-Fasern**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Reinhard Krüger
aus
Erlangen

Würzburg 2002

Eingereicht am: 18. Dezember 2002

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. Grathwohl

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Müller

2. Prüfer: Prof. Dr. Kiefer

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: 24. März 2003

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen.....	2
2.1.	Anforderungen an keramische Verstärkungsfasern	2
2.2.	Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Keramikfasern	2
2.2.1.	Sol-Synthese	3
2.2.2.	Spinnprozeß	4
2.2.3.	Pyrolyse	4
2.2.4.	Kristallisation und Sintern	7
2.3.	Eigenschaften oxidkeramischer Fasern.....	10
2.4.	Materialauswahl	15
3.	Zielsetzung.....	17
4.	Experimentelle Durchführung	18
4.1.	Präparative Arbeiten.....	18
4.1.1.	Spinnmassenherstellung	18
4.1.2.	Spinnprozeß	19
4.1.3.	Trocknung und Pyrolyse.....	20
4.1.4.	Sintern.....	20
4.2.	Charakterisierungsmethoden	21
5.	Pyrolyse.....	23
5.1.	Pyrolyse in Luft oder Sauerstoff	23
5.2.	Pyrolyse in Stickstoff und verschiedenen wasserhaltigen Atmosphären.....	27
5.2.1.	Abgabe des Kohlenstoffs aus den Gel-Fasern.....	27
5.2.2.	Koordination der Aluminium-Ionen	32
5.3.	Strukturelle Veränderungen der Fasern	35
5.3.1.	Rasterelektronenmikroskopie	35
5.3.2.	Schwindung	35

5.3.3.	Dichte	37
5.3.4.	Stickstoff-Sorptionsmessungen.....	39
5.3.5.	Abschätzung der Porosität in Wasserdampf pyrolysierter Fasern	43
5.3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	44
5.3.7.	Polarisationsmikroskopie	46
5.3.8.	Röntgendiffraktometrie	46
5.3.9.	Röntgenstreuung (WAXS und SAXS).....	48
5.4.	Zusammenfassung der Pyrolyseuntersuchungen.....	52
6.	Phasenbildung.....	55
6.1.	Kristallisationsreaktionen	55
6.2.	Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Kristallisation	58
6.2.1.	Einfluß der Pyrolysetemperatur in Wasserdampf	58
6.2.2.	Einfluß der Pyrolyseatmosphäre	59
7.	Eigenschaften gesinterter Fasern	61
7.1.	Gefüge gesinterter Fasern in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre.....	61
7.1.1.	Gefüge nach dem Sintern bis 1300 °C	61
7.1.2.	Gefüge nach dem Sintern bis 1700 °C	67
7.2.	Mechanische Fasereigenschaften.....	72
8.	Zusammenfassung.....	75
9.	Summary	78
10.	Literaturverzeichnis.....	80
	Danksagung.....	88
	Lebenslauf	89

1. Einleitung

Keramische Werkstoffe sind für ihre thermische Beständigkeit bekannt und bieten sich daher für Hochtemperaturanwendungen an [Sal99]. Die für einen strukturellen Bauteileinsatz erforderlichen Festigkeiten werden von monolithischen Keramiken durchaus erreicht. Ihr sprödes Bruchverhalten und die hohe Kerbempfindlichkeit haben jedoch zur Folge, daß schon geringe Materialfehler zum Bruch des Bauteils führen können. Eine deutlich höhere Toleranz gegenüber solchen Schädigungen ist die Voraussetzung für den zuverlässigen Einsatz von Werkstoffen in mechanisch belasteten Bauteilen. Sie kann durch das Einbringen keramischer Fasern in eine keramische Matrix erzielt werden. Durch Ausnutzung energiedissipierender Vorgänge und Rißumlenkung beim Bruch solcher keramischen Faserverbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composite, CMC) läßt sich die Bruchzähigkeit, die für monolithische Keramiken typischerweise zwischen $2\text{-}6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ beträgt, auf $10\text{-}20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ steigern [Cha93].

Unter den keramischen Werkstoffen sind oxidische Systeme gegenüber den Nichtoxiden billiger, da ihre Herstellung bei niedrigeren Temperaturen geschieht und keine Schutzgasatmosphäre erfordert. Zusätzlich zu ihrer thermodynamischen Stabilität in oxidierenden Atmosphären weisen Oxide wie Al_2O_3 , ZrO_2 oder $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ytrium-Aluminium-Granat, YAG) auch eine sehr hohe Beständigkeit gegen die für Abgasatmosphären typischen aggressiven Bedingungen wie heißen Wasserdampf und Schlacken auf [Mah97, Tai99, Yue99, Bah00]. Wegen dieser Vorteile wird an der Entwicklung oxidischer Faserverbundwerkstoffe (OCMCs) zur Anwendung in Heißgasfiltern, Abgasstrahlkomponenten von Flugtriebwerken oder in chemischen Anlagen und Öfen gearbeitet [Joh98].

Eine zentrale Rolle für die Entwicklung von OCMCs spielt die Verfügbarkeit leistungsfähiger Fasern, die vor allem in ihren Hochtemperatureigenschaften noch verbessert werden müssen [Joh98, Bun99, Bun00]. Die Fasern werden üblicherweise über das Verspinnen von Sol-Gel-Vorstufen hergestellt und anschließend durch Pyrolyse und Sinterung in keramische Fasern überführt. Die Synthese und Rheologie Al-reicher Sole und das Kristallisationsverhalten aus Solen gewonnener Aluminiumhydroxidoxide wird in der Literatur ausführlich beschrieben [Bri90a, Pie98, Tay99]. Auf die Strukturveränderungen während der Pyrolyse der Vorstufen zu anorganischem Material und deren Auswirkung auf das Sinterverhalten wurde dagegen bisher nur von wenigen Autoren (s. Kapitel 2.2.3) eingegangen.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher Zusammenhänge zwischen *Pyrolysebedingungen*, der *Strukturveränderung* im amorphen Zustand und dem *Sinterverhalten* am Beispiel Sol-Gel-abgeleiteter Verstärkungsfasern mit einem Mischgefüge aus Al_2O_3 und YAG untersucht und aufgezeigt.

2. Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden das Anforderungsprofil, die Herstellung und die Eigenschaften oxidkeramischer Verstärkungsfasern beschrieben. Im Rahmen der Faserherstellung soll auch auf die relevante Literatur zur Pyrolyse und Sinterung von nichtfaserförmigen Sol-Gel-Keramiken eingegangen werden.

2.1. Anforderungen an keramische Verstärkungsfasern

Von Bunsell et al. [Bun99, Bun00] wurden wichtige Leistungsanforderungen für Verstärkungsfasern zusammengestellt. Zu den geforderten Raumtemperatureigenschaften zählen ein E-Modul von über 200 GPa, eine Bruchdehnung von rund 1 % und eine Zugfestigkeit von über 2 GPa. Bei 1300 °C sollte der E-Modul noch über 150 GPa und die Festigkeit über 1,5 GPa liegen. Die Dichte des Fasermaterials sollte zur Verwirklichung von Leichtbaukonstruktionen kleiner als 5 g/cm³ sein. Ebenfalls sehr wichtig sind die chemische Inertheit der Faser gegen korrosive Medien und gegenüber der Matrix des Verbundwerkstoffs sowie eine hohe Beständigkeit gegen Kriechverformung und Gefügeveränderungen bis 1500 °C und mehr. Um die Fasern textiltechnisch zu Geweben weiterverarbeiten zu können, müssen sie eine hohe Flexibilität aufweisen. Bei gegebenem, hohem E-Modul des Fasermaterials läßt sich die Flexibilität der Fasern durch Reduzierung des Durchmessers erreichen. Rund 12 µm sind hierbei üblich. Durchmesser unter 6 µm sind zu vermeiden, weil sonst eingeatmete Faserbruchstücke kanzerogen wirken können. Da die angestrebten Anwendungen oxidischer Verstärkungsfasern sehr unterschiedlich sind, können einzelne Anforderungen je nach Anwendung abweichen [Joh98].

Industriell gefertigte oxidkeramische Fasern erreichen oder übertreffen die bei Raumtemperatur geforderten Eigenschaften (s. Abschnitt 2.3). Die Hochtemperatureigenschaften dieser Fasern beginnen jedoch, sich zwischen 1000 °C und 1150 °C drastisch zu verschlechtern [Wil00a] und genügen nicht mehr den Anforderungen.

2.2. Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Keramikfasern

Die Herstellung oxidkeramischer Verstärkungsfasern aus spinnfähigen, chemischen Vorstufen hat sich gegenüber der Extrusion von Pulvern, die mit Bindern und Spinnhilfsmitteln aufbereitet werden, durchgesetzt [Bun99]. Es lassen sich damit dünne Fasern als Multifilamente herstellen. Deren Gefüge sind im Vergleich zu aus Pulverschlickern hergestellten Fasern feinkörniger und lassen sich bei niedrigeren Sintertemperaturen verdichtet [Coo91, DiC95, Bun99]. Ein weiterer Vorteil der Sol-Gel-Vorstufen ist, daß die an der Gesamtstöchiometrie beteiligten Bestandteile sich sehr homogen verteilen lassen.

Unter einem Sol versteht man nach Brinker und Scherer [Bri90a] eine Suspension fester, kolloidaler Partikel (Durchmesser 1-1000 nm) in einem Lösungsmittel. Bilden sich zwischen diesen Partikeln Bindungen und entsteht dadurch ein interpenetrierendes Netzwerk aus Feststoff und flüssiger Phase, spricht man von einem Gel [Bri90a]. Die Gel-Bildung kann durch den Entzug des Lösungsmittels oder Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen hervorgerufen werden. Durch die Vernetzung der Partikel nimmt die Viskosität des Sols zu. Erreicht das Gebilde der vernetzten Partikel makroskopische Dimensionen (Gel-Übergang), so führt dies zu einem starken Anstieg der Viskosität [Tay99, Bri90a]. Das Deformationsverhalten ändert sich vom rein viskosen zum viskoelastischen Verhalten [Bri90a].

Die rheologischen Eigenschaften des Sols sind bei der Faserherstellung von großer Bedeutung. Für das Verspinnen wird die Viskosität des Sols auf Werte von typischerweise 1-1000 Pa·s [LaC88, Joh98] eingestellt. Damit diese Fließeigenschaften während des Durchtritts des Sols durch den Düsenkanal erhalten bleiben, sollte das Sol ein Newton'sches Fließverhalten aufweisen, die Viskosität also unabhängig von der Scherrate sein.

In Abb. 1 ist ein Überblick zur Herstellung keramischer Fasern über den Sol-Gel-Prozeß gegeben. Die einzelnen Schritte werden nachfolgend erläutert.

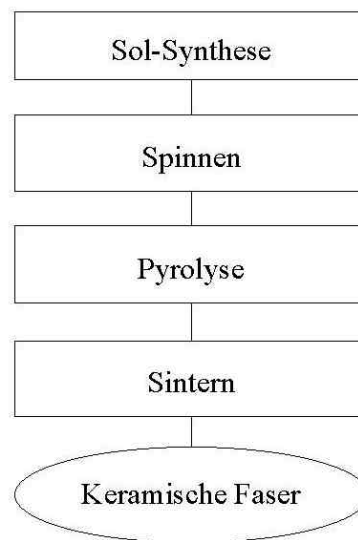


Abb. 1: Fließschema zur Herstellung keramischer Fasern über den Sol-Gel-Prozeß.

2.2.1. Sol-Synthese

Für die Herstellung von spinnbaren, auf Aluminiumoxid basierenden Solen bieten sich zwei Wege an [Sak88, Joh98]:

Zum einen lassen sich aus unvollständig hydrolysierten, basischen Aluminiumsalzen ($\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Y}_x$, x meist 0,5-2; Y : Cl^- , NO_3^- , Carboxyl-Gruppen) sehr viskose wäßrige

Lösungen herstellen. Zur Verbesserung des Spinnverhaltens können diesen zusätzlich organische Spinnhilfsmittel wie Polyethylenoxid zugegeben werden [Tay99]. Je nach gewünschter Faserzusammensetzung werden den Al-haltigen Vorstufen weitere anorganische Komponenten in Form von kolloidalen Solen oder als metallorganische Verbindungen zugegeben. Beispielhaft seien SiO_2 -Sole genannt, die zur Mullit-Bildung in den Fasern führen [Bud94, Joh98].

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung spinnfähiger Sole ist die Hydrolyse von Aluminium-Alkoholaten. Da eine vorzeitige Gelierung der Alkoholate während der Hydrolyse einen Verlust der Spinnbarkeit zur Folge hat, muß die Al-Alkoholatlösung stabilisiert werden. Dies geschieht durch Komplexbildner wie z.B. Carbonsäuren [Gla94, Gla97], die vor der Hydrolyse zugegeben werden. Durch die hydrolytische Kondensation steigt die Viskosität der Lösung stark an. Bei einem Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}$ von 0,5 bis 1 erhält man spinnbare Lösungen [Gla94, Gla97, Joh98]. Auch hier kann die Faserzusammensetzung verändert werden, indem weitere anorganische Bestandteile, meist ebenfalls als Metall-Alkoholate, zugegeben werden.

Bei beiden Synthesewegen sind die hohe Viskosität und Spinnbarkeit der Sole nicht auf lineare, kettenartige Moleküle zurückzuführen, sondern vielmehr auf die Verbindung von meist dimeren oder oligomeren Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen [Gla94, Joh98].

2.2.2. Spinnprozeß

Auf wäßrigen Lösungen basierende Sole werden im Trockenspinnverfahren zu Grünfasern (Gel-Fasern) versponnen. Das große Oberfläche : Volumen-Verhältnis der Fasern führt zu einer Abgabe des Lösungsmittels während des Spinnvorgangs und es kommt zum Gelieren, wodurch die Fasern formstabil werden [Joh98]. Vorstufen, die aus hydrolytisch kondensierten Al-Alkoholaten synthetisiert werden, erweichen in der Regel beim Erwärmen und werden daher in einer Kombination aus Trocken- und Schmelzspinnverfahren versponnen [Gla97, Joh98]. Die zum Spinnen erhitzten Sole geben nach dem Austritt aus der Düse Lösungsmittel ab und erkalten, was beides zur Formstabilität der Fasern beiträgt.

2.2.3. Pyrolyse

Nach dem Spinnprozeß befinden sich noch erhebliche Mengen organischer Bestandteile in den Gel-Fasern. Durch den Pyrolyseprozeß werden diese entfernt und die Gel-Fasern in ihre oxidische Zusammensetzung überführt. Dabei bleiben die Fasern aber in der Regel noch amorph.

Überführung von Gelen in ihre anorganische Zusammensetzung

Als Pyrolyseatmosphären werden neben Luft oder Inertatmosphären auch Wasserdampf [Sta89] eingesetzt. Bei der Oxidation organischer Bestandteile werden zum Teil erhebliche Wärmemengen freigesetzt [Tay99]. Da jedoch eine zu rasche Zersetzung oder gar das Entzünden der organischen Restbestandteile während der Pyrolyse zur Faserschädigung führt, ist eine Kontrolle der Atmosphäre und Temperaturführung notwendig [Joh98, Tay99]. In wasserhaltiger Atmosphäre kommt es durch hydrolytische Reaktionen zu einer früheren und vollständigeren Abgabe organischer Bestandteile bzw. von Chlorverbindungen [Sta89, Hir92, Pul99, Kit99]. Die Hydrolysereaktionen sind in der Regel durch eine schwächere Wärmetönung gekennzeichnet als die Oxidationsreaktionen [Tay99].

Ist die Beseitigung organischer Bestandteile während der Pyrolyse unzureichend, wirkt sich dies auf das Kristallisations- und Sinterverhalten der Fasern aus. Nach unvollständiger Pyrolyse in Luft wurde eine durch Restkohlenstoff [Liu98] oder Chloridionen [Pul99] verzögerte Kristallisation von YAG beschrieben. In Bleizirkonat-Titanat-Vorstufen (PZT) verbesserte der Einsatz von Wasserdampf nicht nur die Entfernung organischer Bestandteile, sondern begünstigte auch die Kristallisation der gewünschten Perowskit-Phase bereits bei niedrigeren Temperaturen [Hir92]. Narendar und Messing [Nar97] führen dieses verbesserte Kristallisationsverhalten auf eine homogenere Verteilung der Kationen zurück.

Strukturelle Veränderungen

Neben der Überführung in die oxidische Zusammensetzung finden während der Pyrolyse strukturelle Veränderungen in dem amorphen Material statt. Zum einen verändert sich auf atomarer Ebene die Struktur des amorphen Oxidnetzwerkes und zum anderen findet eine mikrostrukturelle Entwicklung durch die Entstehung bzw. die Veränderung einer Porenstruktur statt [Bri90a]. Zudem kann es insbesondere bei mehrkomponentigen Systemen zur Phasentrennung und dadurch zur unerwünschten Kristallisation von metastabilen Phasen kommen [Nar97].

Taylor [Tay99] verweist bezüglich der strukturellen Entwicklung Al_2O_3 -basierter Fasern auf Untersuchungen an anderen Sol-Gel-abgeleiteten Materialien wie Schichten, Pulvern oder Monolithen. Beispielsweise wurden von Yoldas nach der Pyrolyse von Aluminiumhydroxyd-Gelen, die durch Hydrolyse und Peptisierung von Al-Alkoholaten hergestellt wurden [Yol75c], spezifische Oberflächen von 80-210 m^2/g gemessen [Yol75a, Yol75b]. Von Kitaoka et al. [Kit99] wurde beschrieben, wie sich in frisch gesponnenen Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat-Fasern (PLZT-Fasern) durch Autoklavieren und eine Pyrolyse in Wasserdampf bis 300 °C die Porosität vergrößerte.

Reaktionen zwischen Gelen und der Atmosphäre

Beispiele für Reaktionen zwischen mehrkomponentigen Gelen und Gasen, die sich während der Pyrolyse auf die Homogenität der amorphen Struktur und das anschließende Sinterverhalten auswirken, finden sich in einer Übersicht von Narendar und Messing [Nar97] zusam-

mengefaßt. Für Vorstufen von Mullit, Blei-Magnesium-Niobat (PMN), Borosilicaten, Titan-silicaten und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ werden Veränderungen in amorphen Gel-Strukturen unter dem Einfluß freigesetzter Reaktionsgase oder der Pyrolyseatmosphäre beschrieben. Während die Kationen-Homogenität der Vorstufen für Mullit und PMN im Lauf der Pyrolyse verloren ging, wurde bei ursprünglich inhomogenen Vorstufen für Borosilicate und Titansilicate eine Homogenisierung beobachtet. Mechanismen, die während der Pyrolyse zu einer Phasentrennung führen können, sollen für die Systeme Mullit, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und PMN kurz beschrieben werden.

Hydrolyse von Si-O-Al-Bindungen

Ähnlich der von Zeolithen bekannten „Dealuminierung“ kann heißer Wasserdampf auch in amorphen Alumosilicat-Gelen durch die hydrolytische Spaltung von Si-O-Al-Bindungen zur Trennung in Al_2O_3 -reiche bzw. SiO_2 -reiche Phasen führen und damit die Kationen-Homogenität verringern [Hul92, Nar97]. Dies wurde aus dem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten eines frischen und eines gealterten Mullit-Gels geschlossen. Das frische Gel wurde aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ hergestellt und wies eine geringe spezifische Oberfläche von $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Ein identisch hergestelltes Gel wurde zusätzlich in Wasserdampf bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gealtert und entwickelte dabei eine spezifische Oberfläche von $110 \text{ m}^2/\text{g}$, die auf offenen Mesoporen beruht. Aus dieser mesoporösen Struktur können Gase leichter entweichen, so daß hier beim Aufheizen der Wasserdampfpartialdruck (durch Kondensationsreaktionen wird Wasser aus dem Gel freigesetzt) deutlich geringer ist als beim Aufheizen des frischen Gels.

Für beide Gele wurde eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur von orthorhombischem (stöchiometrischem) Mullit mit steigender Heizrate beobachtet. In dem mesoporösen Mullit-Gel kam es bei schnellem Aufheizen nicht zur Kristallisation von pseudotetragonalem Mullit, sondern zur direkten Bildung von orthorhombischem Mullit um $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Dagegen ließ sich die Bildung von pseudotetragonalem (Al_2O_3 -reicherem) Mullit in dem frischen Gel durch schnelles Aufheizen zwar reduzieren, aber nicht verhindern. Das Auftreten der pseudotetragonalen Phase wurde auf die Spaltung von Si-O-Al-Bindungen durch Reaktion mit Wasserdampf und eine anschließende Segregation der Kationen in getrennte Phasen zurückgeführt, so daß bevorzugt die Al_2O_3 -reichere, pseudotetragonale Phase kristallisiert. In dem gealterten Gel kann über die Mesoporen der Vorstufe Wasserdampf schneller entweichen und bei hohen Heizraten die Reaktion vermieden werden. Die für den Übergang eines homogenen Si-O-Al-Netzwerkes in getrennte Phasen zu erwartende Veränderung der Al-Koordination von Al^{IV} zu Al^{VI} wurde nicht untersucht. Die beschriebenen Kristallisationstemperaturen für orthorhombischen Mullit sind außergewöhnlich niedrig, üblicherweise kristallisiert Mullit aus Sol-Gel-Vorstufen bei $980\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [Ber01].

Beran et al. [Ber01] fanden, daß bei anderen Mullitvorstufen während der Pyrolyse der Koordinationsübergang von Al^{VI} zu Al^{IV} in dem amorphen Material durch hohe Wasser-/ OH-Gehalte bzw. eine späte Wasserabgabe bei $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ verzögert wurde. Bei der Synthese der Vorstufen wurden TEOS und Al-sek.-Butylat in iso-Propanol gelöst und anschließend

unter zwei unterschiedlichen Bedingungen hydrolysiert; in einem Fall durch Luftfeuchtigkeit („Typ I“) im anderen Fall durch Wasserzugabe im schwach basischen Milieu („Typ III“).

Bildung temperaturstabiler Carbonate

Reagiert in einem mehrkomponentigen Gel bevorzugt eine Kationenspezies mit CO_2 unter Bildung eines temperaturstabilen Carbonats, kann diese Sorte Kationen nicht in ein aus homogen gemischten Kationen aufgebautes Oxidnetzwerk integriert werden. Gezeigt wurde dies anhand der Pyrolyse einer citratbasierten Vorstufe für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiter. Während der Pyrolyse spaltet sich unter anderem CO_2 ab. In Sauerstoff reagieren dabei die Bariumionen mit CO_2 zu BaCO_3 , das sich erst bei hohen Temperaturen wieder zersetzt und daher die Bildung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Mischkristalls verzögert. In Vakuum (Sauerstoffpartialdruck: 10^{-2} bar) läßt sich dagegen durch raschen Entzug des CO_2 die Bildung von Bariumcarbonat umgehen und die Kristallisation der gewünschten supraleitenden Phase begünstigen [Nar97].

Unterschiedliche Zersetzungstemperaturen

Werden die einzelnen metallorganischen Verbindungen eines mehrkomponentigen Gels bei sehr unterschiedlichen Temperaturen zu Metalloxiden umgesetzt, kann dies ebenso die Bildung einer homogenen Kationenverteilung verhindern. So kommt es in einer mit EDTA (Äthylendiamintetraessigsäure) komplexierten PMN-Vorstufe durch die niedrige Zersetzungstemperatur des EDTA-Pb Komplexes zur Entstehung von PbO , woraus sich in reduzierender Atmosphäre metallisches Blei bildet [Nar97, Nar99]. Bei hohen Heizraten in oxidierender Atmosphäre konnte das Auftreten der Zwischenphasen verhindert werden, indem die Zersetzungsreaktionen der unterschiedlichen EDTA-Metall-Komplexe annähernd gleichzeitig stattfinden und eine Reduktionsreaktion ausgeschlossen wurde.

Wie die vorangegangenen Beispiele gezeigt haben, kann es durch die Reaktion mit Gasen, die aus den Gelen abgespalten oder durch die Pyrolyseatmosphäre vorgegeben werden, in der amorphen Oxidstruktur zur Kationensegregation kommen und damit die Kristallisation beeinflusst werden. Die Porosität der Gele spielt hierbei als Transportweg der Gase eine wichtige Rolle. Der Einfluß der Gase auf die Strukturentwicklung hängt dabei stark von den Synthesebedingungen der Vorstufen ab.

2.2.4. Kristallisation und Sintern

Durch den Sintervorgang findet eine Verdichtung der Fasern statt. Die daraus resultierenden keramischen Gefüge bestimmen die mechanischen Eigenschaften der Fasern. Das Sintern oxidkeramischer Fasern kann in Luft geschehen, so daß der technische Aufwand im Vergleich zu nichtoxidischen Fasern, die in Schutzgas gesintert werden müssen, geringer ist. Um durch inhomogene Schwindung hervorgerufene Krümmungen oder Verwindungen in den Fasern zu eliminieren, werden die Fasern unter leichter Zugspannung gehalten. Das Ge-

füge und damit die mechanischen Eigenschaften gesinterter Fasern werden entscheidend von dem Kristallisationsverhalten der Sol-Gel-Vorstufen beeinflusst [Tay99].

Kristallisation von Al_2O_3 -Vorstufen

Beim Aufheizen von Al_2O_3 -Vorstufen erfolgt die Kristallisation von Korund nicht direkt aus dem amorphen Zustand. Die vorangehende Kristallisationsfolge kann sehr unterschiedlich sein und hängt stark von der Art des Ausgangssols ab [Wef87, Tay99]. Ausgehend von unterschiedlichen Aluminiumhydroxyden entstehen zunächst zwischen 250 °C und 400 °C metastabile Übergangsaluminiumoxide. Diese Al_2O_3 -Modifikationen enthalten viele fehlgeordnete Gitterstellen, an denen sich beispielsweise OH-Gruppen oder Fremdionen befinden [Wef87]. Je nach Kristallisationspfad bildet sich schließlich zwischen 530 °C und 1090 °C der Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), die oberhalb ~250 °C einzige thermodynamisch stabile Form von Al_2O_3 [Wef87]. Durch heterogene Keimbildung an Hämatit- ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oder Korundpartikeln (ca. 0,15-1,5 Masse-%), kann die Kristallisationstemperatur um 65-190 K absinken [Kum85, McA88, Tay99] und die Keimbildungsdichte des Korunds erhöht werden. Dadurch lassen sich feinkörnigere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken erzielen, für deren Gefügeverdichtung 200-300 K weniger notwendig sind als ohne den Zusatz der Keime [Kum85]. Diese als „seeding“ bezeichnete Steuerung der Korundkristallisation wird auch bei der Faserherstellung angewandt [Joh98, Bun99].

Kristallisation im System Al_2O_3 -YAG

Das Phasendiagramm des Stoffsystems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ist in Abb. 2 dargestellt [Rot01]. Für Zusammensetzungen mit Al_2O_3 -Gehalten zwischen 62,5 Mol-% (= $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) und 100 Mol-% sind lediglich die Phasen YAG und Korund thermodynamisch stabil. Im System Al_2O_3 -YAG ist die Kristallisation von Materialien, die aus chemischen Vorstufen abgeleitet wurden, für niedrige YAG-Gehalte (< 10 Vol.-%) [Tow98a, Tow01], Zusammensetzungen in der Nähe des eutektischen Gemischs Al_2O_3 -YAG (55 Vol.-% YAG) [Li99, Oka00, Tow01] sowie die Zusammensetzungen $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) und YAlO_3 [Yam90, Yam92, Hes94] beschrieben worden. Ausgehend von reinem Al_2O_3 ändert sich in präkeramischen Vorstufen bereits durch geringfügigen Zusatz von Y_2O_3 das Kristallisationsverhalten von Al_2O_3 und es treten zudem binäre Oxide auf. Verallgemeinernd läßt sich für das binäre System Al_2O_3 -YAG aussagen:

- Die Kristallisationstemperatur von Korund erhöht sich mit steigendem YAG-Gehalt um bis zu 180 K [Tow98a, Tow01].
- Das Auftreten metastabiler, kristalliner Al_2O_3 -Modifikationen, aus denen später der Korund kristallisiert, wird meist angenommen, jedoch in der Regel nicht direkt nachgewiesen [Tow98a, Li99, Oka00, Li00a, Tow01].
- Häufig treten vor der Bildung von YAG intermediär Yttriumaluminat auf, die einen höheren Yttriumgehalt besitzen als YAG bzw. die Ausgangsstöchiometrie (z.B. hexagonales und orthorhombisches YAlO_3) [Yam90, Yam92, Hes94, Li99, Oka00].

- Die Temperaturen, bei denen die verschiedenen Phasen kristallisieren (YAG: 800 bis 1500 °C) und die Art der intermediär auftretenden, metastabilen Phasen (z.B. hexagonales $YAlO_3$: 740-1100 °C) unterscheiden sich selbst bei gleicher Zielzusammensetzung bei den verschiedenen Autoren zum Teil erheblich.

Der Vergleich der Veröffentlichungen zeigt, daß die Kristallisation von Korund und YAG aus amorphem Yttrium-Aluminumoxid nicht nur von der Stöchiometrie, sondern auch von den Herstellungsbedingungen der Vorstufen und der Heizrate/Haltezeit abhängt. Das Auftreten von metastabilen Phasen mit einem – gegenüber dem Gleichgewichtszustand – erweiterten Zusammensetzungsbereich und erhöhter Kristallfehlordnung wird durch die vergleichsweise niedrigen homologen Temperaturen bzw. fehlende Fernbereichsdiffusion kinetisch stabilisiert [Lev98a].

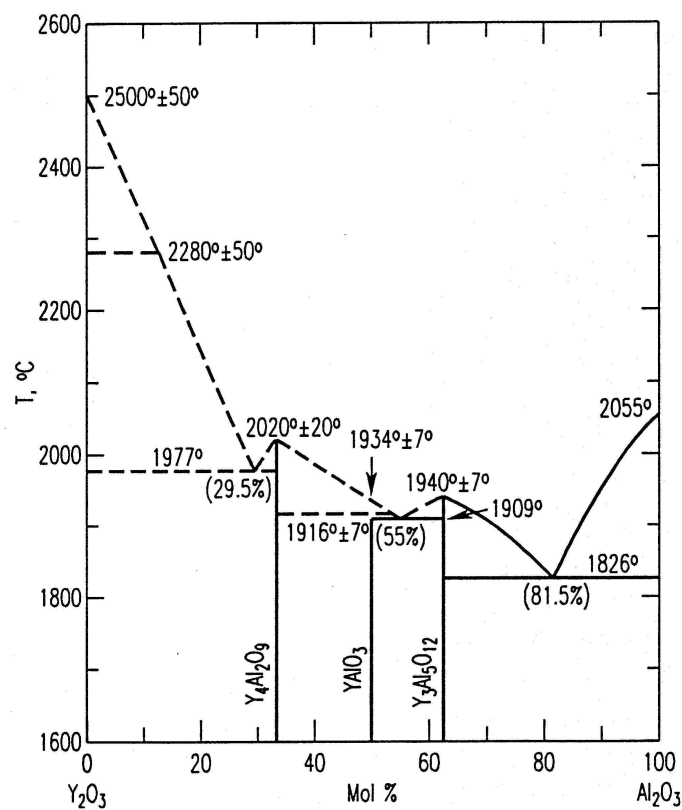


Abb. 2: Phasendiagramm des Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 [Rot01].

2.3. Eigenschaften oxidkeramischer Fasern

Der führende Hersteller oxidischer Verstärkungsfasern ist die Firma 3M (Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, Minnesota). Deren leistungsfähigsten Fasern mit den Bezeichnungen Nextel™ 610, Nextel™ 650 und Nextel™ 720 sollen hier exemplarisch vorgestellt werden. Wichtige Eigenschaften dieser Fasern sind in Tab. 1 aufgelistet. Auffällig an diesen

aus Sol-Gel-Vorstufen hergestellten Fasern sind die hohen Festigkeiten und die dafür notwendigen sehr feinkörnigen, defektarmen Gefüge. Verglichen mit typischen Bulkkeramiken ähnlicher Zusammensetzung liegen die Festigkeiten um den Faktor 5-10 höher und die Korngrößen um den Faktor 5-100 niedriger. An Nextel™ 610 Fasern wurden nach Festigkeitsmessungen die Bruchfläche und die vorliegende Fehlergröße fraktographisch untersucht

[Wil00a]. Dabei konnte die Griffith-Beziehung
$$S = \frac{K_{IC}}{m\sqrt{p \cdot c}}$$

zwischen Festigkeit σ und Rißtiefe c gut nachvollzogen werden. Hierbei ist K_{IC} die Bruchzähigkeit von Al_2O_3 ($K_{IC} = 2,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) und m der Formfaktor für halbkreisförmige Risse ($m = \pi/2$). Die Rißtiefe an der Oberfläche gelegener, bruchauslösender Fehler von Fasern mit einer Festigkeit von 3 GPa lag zwischen $0,3 \mu\text{m}$ und $0,65 \mu\text{m}$.

Tab. 1: Eigenschaften einiger Verstärkungsfasern nach [Bun00, Wil01].

	Nextel™ 610	Nextel™ 650	Nextel™ 720
Zusammensetzung [Masse-%]	Al_2O_3 : > 99	Al_2O_3 : 89 ZrO_2 : 10 Y_2O_3 : 1	Al_2O_3 : 85 SiO_2 : 15
Dichte [g/cm^3]	3,9	4,1	3,4
E-Modul [GPa]	373	358	260
Festigkeit bei RT [GPa]	3,3	2,8	2,1
Festigkeiten bei 1100 °C und 1200 °C; absolut [GPa] und bezogen auf die RT-Festigkeit	2,0 (60 %) 1,2 (35 %)	2,1 (75 %) 2,0 (70 %)	2,1 (100 %) 1,8 (85 %)
Bruchdehnung [%]	0,7	keine Ang.	0,8
Phasen und deren Korngröße [μm]	$\alpha-Al_2O_3$: 0,1	$\alpha-Al_2O_3$: 0,1 $c-ZrO_2$: 0,005-0,030	$\alpha-Al_2O_3$: 0,1-0,5 Mullit:< 0,5 tw. länglich
Max. Einsatztemperatur * [°C]	1000	1080	1150

* Temperatur, bei der unter einer Spannung von 69 MPa in 1000 h die Kriechverformung 1 % beträgt.

Verglichen mit Al_2O_3 -Bulkkeramiken [Mun97] nimmt die Festigkeit der Al_2O_3 -Fasern Nextel™ 610 oberhalb 1000 °C deutlich stärker ab (Tab.1). In Untersuchungen zur Hochtemperaturfestigkeit der Fasern Nextel™ 720 wurde von Deleglise et al. [Del02] als Versagensmechanismus ein spannungsinduziertes, sehr schnell voranschreitendes Riesenkornwachstum verbunden mit intergranularem, unterkritischem Rißwachstum vorgefunden. Verunreinigungen der Faser mit Alkalien beschleunigen dies durch Bildung einer niedrigviskosen Schmelze.

Nextel™ 610

Da diese Fasern aus fast reinem Korund bestehen, haben sie einen hohen E-Modul und sind gegen heißen Wasserdampf und Alkalien sehr beständig [Wil00a]. Die geringen Korngrößen (Abb. 3) werden durch Zusätze kleiner Mengen von Fe_2O_3 und SiO_2 ermöglicht. Eisenoxid führt durch heterogene Keimbildung an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallen zur Erhöhung der Keimbildungsdichte von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 begrenzt während des Sinterns das Kornwachstum [Bun00].

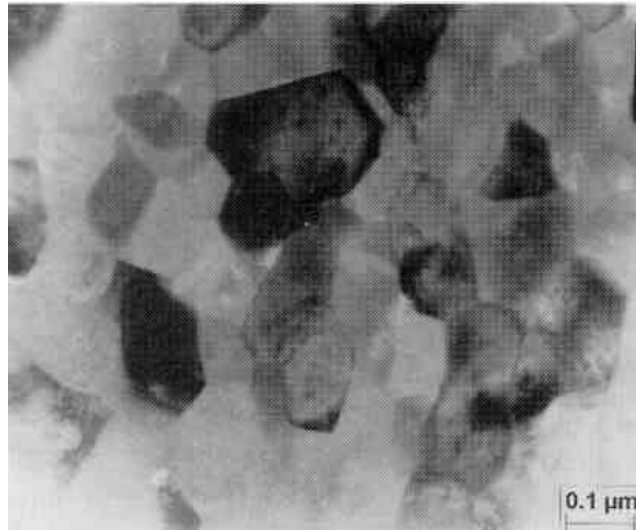


Abb. 3: Gefüge der Korund-Faser Nextel™ 610 im TEM [Bun99].

Nextel™ 720

Das Gefüge der Faser Nextel™ 720 besteht aus den zwei Phasen Korund (41 Vol.-%) und Mullit (59 Vol.-%), die größtenteils in Korngrößen unter 100 nm vorliegen [Wil95]. Die Körner sind häufig länglich mit einem Aspektverhältnis bis 4:1 (Abb. 4) und in Richtung der Faserachse ausgerichtet [Del01]. Daneben treten in beiden Phasen auch noch mosaikartig gewachsene Körner von bis zu 500 nm Größe auf (Abb. 4). Diese bestehen aus mehreren Subkörnern, die durch Kleinwinkelkorngrenzen getrennt sind und entstehen durch mehrfache epitaktische Keimbildung an bereits vorhandenen Korundkörnern [Wil95].

Nachteile der Nextel™ 720-Fasern gegenüber Nextel™ 610 sind die geringere Festigkeit, die im Vergleich zu reinem Al_2O_3 schlechtere chemische Beständigkeit und eine bei hohen Temperaturen auftretende Veränderung im Phasenbestand (s. folgender Absatz) [Wil00a]. Die geringere Festigkeit wird auf die großen Mosaikkörner, die als Gefügefehler wirken, zurückgeführt. Die mangelnde chemische Beständigkeit von Mullit gegen heißen Wasserdampf und Alkalien schließt den Einsatz der Fasern in Turbinen aus [Wil00a].

Bedingt durch die kurzen Sinterzeiten und die intensive Durchmischung von Aluminium- und Siliziumverbindungen im Spinn-Sol liegt der Mullit in metastabiler, mit Al_2O_3 übersättigter Form, vor [Wil95]. Dieser ursprüngliche Al_2O_3 -Gehalt des Mullits von 66 Mol-%

nimmt bei Temperaturlagerung der Fasern ≥ 1200 °C ab und erreicht bei etwa 1500 °C mit 60 Mol-% den Wert stöchiometrisch zusammengesetzten Mullits ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) [Sch98, Del01]. Dabei wandelt sich die Kristallstruktur von der pseudotetragonalen Form in die orthorhombische um [Pet99]. Durch die gleichzeitige Zunahme des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteils im Gefüge kommt es zu einer linearen Schrumpfung von ca. 1 % [Sch98].

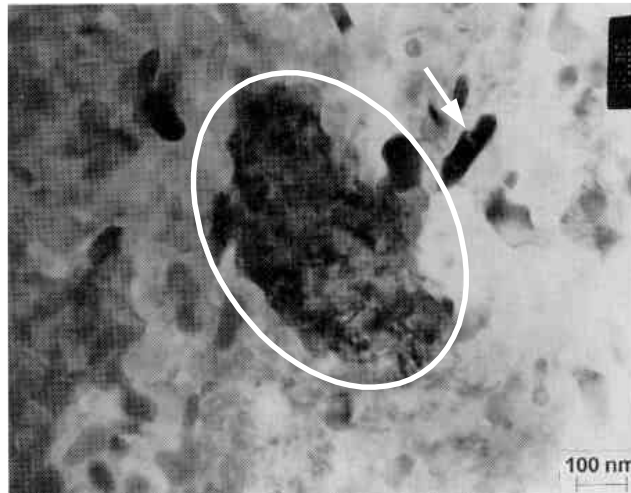


Abb. 4: TEM-Aufnahme des Gefüges der Al_2O_3 -Mullit-Faser Nextel™ 720 mit länglichen Kristallen (Pfeil) und Mosaik-Kristallen (im Oval) [Bun00].

Nextel™ 650

Das Gefüge der Fasern Nextel™ 650 (Abb. 5) besteht aus einer feinkörnigen Korundmatrix mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Partikeln sowohl an Korngrenzen wie auch innerhalb der Korndörner [Wil00b]. Y_2O_3 ist größtenteils in das ZrO_2 -Gitter eingebaut und stabilisiert dieses in seiner kubischen Form. Darüber hinaus reichert sich Y_2O_3 an den Al_2O_3 -Korngrenzen an, jedoch ohne daß es zur Ausscheidung kristalliner $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen wie z.B. YAG kommt [Wil00b]. Da die Nextel™ 650-Faser kein SiO_2 enthält, ist die chemische Beständigkeit besser als die von Nextel™ 720.

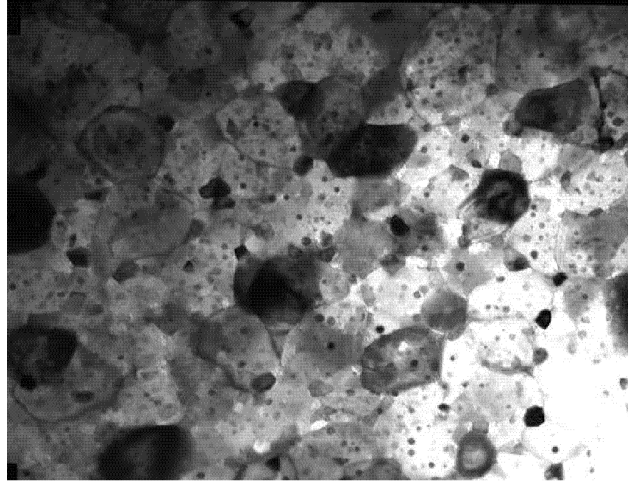


Abb. 5: TEM-Aufnahme des Gefüges von Nextel™ 650 [Wil00b]. Feine Partikel aus Yttriumstabilisiertem ZrO_2 befinden sich in und zwischen Korndörnern.

Kriechen keramischer Fasern

In feinkörnigen Keramiken (Korngröße $< 10 \mu\text{m}$) verläuft das Kriechen vorzugsweise diffusionskontrolliert und über Korngrenzenmechanismen [Can83, Co094]. Der hierbei häufig auftretende Coble-Mechanismus führt zu einem Spannungsexponenten von $n = 1$ und einem Korngrößenexponenten von 3. Abweichend dazu wurden in Keramikfasern erhöhte Spannungsexponenten vorgefunden. Untersuchungen an der Al_2O_3 -Faser Nextel™ 610 und der Al_2O_3 /Mullit-Faser Nextel™ 720 ergaben Spannungsexponenten von jeweils $n = 3$. Dieses Kriechverhalten wurde durch grenzflächenkontrollierte Diffusionsmechanismen (Interface controlled diffusional creep) erklärt [Wil95]. Hierbei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Bewegung der Leerstellen, sondern die Erzeugung und Auslöschung von Leerstellen an Korngrenzflächen [Arz83, Tre93, Lav95]. Das Auftreten von grenzflächenkontrolliertem Diffusionskriechen wird bei oxidkeramischen Fasern durch geringen Mengen einer zweiten Phase ausgelöst [DiC02] und verbessert die Kriechbeständigkeit der Fasern.

Da die Kriechrate in polykristallinen Keramiken mit sinkender Korngröße zunimmt, ist die Kriechbeständigkeit der industriell gefertigten, sehr feinkörnigen Fasern gering [Wil00a, Joh98]. Unter den drei genannten Fasertypen ist die Kriechverformung der reinen Korundfaser Nextel™ 610 am größten (Abb. 6) und setzt bereits ab $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ein [Joh98, Bun00, Wil00a].

Von Al_2O_3 -Keramiken ist bekannt, daß die Korngrenzenanreicherung mit Yttrium-Ionen bereits unterhalb der Ausscheidungsgrenze die Diffusion entlang der Korngrenzen hemmt und zu Kriechraten führt, die 1 bis 2 Größenordnungen niedriger sind als in reinen Korundkeramiken [Duo93, Fre94]. Aufgrund einer solchen Korngrenzenanreicherung mit Y_2O_3 ist die Kriechrate der Faser Nextel™ 650 gegenüber Nextel™ 610 um den Faktor 10-100 reduziert, liegt aber ihrerseits noch um den Faktor 10-100 über der Kriechrate von Nextel™ 720 (Abb. 6).

Die Kriechfestigkeit von Nextel™ 720 (Abb. 6) ist die höchste aller bisher bekannten, polykristallinen Oxidfasern. Ursache hierfür ist zum einen die gute Kriechbeständigkeit des Mullits. Darüber hinaus tragen die langgestreckten Körner durch ihre Ausrichtung parallel zur Faserachse (Belastungsrichtung) und die Mosaikkörner durch ihre Größe positiv zur Kriechfestigkeit bei [Wil95].

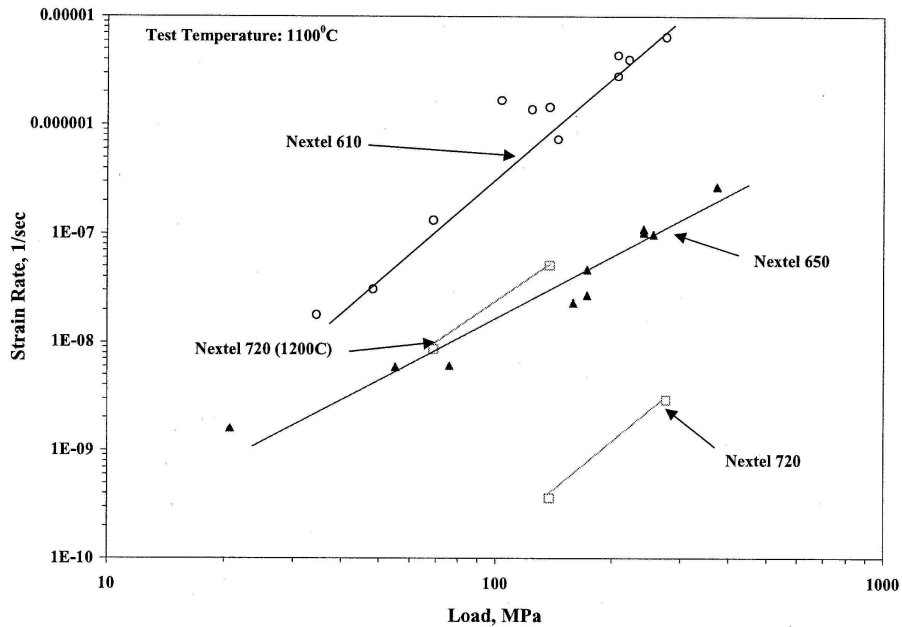


Abb. 6: Kriechraten der Nextel™-Fasern 610, 650 und 720 bei unterschiedlichen Spannungen [Wil00a].

Entwicklung von Fasern im Labormaßstab

Veröffentlichungen zu Laborentwicklungen von Verstärkungsfasern konzentrierten sich im vergangenen Jahrzehnt hauptsächlich auf Fasern aus YAG [Pul99, Pul98, Liu98, Pop97, Mor94, Kin95] oder Korund-YAG-Mischgefügen [Oka00, Tow98a, Tow98b, Wan01, Agu00]. Diese Fasern wurden größtenteils aus Sol-Gel-Vorstufen gewonnen. Hinsichtlich ihrer Struktur und den mechanischen bzw. thermischen Eigenschaften sind diese Fasern jedoch nicht so weitreichend charakterisiert wie die kommerziell erhältlichen Fasern. Soweit Angaben gemacht werden, liegen die Korngrößen zwischen 0,5 und 3 μm und die Biegefestigkeiten zwischen $577 \pm 89 \text{ MPa}$ [Pop97] und $1,7 \pm 0,2 \text{ GPa}$ [Liu98]. (Zu beachten ist, daß im Biegeversuch die Nennspannung nur lokal an der Faseroberfläche auftritt, was zu deutlich höheren Werten führt als der für Keramikfasern übliche Zugversuch, bei dem die angegebene Spannung im gesamten Faservolumen anliegt).

Das Kriechverhalten im Labor hergestellter YAG-Fasern wurde z.T. halbquantitativ durch den BSR-Test¹ untersucht. Die Temperatur, bei der eine 50 %-ige Spannungsrelaxation erreicht wurde, lag mit rund 1250 °C um etwa 200 K höher als bei der Al₂O₃-Faser NextelTM 610 und damit im Bereich von NextelTM 720 [Joh98].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß weder von den kommerziell erhältlichen Fasern noch von Laborfasern die in Kapitel 2.1 genannten Anforderungen vollständig erfüllt werden. Das größte Defizit weisen oxidkeramische Fasern in ihrer Kriechfestigkeit und der Temperaturstabilität der Gefüge auf.

2.4. Materialauswahl

Die großen Festigkeitseinbußen bei der Hochtemperaturbeanspruchung von Keramikfasern sind unter anderem auf Kornwachstumsprozesse zurückzuführen. Dieses Kornwachstum läßt sich durch eine Gefügezusammensetzung aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Phasen (Duplexgefüge) wirksam hemmen. Besonders wirksam ist diese Hemmung, wenn beide Phasen etwa den gleichen Volumenanteil besitzen [Fre90, Har92]. Als Zusammensetzung empfiehlt sich für hochtemperaturstabile Verstärkungsfasern daher solch ein mehrphasiges Gefüge.

Für die Auswahl der Bestandteile einer mehrphasig aufgebauten Keramikfaser sind zum einen die physikalischen Eigenschaften der reinen isolierten Phasen zu beachten. Darüber hinaus sollten zwischen den Phasen keine Reaktionen wie Lösungsreaktionen oder die Bildung neuer Phasen stattfinden, damit es nicht zu Eigenschaftsveränderungen kommt. Materialeigenschaften einiger reiner und für Hochtemperaturanwendungen geeigneter Oxidkeramiken sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Für die Kombination in einem zweiphasigen Gefüge ist die Paarung Korund und YAG besonders geeignet. Korund trägt zu einer hohen Steifigkeit und Festigkeit der Faser bei. YAG ist nach heutigem Kenntnisstand das kriechfesteste Oxid [Par91, Cor93, Kar94]. In der komplexen, kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur von YAG existieren keine dichtest ge-

¹ BSR-Test (Bend-Stress Relaxation Test): Hierbei werden gerade Fasern um einen definierten Radius gebogen und für eine bestimmte Zeit bei hohen Temperaturen ausgelagert. Nach der Auslagerung wird die durch Kriechverformung erzeugte Krümmung der Faser gemessen. Aus dem Verhältnis der Krümmung während der Auslagerung zu der verbleibenden Krümmung läßt sich eine Maßzahl für die Kriechverformung errechnen. Der BSR-Test erlaubt nur halbquantitative Aussagen, da die Spannung nicht über den gesamten Faserquerschnitt gleich ist und durch das Kriechen während der Auslagerung abnimmt [Mor95].

packten Ebenen aus Sauerstoffionen und die Versetzungsdichte und/oder -beweglichkeit ist gering. Gitterebenen dichtest gepackter Ionen fungieren bei Hochtemperaturbelastung als Gleitebenen, wie dies beispielsweise bei der basalen Ebene von Korund der Fall ist. Aufgrund der ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind die im Gefüge auftretenden Spannungen gering. Die beiden Phasen YAG und Korund sind im gesamten Temperaturbereich bis zur Schmelze nebeneinander thermodynamisch stabil und es kommt nicht zur Mischkristallbildung [Cas80]. Die Löslichkeit von Y_2O_3 in Al_2O_3 liegt unter 10 ppm [Caw86]. Das Eutektikum von Al_2O_3 und YAG liegt bei einer Temperatur von 1825 °C und der Zusammensetzung 81,5 Mol-% Al_2O_3 und 18,5 Mol-% Y_2O_3 . Dies entspricht 41,4 Masse-% Korund (44,6 Vol.-%) und 58,6 Masse-% YAG (55,4 Vol.-%).

Tab. 2: Eigenschaften einiger oxidischer Keramiken [Gup71, Ond78, Hil93, Swa94, Den95, Led98, Bun99]

	Korund	Mullit	YAG	Zirkonoxid	Spinell
Zusammensetzung	Al_2O_3	$3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	$Y_3Al_5O_{12}$	ZrO_2 + 6-10 % Y_2O_3	$MgAl_2O_4$
Kristallsymmetrie	rhomboedrisch	orthorhombisch	kubisch	kubisch	kubisch
E-Modul [GPa]	411	229	283	220	248
Dichte [g/cm³]	3,98	3,17	4,55	~5,9	3,58
Therm. Ausdehnungs- koeffizient $\alpha_{20-1000\text{ °C}}$ [$10^{-6}/K$]	8,5	5,0	8,9 (20-1400 °C)	11,2	8,6
Schmelzpunkt [°C]	2050	1850	1950	2715	2100
Druckkriechfestigkeit^{*)} [MPa]	4-63	keine Angaben	94-135	9-14	25-33

^{*)} Druckkriechfestigkeit von Einkristallen nach [Den95]: Spannung unter der bei 1600 °C eine Kriechrate von $10^{-9}/s$ erreicht wird. Die angegebenen Grenzen beziehen sich jeweils auf diejenige Kristallorientierung mit der niedrigsten bzw. höchsten Kriechfestigkeit.

3. Zielsetzung

In der Literatur zur Faserentwicklung hat der Prozeßschritt der Pyrolyse bisher nur ansatzweise Beachtung gefunden. Bei der Kontrolle und Optimierung des Sinterverhaltens spielt die Pyrolyse jedoch eine wichtige Rolle. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher schwerpunktmäßig mit der Untersuchung und Erklärung von strukturellen Veränderungen, die während der Überführung der Gel-Fasern in ihre oxidische Zusammensetzung stattfinden. Es soll dabei geklärt werden

- welche Bedingungen vorteilhaft für eine frühzeitige und möglichst vollständige Abgabe organischer Bestandteile sind,
- inwieweit das Mikrogefüge der amorphen Zwischenprodukte und die Struktur des amorphen Netzwerks durch die Pyrolyseatmosphäre beeinflußt werden und
- ob bzw. wie das Sinterverhalten und damit die Fasereigenschaften von diesen Strukturmerkmalen der amorphen Zwischenprodukte abhängen.

Als Zusammensetzung der Keramikfasern wurde wegen der oben aufgeführten Vorteile ein Duplexgefüge der eutektischen Mischung aus Korund und YAG gewählt.

4. Experimentelle Durchführung

4.1. Präparative Arbeiten

4.1.1. Spinnmassenherstellung

Für die Synthese der Spinnmasse wurden Aluminium- und Yttriumverbindungen im Molverhältnis 82 : 18 eingesetzt, um in den keramischen Fasern die eutektische Zusammensetzung Al_2O_3 : YAG mit dem Volumenverhältnis 45 : 55 zu erhalten. Die Syntheseroute ist in Abb. 7 schematisch dargestellt und verläuft wie folgt: Yttriumacetathydrat (Alfa Aesar, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe) wurde zunächst bei 110 °C getrocknet und dann mit Hexansäure (Merck, Darmstadt) bei 180 °C umgesetzt. Während dieser 8-stündigen Umsetzung wurde der Druck von 100 auf 20 mbar reduziert und freiwerdende Essigsäure abdestilliert. Getrennt davon wurde in einem zweiten Kolben Aluminiumsekundärbutylat (Merck, Darmstadt) in der 1,5-fachen Molmenge 2-Butoxyethanol (Fluka, Deisenhofen) gelöst. Anschließend wurden 9 Mol Propionsäure (Merck, Darmstadt) pro Mol Al zugegeben. Da die zähe, braune Yttriumhexanat-Masse nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zur Trübung neigt, wurde sie noch im warmen Zustand mit der Aluminiumlösung vermischt. Zur Hydrolyse wurde 1 Mol Wasser pro Mol Al zugegeben, wodurch die Viskosität stark anstieg. Nach der Wasserzugabe wurde das Sol über Nacht stehen gelassen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde am nächsten Tag bei 120 °C über 7 Stunden hinweg bei Drücken zwischen 100 und 20 mbar abdestilliert. Dabei wurde ein bei Raumtemperatur festes Sol mit einem Feststoffgehalt von etwa 22 Masse-% erhalten. Temperaturen oberhalb 130 °C führten während des Einengens zur Eintrübung des Sols. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Destillation durch Absenken des Drucks so durchzuführen, daß es zum Aufschäumen und zu einer kräftigen Blasenentwicklung in der zäher werdenden Masse kommt. So wurde eine bessere Homogenisierung des Sols erzielt. Ohne die durchmischende Wirkung der Gasblasen entstanden Inhomogenitäten im Feststoffgehalt, die sich durch ein unregelmäßiges Spinnverhalten bemerkbar machten. Das Aussehen der fertigen Spinnmassen ist klar und durch eine gelbbraune, an Bernstein erinnernde Färbung gekennzeichnet.

Die Sole wurden in einer Ansatzmenge von ca. 90 g eingengter Spinnmasse hergestellt. In den Glaskolben mit der abgekühlten Spinnmasse wurde flüssiger Stickstoff gegossen. Dabei zersprang die Masse in ein Granulat mit Korngrößen < 3 mm und konnte dem Glaskolben entnommen werden.

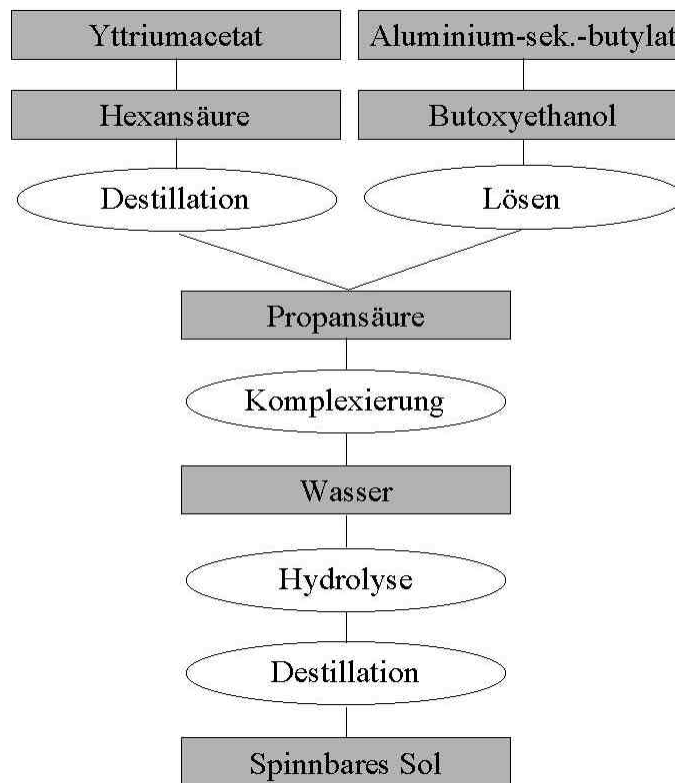


Abb. 7: Schematische Darstellung der Spinnmassensynthese.

4.1.2. Spinnprozeß

Zum Verspinnen wurde das granulatförmige Sol in ein Druckgefäß gefüllt und auf 150-180 °C erhitzt. Um das Abdampfen von Lösungsmittel aus der Spinnmasse zu minimieren, wurde diese mit einem PTFE-Pfropfen abgedeckt. Mit Hilfe von Stickstoff wurde in dem Gefäß ein Überdruck von 3 bar aufgebaut und die Masse durch eine Düse mit 0,3 mm Durchmesser gepreßt. Die austretende Faser wurde auf eine rotierende Walze gewickelt. Entsprechend dem Verhältnis von Walzenumfangs- und Düsenaustrittsgeschwindigkeit wurde die Faser verstreckt, d.h. in ihrem Durchmesser auf 30-50 µm reduziert. Die Spinnfähigkeit der Massen ließ eine Abzugsgeschwindigkeit bis 200 m/min zu, mit der die Faser in mehreren Lagen auf die Walze gewickelt wurde.

Die frisch gesponnenen Faserwicklungen wurden durchgeschnitten und mit einem Klebstreifen als Faservorhang von der Walze abgenommen. Durch Aufrollen der Klebstreifen wurden die Faservorhänge zu Bündeln zusammengefaßt. Die Länge der aus mehreren tausend Fasern bestehenden Bündel betrug 50 cm (ein Walzenumfang).

4.1.3. Trocknung und Pyrolyse

Die Faserbündel wurden bei den Temperaturen 25, 50, 110 und 140 °C sukzessive für jeweils 2 Tage hängend in Luft getrocknet. Masse und Länge der Fasern nahmen durch die Trocknung um 20 % ab.

Für die Pyrolyse wurden 0,5 g getrocknete Gel-Fasern auf einer Al₂O₃-Unterlage in ein Kieselglasrohr gelegt. Das Rohr bestand aus zwei Hälften, die durch eine Schliiffverbindung zusammengesteckt wurden und hatte an beiden Enden jeweils dünne Rohre (Innendurchmesser 2 mm) für die Zu- und Abfuhr von Gasen angesetzt. Das Volumen des Glasrohrs betrug 81 cm³.

Die Temperaturprogramme für die Pyrolyse begannen mit einer 12-stündigen Haltezeit bei 200 °C, gefolgt von einer Aufheizrampe von 1 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur (nachfolgend Pyrolysetemperatur genannt). Diese Temperatur wurde für eine Stunde gehalten und die Proben anschließend im ausgeschalteten Ofen abgekühlt.

Während der Dauer der Pyrolyse wurde die Atmosphäre in dem Glasrohr kontinuierlich erneuert. Die zugeführten Gase waren Stickstoff, Sauerstoff und Luft (jeweils 30 l/h), sowie Wasserdampf und Gasgemische aus verdampften 5-molaren, wässrige Lösungen von HNO₃, HCl, H₂O₂ und NH₃. Für die Pyrolyse in wasserhaltigen Atmosphären wurde mit einer Pumpe (Dosimat 665, Deutsche Metrohm GmbH & Co, Filderstadt) 3,0 ml/h Wasser bzw. 5-molare Lösung in das heiße Glasrohr mit den Fasern geleitet. Durch das Verdampfen der ständig nachgepumpten Flüssigkeit wurde die Atmosphäre im Glasrohr mindestens 80 mal pro Stunde ausgetauscht.

4.1.4. Sintern

Die pyrolysierten Fasern wurden in einem Kammerofen (HT 17/04, Nabertherm, Lilienthal) in Luft gesintert. Dabei wurden die Faserproben mit einer Rate von 10 K/min bis 1300 °C aufgeheizt und ohne Haltezeit mit ~10 K/min abgekühlt. Bei weiteren Sinterversuchen wurden die Fasern mit 20 K/min bis 1700 °C aufgeheizt, 3 min bei dieser Temperatur gehalten und schneller als 15 K/min abgekühlt.

Für die mechanische Prüfung sind gerade Fasern ohne Oberflächenbeschädigungen erforderlich. Da der Kontakt der Fasern zur Sinterunterlage oder von Fasern untereinander bei den hohen Temperaturen zum Versintern führen würde und ein anschließendes Vereinzeln die Faseroberfläche schädigt, wurden die Faserproben folgendermaßen präpariert: Einzelne Fasern wurden am unteren Ende durch ein geringes Gewicht (2,5-8 mg) unter leichter Spannung gehalten. Diese Fasern wurden dann an die Unterseite eines Korundsubstrats geklebt und in ein aufrecht stehendes Korundrohr (Wandstärke 1,8 mm) gehängt. Als Kleber wurde hochreines Korundpulver (TM-DAR, Taimei Chemicals Ltd., Tokyo, Japan) mit vollentsalztem Wasser zu einem Schlicker angepastet und zur besseren Verarbeitbarkeit mit geringen Mengen Polyethylenglykol (mittlere Molmasse 2000 g/mol) versetzt.

4.2. Charakterisierungsmethoden

Elementaranalysen: Durch Verbrennungsanalyse wurden unter Zuschlag von V_2O_5 die C-, N- und Cl-Gehalte der Fasern von dem Mikroanalytischen Labor Beller/Matthies (Göttingen) bestimmt.

Schwindung: Die Schwindung der Fasern wurde anhand von Längenmessungen an Faserbündeln vor und nach der Pyrolyse berechnet.

Röntgenbeugung (XRD): Röntgenbeugungsuntersuchungen (X-ray diffraction analysis, XRD) wurden an gemörserten Fasern in einem Goniometer (PW 1050, Philips Research Laboratories, Eindhoven, Niederlande) mit Bragg-Brentano-Anordnung unter Verwendung von Ni-gefilterter CuK_{α} -Strahlung (Röntngenerator PW1730, Philips Research Laboratories, Eindhoven, Niederlande) vorgenommen. Die Diffraktogramme wurden mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,04^\circ$ und einer Meßzeit von jeweils 1,5 s aufgenommen. Einzelne Proben wurden im 2θ -Bereich $1,5-15^\circ$ am Lehrstuhl für Silicatchemie der Universität Würzburg gemessen (Diffraktometer Stadi P, Stoe & CIE GmbH, Darmstadt).

Röntgenstreuung (SAXS und WAXS): Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) wurden zweidimensionale SAXS- (Kleinwinkelstreuung, Small Ange X-ray Scattering) und WAXS- (Weitwinkelstreuung, Wide Ange X-ray Scattering) Messungen an parallel ausgerichteten Faserbündeln durchgeführt. Verwendet wurden dabei CuK_{α} -Strahlung (rotierende Anode, 18 kW), Nadelloch-Kollimation und ein doppelter Graphit-Monochromator. Der Strahldurchmesser betrug 0,5 mm, der Abstand zwischen Probe und Detektor 1,3 m. Das Streubild wurde mit einer Auflösung von 1024×1024 Pixel aufgezeichnet.

Rasterelektronenmikroskop (REM): Nach Besputterung der Proben mit Gold wurden über den Sekundär-Elektronendetektor des REM (S800, Hitachi Ltd., Japan) Aufnahmen von Faserbruchflächen, Faseroberflächen und von im Querschliff präparierten Fasern angefertigt.

Stickstoff-Sorption: Das Stickstoff-Sorptionsverhalten pyrolysierter Fasern wurde mit dem Gerät ASAP 2400 (Micromeritics Instruments Corp., Norcross, GA, USA) gemessen. Die Proben (ca. 0,2 g) wurden vor der Messung 16 h bei $200^\circ C$ in Vakuum getrocknet. Fasern, die bei $200^\circ C$ pyrolysiert worden waren, wurden lediglich bei $180^\circ C$ getrocknet.

Helium-Pyknometrie: Die Skelettdichte pyrolysierter Fasern wurde mit einem Helium-Pyknometer (Accupyc 1330, Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA, USA) gemessen. Vor der Messung wurden die Proben 12 Stunden bei $200^\circ C$ in Luft getrocknet. Die bei $200^\circ C$ pyrolysierten Fasern wurden lediglich bei $180^\circ C$ getrocknet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Für die Untersuchung von pyrolysierten Fasern im TEM (CM 12, Philips Research Laboratories, Eindhoven, Niederlande) wurden die Fasern in Harz eingebettet und mit einem Mikrotom Dünnschnitte angefertigt.

Thermoanalyse: Differentielle Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) wurden mit einem Gerät der Firma Setaram (TAG 24, Setaram, Frankreich) durchgeführt. Die Messung der Fasern wurde mit einer Heizrate von 10 K/min in trockener Luft vorgenommen. Bei

den Temperaturangaben zu thermischen Reaktionen handelt es sich um die Maximaltemperaturen der Peaks.

Zugprüfung: Die mechanische Faserprüfung wurde bei Raumtemperatur an einer Zugprüfmaschine mit Gummiklemmbacken (Zwicki 1120, Zwick GmbH & Co., Ulm) durchgeführt. Die Einspannlänge betrug für pyrolysierte Fasern 30 mm und für gesinterte Fasern 50 mm, die Prüfgeschwindigkeit war 4 mm/min.

Festkörper-NMR: Die Koordination der Aluminium-Ionen wurde durch magnetische Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) bestimmt. Dabei wurde die Methode des „Magic Angle Spinning“ MAS-NMR angewandt. Bei einer Magnetfeldstärke von 9,4 Tesla und einer Rotationsfrequenz von 13500 Hz wurde die Resonanzfrequenz der ^{27}Al -Kerne in den Fasern mit dem Gerät Avance DSX 400 (Bruker Analytik GmbH) gemessen. Die chemische Verschiebung der Resonanzfrequenzen ist auf den Komplex $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ bezogen. Durchgeführt wurden die Messungen am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Würzburg.

Lichtmikroskopie: Mit einem Polarisationsmikroskop (E. Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar) wurde die Doppelbrechung von Fasern untersucht.

5. Pyrolyse

Die Abgabe organischer Bestandteile aus den Gel-Fasern und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen in den Fasern wurden für unterschiedliche Temperaturen und Atmosphären untersucht. Ausgangspunkt waren dabei stets Fasern, die bis 140 °C in Luft getrocknet worden waren. Die Gel-Fasern wurden gezielt unterschiedlichen Pyrolysebedingungen unterworfen und anschließend auf ihre chemischen und strukturellen Eigenschaften hin untersucht.

Zur Bezeichnung der Pyrolysebedingungen sollen Probenkürzel für die unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturen eingeführt werden. Der erste Teil der Kennung bezeichnet die während der Pyrolyse zugeführte Atmosphäre. Dabei steht N₂ für Stickstoff, H₂O für Wasserdampf. Die Bezeichnungen HNO₃, NH₃, H₂O₂ und HCl sind nicht im ursprünglichen chemischen Sinn zu verstehen, sondern stehen in dieser Arbeit zur sprachlichen Vereinfachung für die stets wasserhaltigen Gasgemische, die durch das Verdampfen von Salpetersäure („HNO₃“), Ammoniakwasser („NH₃“), Wasserstoffperoxidlösung („H₂O₂“) und Salzsäure („HCl“) entstehen. Die wässrigen Lösungen von HNO₃, NH₃, H₂O₂ und HCl wurden jeweils in 5-molarer Konzentration eingesetzt. Die darauf folgende Zahl entspricht der Pyrolysetemperatur. So steht beispielsweise N₂300 für Fasern, die in Stickstoff bis 300 °C pyrolysiert wurden.

Beim Sieden von Salpetersäure zersetzt sich HNO₃ zum Teil in NO₂ und H₂O. NO₂ steht dabei im Gleichgewicht mit NO und ½ O₂. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt bei 150 °C zu 60 % auf der rechten Seite, bei 600 °C zu 90 % auf der rechten Seite. Die Dimerisierungsreaktion von 2 NO₂ zu N₂O₄ spielt hier nur eine geringe Rolle, da bereits zwischen 27 °C und 100 °C der Anteil dissoziierter Moleküle von 20 % auf 90 % ansteigt [Rie89]. Die während der Pyrolyse vorliegende Atmosphäre kann also als Gemisch aus H₂O, HNO₃, NO₂, NO, und O₂ angesehen werden. Der Gehalt an NO und O₂ nimmt mit der Temperatur auf Kosten des HNO₃- und NO₂-Gehalts zu. Diese Atmosphäre besitzt also sowohl sauren als auch oxidierenden Charakter.

Die durch Verdampfen der Salzsäurelösung erzeugte Atmosphäre aus Wasserdampf und HCl ist dagegen nur sauer und nicht oxidierend.

Durch die thermische Zersetzung von H₂O₂ entsteht beim Verdampfen der Wasserstoffperoxidlösung ein Gemisch aus Wasserdampf und Sauerstoff, also eine oxidierende Atmosphäre, die lediglich geringfügig sauer ist [Rie89, Hol95].

Die Atmosphäre aus verdampftem Ammoniakwasser wirkt alkalisch. Die Zersetzung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff kann bei Anwesenheit von Katalysatoren bereits bei Raumtemperatur einsetzen [Hol95]. Da die katalytische Wirkung der Gel-Fasern auf die Ammoniakzersetzung nicht bekannt ist, bleibt offen, ob durch das verdampfte Ammoniakwasser reduzierende Bedingungen herrschen.

5.1. Pyrolyse in Luft oder Sauerstoff

Zunächst wurden thermische Reaktionen und Masseverluste beim Aufheizen der getrockneten Fasern in trockener Luft anhand von thermoanalytischen Messungen beobachtet. Die dabei mit einer Heizrate von 10 K/min aufgezeichneten DTA/TG-Kurven sind in Abb. 8 zu sehen.

Die Messung zeigt einen endothermen Peak bei 175 °C, der mit einem Masseverlust von 6,5 % verbunden ist. Danach erfolgt eine zweite, stark exotherme Reaktion, die sich über ein Temperaturintervall von etwa 200 K erstreckt. Die Peak-Temperatur liegt bei 365 °C. Nach Abklingen der zweiten Reaktion um 500 °C beträgt die Probenmasse 36 % der Einwaage und ändert sich bis 650 °C nicht mehr.

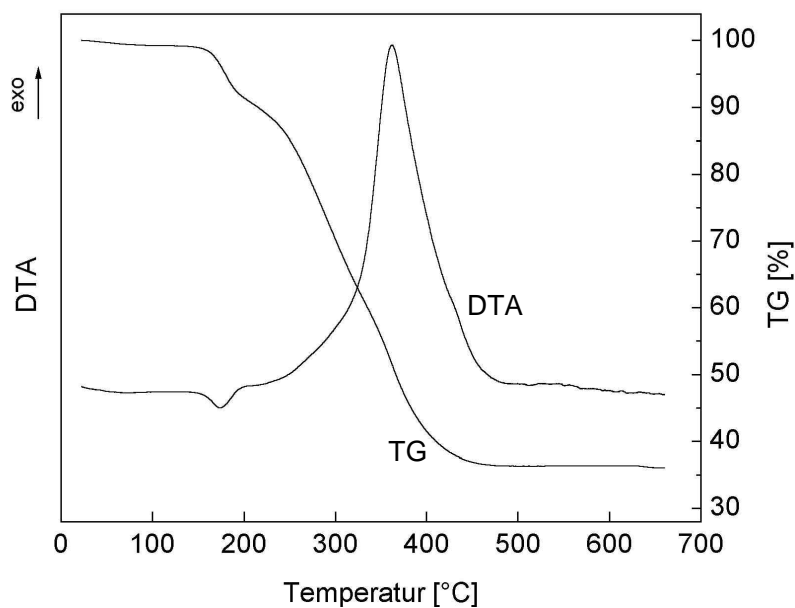


Abb. 8: In Luft mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführte DTA/TG-Messung getrockneter Gel-Fasern.

Die Pyrolyse der Fasern in Luft oder Sauerstoff führte ab 500 °C zu einer inhomogenen Verfärbung der Fasern. Es waren schwarze, braune und farblose Fasern entstanden, die häufig in wenige Zentimeter lange Stücke zerbrochen waren.

Eine Untersuchung dieser Fasern im Licht- und Rasterelektronenmikroskop zeigte ab 600 °C kugelförmige Bereiche (Abb. 9). Diese traten unabhängig von der Färbung der Fasern auf.

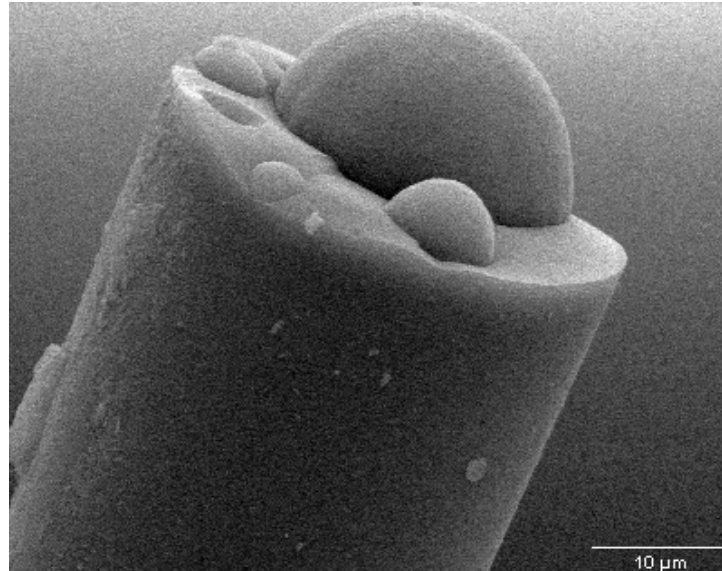


Abb. 9: REM-Aufnahme einer Faser mit kugelförmigen Inhomogenitäten nach 32 h Auslagerung bei 600 °C in Luft.

Durch mehrstündige Auslagerung der Fasern bei 600 °C in Luft nahmen Zahl und Größe der Kugeln zu. Der Durchmesser wuchs teilweise bis zur Größe des Faserdurchmessers an. Röntgendiffraktogramme der Fasern (Abb. 10) zeigen breite Reflexe von YAG und Korund, deren Intensität mit der Auslagerungszeit zunahm.

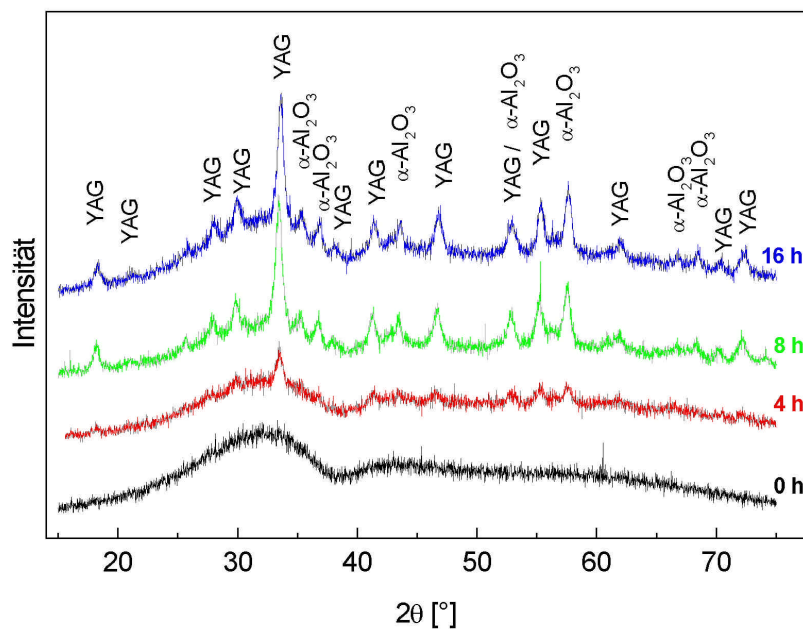


Abb. 10: Röntgendiffraktogramme der Fasern nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 600 °C in Luft.

EDX-Messungen der Kugeln zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede zu der Elementverteilung in den ungestörten Faserbereichen.

Die Atmosphären Luft und reiner Sauerstoff führten bei Thermoanalyse, mikroskopischen Untersuchungen und Röntgendiffraktometrie der Fasern zu vergleichbaren Ergebnissen.

Diskussion des Pyrolyseverhaltens in oxidierender Atmosphäre

Die Thermoanalyse der Fasern zeigte eine erste Reaktion um 175 °C. Diese ist endotherm, verläuft in einem relativ engen Temperaturintervall und hat noch keine Verfärbung zur Folge. Es wird daher angenommen, daß es sich bei der Reaktion um das Verdampfen flüchtiger Bestandteile wie z.B. 2-Butoxyethanol (Siedepunkt 170-172 °C) handelt.

Zwischen 250 °C und 350 °C tritt ein deutlich größerer Masseverlust auf. Die Oxidation unterschiedlicher organischer Gel-Bestandteile führt zu der über ein breites Temperaturintervall andauernden exothermen Reaktion.

Wie die Verfärbung der Fasern zeigt, konnte trotz der oxidierenden Bedingungen eine vollständige Beseitigung der Organik aus den Gel-Fasern in Luft oder Sauerstoff bis 750 °C nicht erreicht werden. Vergleichbare Schwarzfärbung und Kohlenstoffgehalte nach der Pyrolyse in Luft wurden auch bei der Pyrolyse von YAG-Fasern beobachtet [Hol01].

Ab 600 °C kam es zur Kristallisation und zu Bildung und Wachstum kugelförmiger Bereiche in den Fasern. Begünstigt werden diese für YAG und besonders Korund ungewöhnlich niedrigen Kristallisationstemperaturen² möglicherweise durch die stark exotherme Oxidationsreaktion, die zur Folge hat, daß in den Fasern eine deutlich höhere Temperatur herrscht als angegeben [Tay99]. Die mit dem Anwachsen der Kugeln zunehmende Intensität der Röntgenreflexe läßt darauf schließen, daß sich die kristallinen Phasen YAG und Korund innerhalb der Kugeln befinden. Aufgrund der identischen Elementverteilung in den Kugeln und den umgebenden Faserbereichen sowie des Auftretens derjenigen kristallinen Phasen, die der Gesamtstöchiometrie entsprechen, wird angenommen, daß der Kristallisation keine Entmischung über Distanzen in der Größenordnung der Kugeln – also im Bereich mehrerer Mikrometer – vorausgegangen ist. Unter den oxidierenden Bedingungen kam es zur Bildung primärer Kristallisationszentren. Diese Zentren wirken als heterogene Keime bei der kugelförmigen Ausbreitung der kristallinen Bereiche. Bemerkenswert ist zum einen, daß dieses Kristallisationsphänomen nur bei der Pyrolyse in Luft oder Sauerstoff beobachtet wurde, also von der Atmosphäre beeinflusst ist. Zum anderen wurden keine kristallisierten „Halbkugeln“ gefunden, deren Mittelpunkt und Kristallisationszentrum an der Faseroberfläche liegt. Die Keime liegen im Abstand von einigen 10 µm bis 100 µm vor.

Da das lokale Auftreten kristalliner Bereiche zur Schädigung der Faser führte, wurden Luft und Sauerstoff als Pyrolyseatmosphären nicht weiter untersucht.

² Die Kristallisationstemperaturen von YAG in $Y_3Al_5O_{12}$ -Vorstufen liegen typischerweise zwischen 700 und 1300 °C. Korund kristallisiert in Vorstufen des Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 um 1200 °C (s. Kapitel 2.2.4).

5.2. Pyrolyse in Stickstoff und verschiedenen wasserhaltigen Atmosphären

5.2.1. Abgabe des Kohlenstoffs aus den Gel-Fasern

Die getrockneten Gelfasern haben einen hellen, gelblichen Farbton und sind transparent. Im Laufe der Pyrolyse in Stickstoff färben sich die Fasern zwischen 300 °C und 500 °C zunehmend dunkler braun, erscheinen im Lichtmikroskop nach und nach weniger transparent und sind ab ca. 650 °C schwarz. In Abb. 11a ist der Restkohlenstoffgehalt der Fasern nach Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Der Kohlenstoffgehalt der Fasern bleibt bei Pyrolyse in Stickstoff bis 300 °C nahezu auf dem gleichen Niveau wie in den getrockneten Gelfasern. Zwischen 300 °C und 500 °C sinkt der C-Gehalt dann deutlich ab. Zwischen 500 °C und 850 °C bewegen sich die Werte um 7 Masse-%.

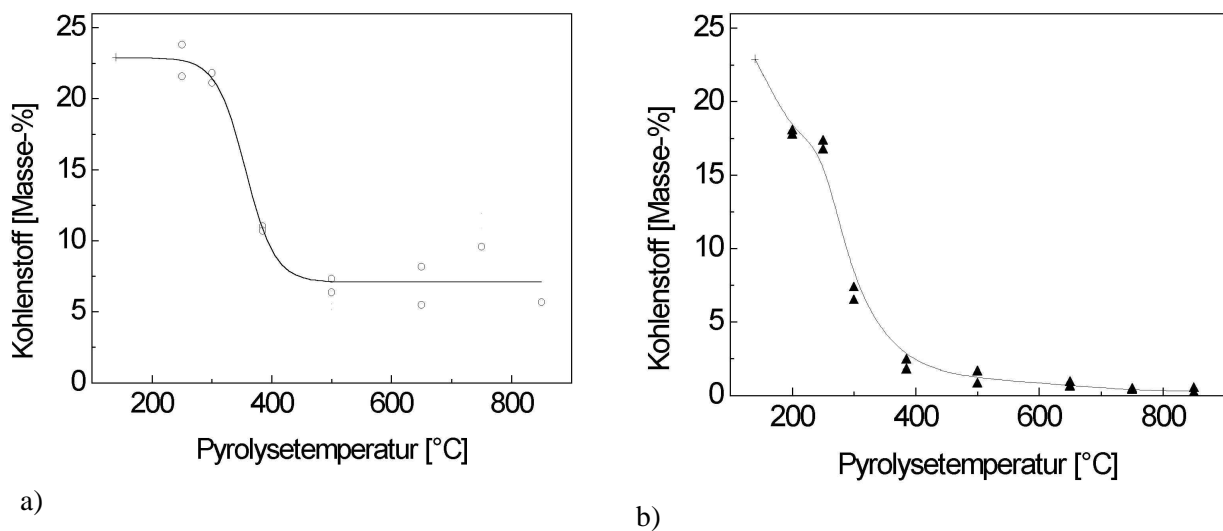


Abb. 11: Restkohlenstoffgehalte in Stickstoff (a) und Wasserdampf (b) pyrolysierter Fasern.

Anders als in Stickstoff verblaßt die ursprüngliche gelbbraune Färbung der Gel-Fasern im Laufe der Pyrolyse in Wasserdampf zunächst. Um 385 °C tritt dann vorübergehend ein kräftiger Braunton auf. Dieser verschwindet jedoch bei weiterer Temperaturerhöhung. Oberhalb 500 °C sind die Fasern farblos und transparent.

In Wasserdampf ist bereits ab 200 °C eine deutliche Abnahme des C-Gehalts zu verzeichnen, bis 385 °C sinkt er unter 2 Masse-%. Noch höhere Temperaturen führen zu einer kontinuierlichen, weiteren Abnahme bis auf 0,4 Masse-% bei 850 °C (Abb. 11b).

In weiteren Versuchen wurde die Atmosphäre durch Verdampfen jeweils 5-molarer Lösungen von Salpetersäure, Salzsäure, Ammoniakwasser oder Wasserstoffperoxid erzeugt. Die Kohlenstoff-Analysen der Fasern sind in Abb. 12 dargestellt. Zum Vergleich sind die C-Gehalte nach der Pyrolyse in reinem Wasserdampf gestrichelt eingezeichnet. In den aus Ammoniakwasser bzw. Wasserstoffperoxidlösung erzeugten Atmosphären verläuft die Abnahme des Kohlenstoffgehalts in den Fasern annähernd so wie in reiner Wasserdampf-atmosphäre und auch die Verfärbung der Fasern ist vergleichbar. Dagegen ist in den Atmosphären aus verdampfter Salpeter- bzw. Salzsäure die Entfärbung der Fasern bei 250 °C bzw. 300 °C bereits deutlich stärker. Die Fasern HNO_3 385 sind bereits farblos. Eine zwischenzeitliche Braunfärbung wie bei der Pyrolyse in Wasserdampf findet hier nicht statt.

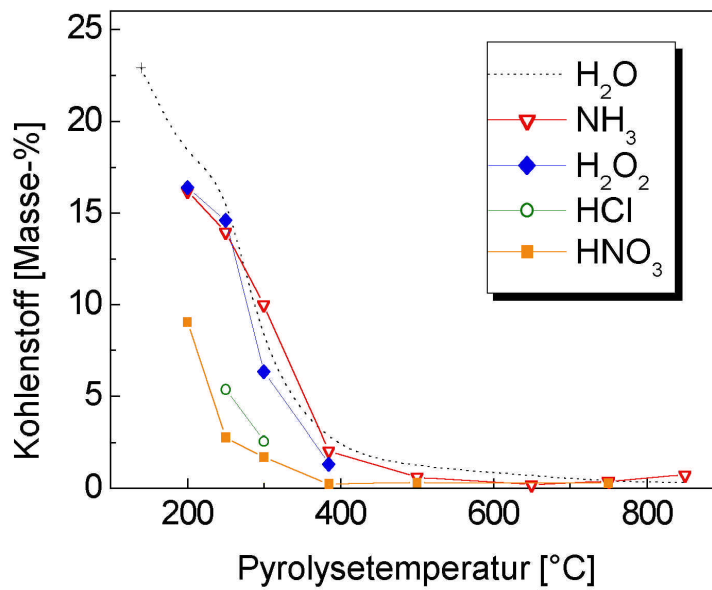


Abb. 12: Kohlenstoffgehalt der Fasern nach Pyrolyse in unterschiedlichen wasserhaltigen Atmosphären.

Hierbei muß erwähnt werden, daß bei der Pyrolyse in den sauren Atmosphären Stickstoff- bzw. Chloratome in die Fasern eingebaut werden (Abb. 13). Der Atommassegehalt an Stickstoff in den Fasern HNO₃300 beträgt 3,9 %. Mit steigender Pyrolysetemperatur sinkt der Atommassegehalt auf 1,5 % bei 750 °C. Ammoniak führt dagegen nicht zum Einbau von Stickstoffatomen in die Fasern. Der Atommassegehalt an Chlor beträgt das 3- bis 4-fache des Stickstoffatomgehalts.

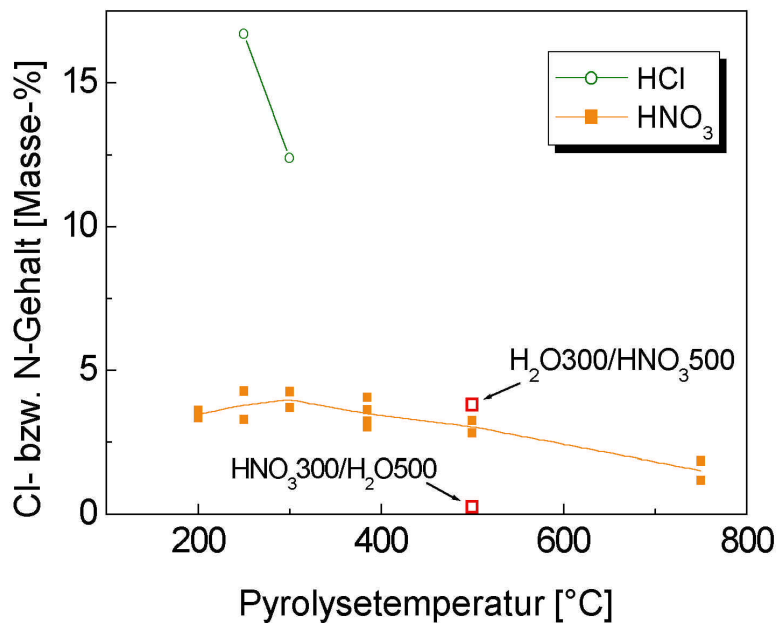


Abb. 13: Stickstoff- und Chloratommassegehalt der Fasern nach Pyrolyse in unterschiedlichen Atmosphären.

Um die Aufnahme von Stickstoffatomen durch die Fasern näher zu ergründen, wurde bei einigen Versuchen die Pyrolyseatmosphäre bei 300 °C gewechselt. Hierzu wurden Fasern, die bis 300 °C in Wasserdampf pyrolysiert worden waren, in den vorgeheizten Ofen eingebracht und zwischen 300 °C und 500 °C in einer Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure behandelt (Probenkennung H₂O300/HNO₃500). Umgekehrt wurden Fasern, die bis 300 °C in der durch Verdampfen von Salpetersäure erzeugten Atmosphäre aufgeheizt worden waren, anschließend in reinem Wasserdampf bis 500 °C weiterpyrolysiert (Probenkennung HNO₃300/H₂O500).

In den Fasern H₂O300/HNO₃500 wurde ein Stickstoffgehalt von 3,3 Atommasse-% gemessen. Bei umgekehrter Reihenfolge der Pyrolyseatmosphären beträgt der Stickstoffgehalt in den Fasern HNO₃300/H₂O500 nur 0,3 Atommasse-% (Abb. 13). Werden die Fasern HNO₃300 mit einer Heizrate von 10 K/min in trockener Luft aufgeheizt (Abkühlen im Ofen mit einer anfänglichen Rate von 20 K/min), so sinkt der Stickstoffatomgehalt auf 0,4 Atommasse-%.

DTA/TG-Messungen der Fasern HNO₃300 zeigen zwei sich überlappende endotherme Peaks bei 390 °C und 450 °C, die zusammen mit einem Masseverlust von 15 % einhergehen.

Diskussion zur Abgabe organischer Gel-Bestandteile in unterschiedlichen Atmosphären

In den Gel-Fasern liegen aufgrund der eingesetzten organischen Eduktbestandteile (Acetat, Hexansäure, Sekundärbutylat, 2-Butoxyethanol) unter anderem Carbonsäuren, Alkohole, Carboxylate, Alkoholate und Ester vor. Letztere sind aufgrund des charakteristischen Geruchs der Gel-Fasern erkennbar.

Die Entfernung organischer Bestandteile aus den Gel-Fasern findet in trockenem Stickstoff im wesentlichen zwischen 300 °C und 500 °C statt und bleibt unvollständig. Diese Zersetzung organischer Reste zu schwarzen, kohlenstoffreichen Rückständen wird häufig bei Solen aus Metall-Alkoholaten beobachtet, die mit geringen Mengen Wasser hydrolysiert wurden [Pie98]. Von Estern, die ebenfalls in den Gel-Fasern enthalten sind, ist bekannt, daß sie sich ab 300 °C in die entsprechende Carbonsäure und ein Alken spalten [Vol95]. Höhere Temperaturen können bis zur Bildung von Aromaten führen. Für die Bildung delokalisierter π -Bindungen spricht auch die schwarze Farbe der Fasern N₂650, N₂750 und N₂850.

Unter Anwesenheit von Wasserdampf verläuft die Abgabe der Organik dagegen deutlich früher und vollständiger als in wasserfreien Atmosphären. Die begünstigte Organik-Freisetzung aus Gel-Fasern und -Schichten unter der Einwirkung von Wasserdampf wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben [Sta89, Kit99, Hir92, Pul98, Pul99]. Unter dem hydrolytischen Einfluß des Wassers können in den Gel-Fasern kovalent gebundene Carboxylate in Carbonsäuren überführt werden, die gasförmig aus den Fasern entweichen [Krü02].

Bei Betrachtung der Kohlenstoffgehalte fallen unter den verschiedenen wasserhaltigen Atmosphären die verdampften Säuren auf. Bei Salpetersäure sinkt der Kohlenstoffgehalt bereits ab 250 °C unter 2,5 Masse-%. Nach Pyrolyse in feuchter HCl-Atmosphäre liegt der Kohlenstoffgehalt bei einem Drittel des Wertes von in reinem Wasserdampf pyrolysierten Fasern. Vermutlich wird die Hydrolyse der Metall-Carboxylate durch Säuren ebenso katalysiert wie die von Aluminium-Alkoholaten [Bri90a].

Salpetersäure wirkt nicht nur sauer, sondern auch oxidierend. Die beschleunigte Abgabe der Organik wird hier jedoch überwiegend der sauren Wirkung zugeschrieben. Zum einen, weil durch die nicht oxidierend wirkende Salzsäure ähnliche Effekte erzielt wurden und zum anderen, weil Wasserstoffperoxid (neutral, oxidierend) keine solche Wirkung erzielt. Auch

zeigte die DTA-Messungen in Luft (Abb. 8) erst oberhalb 250 °C Oxidationsreaktionen. Dies ist plausibel, da die Thermolyse von Metall-Carboxylaten zunächst zur Spaltung in Carbonate und Ketone führt und erst ab ca. 300 °C die Ketone oxidiert werden. [Meh83].

Zusammenfassend kann die Entfernung organischer Bestandteile aus den Gel-Fasern in den verschiedenen Atmosphären folgendermaßen beschrieben werden.

Stickstoff: Nach dem Entweichen leicht flüchtiger Moleküle findet zwischen 300 °C und 500 °C eine Thermolyse der Organik statt. Ein Teil der Thermolyseprodukte wird abgegeben, der Rest wandelt sich zu schwerflüchtigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen um.

Wasserdampf: Die Carboxylat-Liganden der Kationen werden zu Carbonsäuren hydrolysiert und entweichen. Das frühzeitige Entweichen großer Teile der Organik bereits unterhalb 300 °C verhindert die Bildung schwerflüchtiger Pyrolysereste bei höheren Temperaturen.

Saurer Wasserdampf: Saure Bedingungen verstärken um 200 °C die Hydrolyse und Freisetzung von organischen Bestandteilen.

Der durch die Zersetzung von H₂O₂ freigesetzte Sauerstoff bzw. der aus dem Ammoniakwasser freigesetzte Ammoniak führen zu vergleichbaren Kohlenstoffgehalten der Fasern wie eine reine Wasserdampf-Atmosphäre. Weder die oxidierende Eigenschaft des Sauerstoffs noch die alkalischen bzw. reduzierenden Eigenschaften von Ammoniak wirken sich auf die Abgabe der Organik aus.

Neben Stickstoff und Wasserdampf wurde aufgrund der frühen Abgabe der Organik die aus verdampfter Salpetersäure bestehende Atmosphäre für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Diskussion zur Natur des Stickstoffs in den Fasern

Nach Pyrolyse in der durch Verdampfen von Salpetersäure erzeugten Atmosphäre lassen sich bis zu 4 Masse-% Stickstoff in den Fasern nachweisen. In welcher Form die Stickstoffatome chemisch in den Fasern gebunden sind, soll im folgenden diskutiert werden

Die praktisch vollständige Abgabe der bis 300 °C aufgenommenen Stickstoffatome durch Erhitzen der Fasern in Wasserdampf bis 500 °C (Proben HNO₃300/H₂O500) oder trockener Luft bis 900 °C läßt darauf schließen, daß die in dem Material nachgewiesenen Stickstoffatome nicht unter Bildung eines oxinitridischen Netzwerks in den Fasern gebunden waren. Die Temperaturen für die Aufnahme (ab 200 °C) und die Abgabe (ab 385 °C) von Stickstoffatomen durch das Material sind sowohl für die Bildung wie auch für die Denitridierung Sol-Gel-abgeleiteter, oxinitridischer Netzwerke untypisch [Wan02, Pie98]. Die in der Thermoanalyse vorgefundenen zwei endothermen Peaks bei 390 °C und 450 °C, die zusammen mit einem Masseverlust von 15 % einhergehen, sprechen für das Vorliegen von Nitrat. In der Literatur wird die Zersetzung von Nitratgruppen ebenfalls als endotherm [Pac02] beschrieben und tritt bei mehrkomponentigen Vorstufen beispielsweise zwischen 280 °C und 500 °C (YAG-Vorstufe [Lu02]) oder um 313 °C (Vorstufe für NiFe₂O₄ in SiO₂-Matrix [Li00b]) auf.

Vermutlich wurden beim Abkühlen der Faserproben Reste der verdampften Salpetersäure an der Oberfläche der porösen Faser in Form von Nitrat, Nitrit oder als Salpetersäure adsorbiert.

5.2.2. Koordination der Aluminium-Ionen

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde auf Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch Abgabe organischer Bestandteile eingegangen. Darüber hinaus ändert sich auch die chemische Struktur des anorganischen Netzwerks durch Koordinationswechsel der Metallionen. Um dies zu untersuchen, wurde die Koordination der ^{27}Al -Ionen mittels MAS-NMR-Messungen für getrocknete Gel-Fasern und pyrolysierte Fasern bestimmt. Mit 82 Mol-% stellen die Al-Ionen den überwiegenden Anteil der Kationen in der Zielzusammensetzung dar.

Resonanzfrequenzen von +15 ppm bis -30 ppm werden sechsfacher Koordination (Al^{VI}) und Verschiebungen von +80 ppm bis +50 ppm vierfacher Koordination (Al^{IV}) zugeordnet [Dup88]. Verschiebungen zwischen +40 ppm und +25 ppm werden auf fünffache Koordination [Dup88] oder verzerrte Tetraeder [Pee97] zurückgeführt. Im Vergleich zu Aluminiumsilicaten sind die Resonanzfrequenzen der drei genannten Al-Spezies um bis zu 10 ppm zu positiveren Werten hin verschoben [Mac99]. Dies wird auf die abschirmende Wirkung der großen Y^{3+} -Ionen zurückgeführt.

In Abb. 14 sind die NMR-Spektren von getrockneten Gel-Fasern sowie von Fasern nach der Pyrolyse in Wasserdampf gezeigt. Die Gel-Fasern zeigen ein starkes, für sechsfache Koordination typisches Signal um +4 ppm. Schwächere Signale um +33 ppm und +64 ppm belegen, daß auch vierfach und fünffach koordinierte Al-Ionen vorhanden sind, jedoch in deutlich geringerem Maße. Zwar bleibt bei Pyrolyse in Wasserdampf die oktaedrische Koordination durchweg vorherrschend, jedoch findet oberhalb 500 °C eine deutliche Zunahme der Intensitäten für vierfache und fünffache Koordination auf Kosten der oktaedrischen Koordination statt.

Wie Abb. 15 zeigt, unterscheidet sich die Entwicklung der Al-Koordination für die einzelnen Atmosphären. Während sich bei 300 °C die Intensitätsverhältnisse für die Atmosphären Wasserdampf und Stickstoff nur geringfügig unterscheiden und denen der Gel-Fasern sehr ähnlich sind, ist die Umstrukturierung hin zu niedrigeren Koordinationen in verdampfter Salpetersäure bereits deutlich weiter fortgeschritten.

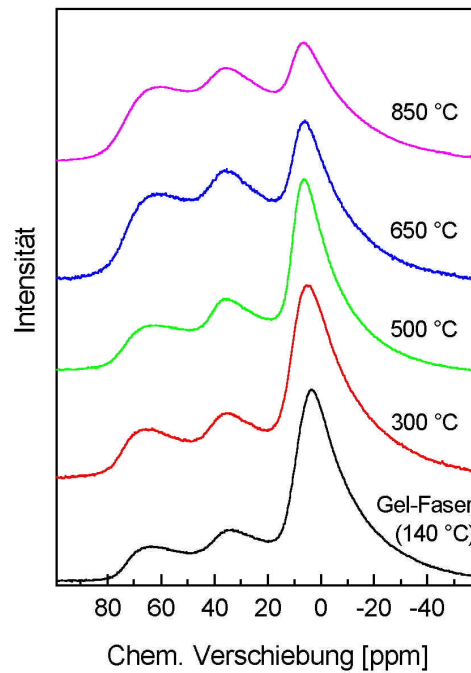


Abb. 14: ^{27}Al MAS-NMR von getrockneten Gel-Fasern und in Wasserdampf pyrolysierten Fasern.

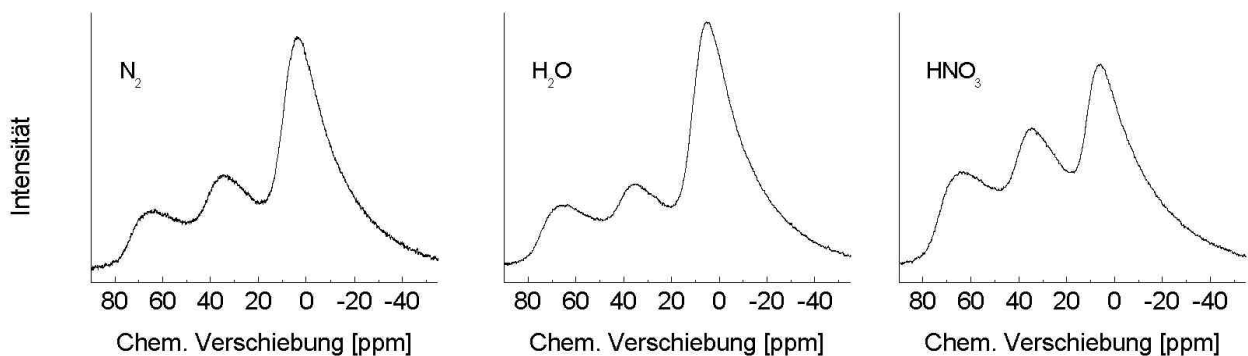


Abb. 15: ^{27}Al MAS-NMR von Fasern und nach der Pyrolyse bis 300 °C in Stickstoff (links), Wasserdampf (mitte) und der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure (rechts).

Nach der Pyrolyse bis 500 °C sind die Unterschiede noch stärker ausgeprägt (Abb. 16). Bei Pyrolyse der Fasern in Stickstoff sinkt das Signal für sechsfache Koordination stark ab. Die fünffache Koordination von Aluminium ist, wie das Signal um +35 ppm zeigt, noch vor der tetraedriscen (+62 ppm) und der oktaedriscen (+7 ppm) am häufigsten vertreten. In Wasserdampf dagegen bleibt die oktaedrische Koordination der Al-Ionen vorherrschend. Der Anteil tetraedriscer und fünffacher Koordination ist in den Fasern $\text{HNO}_3/500$ und $\text{HNO}_3/300/\text{H}_2\text{O}/500$ annähernd so hoch wie der sechsfacher Koordination.

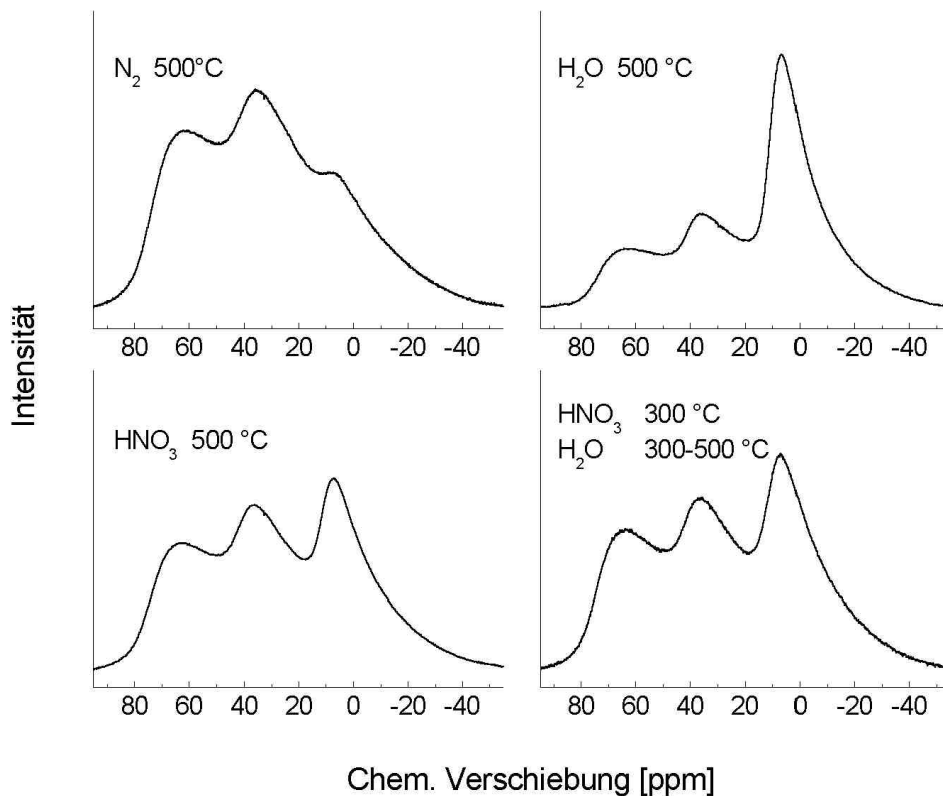


Abb. 16: ^{27}Al MAS-NMR von Fasern nach Pyrolyse bis 500 °C in unterschiedlichen Atmosphären.

Diskussion zur Koordination der Aluminium-Ionen

Ausgehend von einer überwiegend oktaedrischen Koordination findet im Lauf der Pyrolyse generell eine Umstrukturierung der Al-Ionen zu niedrigeren Koordinationen statt. Diese Koordinationsentwicklung bei der Pyrolyse wurde auch in amorphen YAG-Vorstufen [Mac99, Hol01] oder teilamorphen Al_2O_3 -Vorstufen [Kur02] vorgefunden.

In Wasserdampf erreichen die 4- und 5-fachen Koordinationen erst oberhalb 500 °C größere Anteile. In Stickstoff oder verdampfter Salpetersäure findet diese Umstrukturierung zu niedrigeren Koordinationen bereits bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Aluminium-Ionen weisen also durch die verbleibenden Organikreste (Pyrolyse in N_2) bzw. unter dem Einfluß der Stickoxide (Pyrolyse in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure) eine höhere Mobilität auf. Bei den Fasern $\text{HNO}_3/300/\text{H}_2\text{O}/500$ bleibt der hohe Anteil niedrig koordinierter Aluminium-Ionen auch nach dem Wechsel der Atmosphäre zu reinem Wasserdampf erhalten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß während der Pyrolyse in reinem Wasserdampf der Umbau von Aluminiumionen von der oktaedrischen hin zu niedrigeren Koordinationen am

wenigsten ausgeprägt ist. Dagegen führt der Einfluß von Stickoxiden (ab 300 °C) oder Restorganik (ab 500 °C in Stickstoff-Atmosphäre) zu einer vermehrten Umlagerung in die vier- und fünffache Al-Koordination.

5.3. Strukturelle Veränderungen der Fasern

Im Laufe der Überführung in ihre oxidische Form finden zusätzlich zur Abgabe organischer Bestandteile und der Änderung der Al-Koordination weitere strukturelle Veränderungen in den Gel-Fasern statt. Anhand physikalischer Charakterisierungsmethoden sollen diese im Folgenden für die Pyrolyse in Stickstoff, Wasserdampf und der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure dargestellt werden.

5.3.1. Rasterelektronenmikroskopie

REM-Untersuchungen an den Fasern zeigten, daß durch Pyrolyse in Stickstoff sowie in den wasserhaltigen Atmosphären rißfreie Fasern erzielt werden konnten. Abb. 17 zeigt eine Faser nach der Pyrolyse in Wasserdampf bis 385 °C. Das Aussehen der Faser ist ebenso typisch für Pyrolysen zwischen 200 °C und 850 °C in den anderen untersuchten Atmosphären (außer Luft/Sauerstoff).

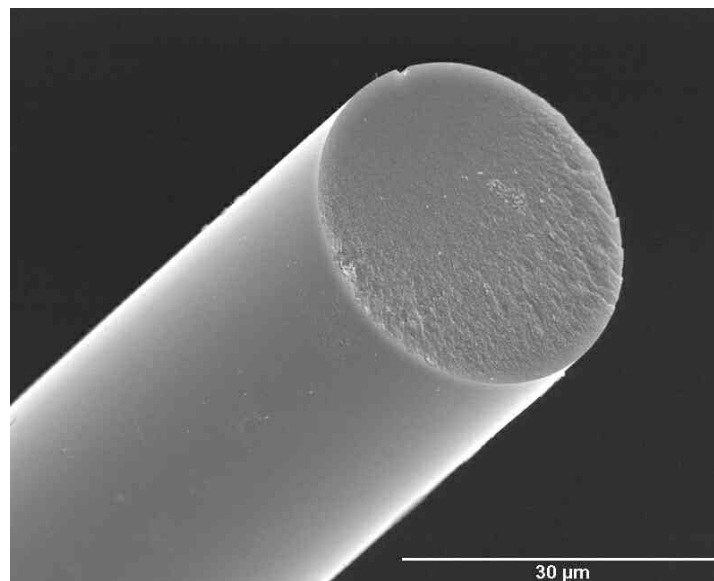


Abb. 17: Faser nach der Pyrolyse bis 385 °C in Wasserdampf.

Auch bei höherer Vergrößerung sind bei keiner der Atmosphären Inhomogenitäten oder Poren in den Fasern erkennbar. Die Auflösungsgrenze des eingesetzten REMs liegt bei ca. 75 nm.

5.3.2. Schwindung

Der Verlauf der Längenschwindung nach Pyrolyse der Fasern in den unterschiedlichen Atmosphären ist in der Abb. 18 gezeigt. Von der Bestimmung der Schwindung senkrecht zur Faserachse wurde abgesehen, da die Durchmesserabweichung innerhalb einer Faser entlang weniger Zentimeter in der Größenordnung der temperaturbedingten Schwindung lag.

Bis 300 °C findet in Stickstoff nur eine geringfügige Schwindung der Fasern von 4 % statt. Zwischen 300 °C und 500 °C nimmt die Länge mit weiteren 25 % Schwindung am stärksten ab. Oberhalb 500 °C findet keine weitere Schwindung statt.

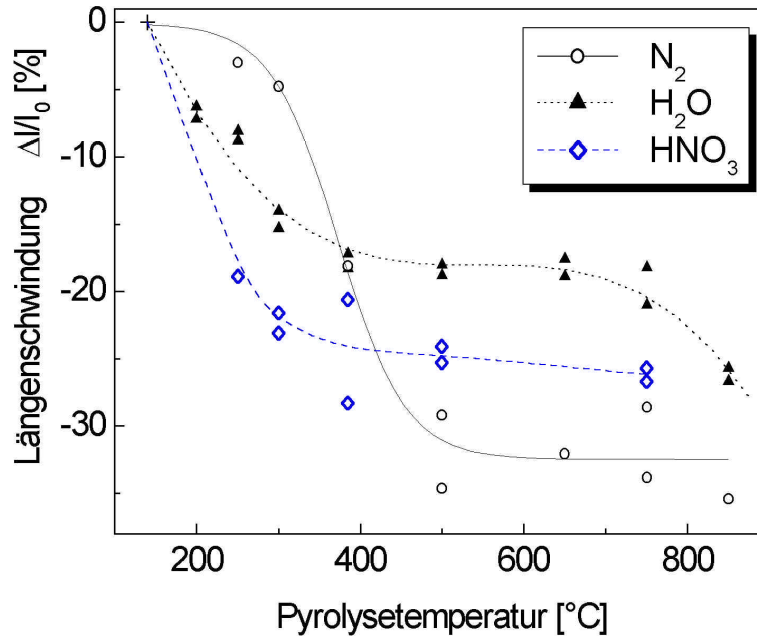


Abb. 18: Schwindung der Fasern in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre.

Im Gegensatz dazu schwinden die Fasern in Wasserdampf bis 300 °C bereits um 15 %. Zwischen 385 °C und 650 °C durchläuft die Schwindungskurve einen Plateauwert von ungefähr -18 %. Oberhalb 650 °C ist ein zweiter Schwindungsvorgang zu verzeichnen. In diesem Temperaturbereich findet praktisch keine weitere Abgabe von Organik statt (s. Abb. 11).

Durch Pyrolyse in verdampfter Salpetersäure findet eine größere Schwindung statt als in reinem Wasserdampf. Bei höheren Temperaturen lag die Schwindung der Fasern mit -25 % zwischen derjenigen in Wasserdampf und Stickstoff.

Diskussion des Schwindungsverhaltens

In Stickstoff korrespondiert der Verlauf der Faserschwindung mit der Abgabe von Kohlenstoff (Abb. 11) aus den Fasern. Die Entfernung organischer Bestandteile und Relaxationsvorgänge im amorphen Netzwerk sind für die Verringerung der Faserlänge verantwortlich.

Auch bei der Pyrolyse in Wasserdampf steht das Schwindungsverhalten bis 650 °C mit der Abgabe der Organik direkt im Zusammenhang. Oberhalb 650 °C setzt jedoch ein weiterer Schwindungsvorgang ein, während der Kohlenstoffgehalt in diesem Temperaturbereich kaum noch sinkt. Die Verdichtung der amorphen Struktur durch weitere Zunahme des Anteils niedrig koordinierter Aluminiumionen erscheint als Erklärung für die weitere Zunahme der linearen Schwindung um 6 % nicht ausreichend. Wie später gezeigt wird (s. Kapitel 3.3.4), findet hier ein Sintervorgang im amorphen Zustand statt.

Obwohl nach Pyrolyse in Stickstoff deutlich mehr Kohlenstoff in den Fasern zurückbleibt, ist die Schwindung zwischen 500 °C und 650 °C um rund 50 % höher als in Wasserdampf. Dies beruht auf der unterschiedlich stark ausgeprägten Relaxation des anorganischen Netzwerks.

Wie die MAS-NMR-Messungen zeigen, findet bei Pyrolyse in Wasserdampf kaum eine Umlagerung der 6-fach koordinierten Al-Ionen statt. Dagegen ist bei Pyrolyse in Stickstoff durch die verbleibende Restorganik die Mobilität der Ionen höher und ermöglicht so eine Schwindung der Fasern.

Sind in der Wasserdampf-atmosphäre zusätzlich Stickoxide enthalten, findet eine deutlich stärkere Schwindung statt. Bei niedrigen Temperaturen ($< 300\text{ °C}$) ist hierfür die frühere Abgabe der Organik verantwortlich. Zwischen 385 °C und 750 °C sind die Kohlenstoff-Gehalte jedoch vergleichbar denjenigen in reinem Wasserdampf pyrolysierter Fasern. Dagegen ist ab 300 °C die Veränderung in der Koordination der Aluminiumionen wesentlich deutlicher ausgeprägt, so daß sich auch hier die größere Schwindung durch die höhere Mobilität der Ionen im amorphen Netzwerks erklärt.

Die Volumenschwindung der Fasern konnte aufgrund der Durchmesserschwankung nicht bestimmt werden. Wie in den Abschnitten 5.4.7 und 5.4.8 gezeigt wird, sind die Fasern jedoch isotrop, so daß auch eine isotrope Schwindung zu erwarten ist.

5.3.3. Dichte

Die makroskopische Dichte der Fasern (Masse / äußeres Faservolumen) war experimentell nicht zugänglich. Mit dem Helium-Pyknometer kann jedoch das Skelettvolumen, d.h. das äußere Faservolumen abzüglich des für Helium frei zugänglichen Porenvolumens gemessen und daraus die Skelettdichte berechnet werden (für Fasern ohne offene Porosität ist die Skelettdichte gleich der makroskopischen Dichte). Die so bestimmten Skelettdichten der Fasern sind für die drei unterschiedlichen Pyrolyseatmosphären in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 20 gezeigt.

Bei der Pyrolyse in Stickstoff beginnt die Dichte der Fasern ab 300 °C deutlich zu steigen. Bis 850 °C nimmt sie stetig zu, wobei sich die Dichtezunahme mit der Temperatur verlangsamt.

In Wasserdampf beginnt der Anstieg der Dichte zwischen 140 °C und 200 °C . Im Vergleich zu Stickstoff liegt die Dichte für die verschiedenen Pyrolysetemperatur $0,3$ bis $0,7\text{ g/cm}^3$ höher.

In verdampfter Salpetersäure steigt die Dichte bei 200 °C bereits deutlich stärker an als in reinem Wasserdampf, ändert sich bei weiterer Temperaturerhöhung zunächst jedoch kaum und steigt erst oberhalb 385 °C wieder an. Bei 750 °C liegt die Skelettdichte noch deutlich unter der von in Wasserdampf pyrolysierten Fasern.

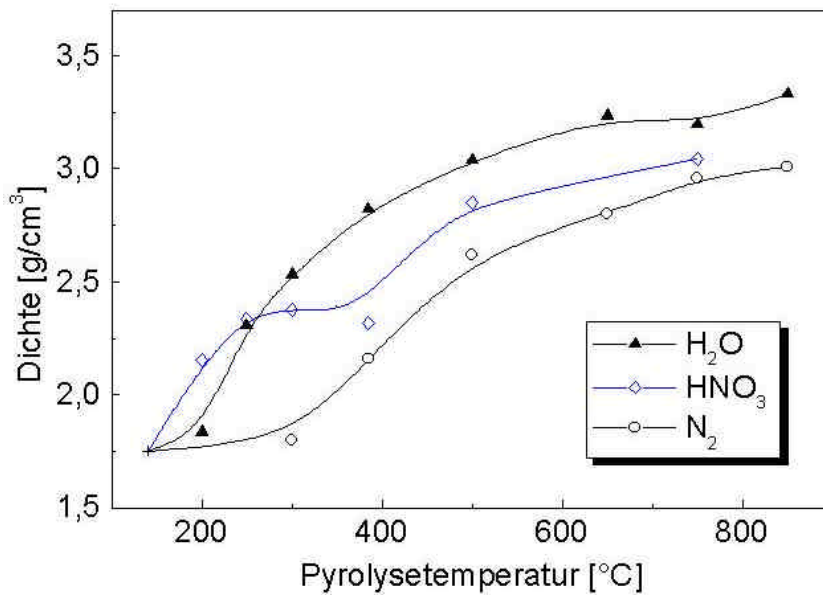


Abb. 20: Skelettdichten der amorphen Fasern nach Pyrolyse in unterschiedlichen Atmosphären.

Diskussion der Skelettdichte

Der erste Anstieg der Dichte ist jeweils auf das Entweichen organischer Bestandteile zurückzuführen. In der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure erstreckt sich dies bis etwa 250 °C, in reinem Wasserdampf bis rund 385 °C und in Stickstoff bis 500 °C.

Oberhalb dieser Temperaturen finden Veränderungen der chemischen Zusammensetzung (Kohlenstoffgehalt) kaum noch statt. Der weitere Anstieg der Dichte ist auf die Verdichtung des anorganischen, amorphen Materials zurückzuführen. Diese Verdichtung beruht auf der Verringerung des freien Volumens im amorphen Netzwerk durch Koordinationswechsel der Kationen bzw. Umlagerung der Koordinationspolyeder [Bri90b].

Bei Pyrolyse in verdampfter Salpetersäure durchläuft die Dichte der Fasern zwischen 250 °C und 385 °C ein Plateau. Vermutlich sind in diesem Temperaturbereich thermische Aktivierung und Zeit unzureichend für den Platzwechsel der Ionen.

Die Skelettdichte der Fasern ist nach Pyrolyse in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure ab 300 °C niedriger als in Wasserdampf, obwohl die Kohlenstoffgehalte annähernd gleich sind. Folglich müssen entweder in dem Material eingeschlossene Poren vorliegen oder das amorphe Gerüst weniger dicht gepackt sein. Die Unterschiede im anorganischen Netzwerk sind durch die Al-Koordination belegt, das Vorhandensein geschlossener Poren bleibt dagegen unklar.

Die theoretische Dichte der kristallinen Zielzusammensetzung aus YAG und Korund beträgt 4,2 g/cm³. Die Dichten der amorphen Materialien liegen damit für sämtliche Pyrolysebedingungen deutlich unter diesem Wert.

5.3.4. Stickstoff-Sorptionsmessungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie die Charakterisierung von Poren wurde anhand von Stickstoff-Sorptionsmessungen durchgeführt. An getrockneten Gel-Fasern wurde keine zur Datenauswertung ausreichende Menge Stickstoff adsorbiert. Auch nach Pyrolyse der Fasern in Stickstoff bei Temperaturen zwischen 200 °C und 850 °C änderte sich dieses Stickstoff-Sorptionsverhalten nicht.

Pyrolyse in Wasserdampf

Nach Pyrolyse in Wasserdampf lag für Pyrolysetemperaturen oberhalb 200 °C ein deutlich höheres Adsorptionsvermögen für Stickstoff vor. Die Adsorptions-/ Desorptionsisothermen änderten mit steigender Behandlungstemperatur ihre charakteristische Form (Abb. 21). Bei Fasern mit niedrigen Pyrolysetemperaturen (250-300 °C) wurden entsprechend der Klassifikation nach Brunauer, Deming, Deming und Teller (BDDT) Typ I Isothermen gemessen. Höhere Temperaturen führten zu Typ IV Isothermen. Allgemein werden Isothermen vom Typ I Feststoffen mit Mikroporen (Radien < 1 nm) zugeordnet, während Typ IV Isothermen auf Mesoporen (Radien 1-25 nm) zurückgeführt werden [Rou99].

Um Aufschluß über die Porengröße zu erhalten, wurde die Auswertung der Desorptionsdaten entsprechend der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [Rou99] verwendet. Die differentielle Porenradienverteilung für verschiedene Pyrolysetemperaturen in Wasserdampf ist in Abb. 22 zu sehen. Die BJH-Auswertung ist nur für Mesoporen gültig und für die Fasern H₂O300 nur bedingt möglich. Oberhalb 300 °C liegen die Poren in einer engen Radienverteilung vor. Das Maximum dieser Verteilung verschiebt sich mit steigender Temperatur von 1,8 nm bei 385 °C zu 4,3 nm bei 750 °C. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung auf 850 °C führt wieder zu einer leichten Verschiebung zu geringeren Radien.

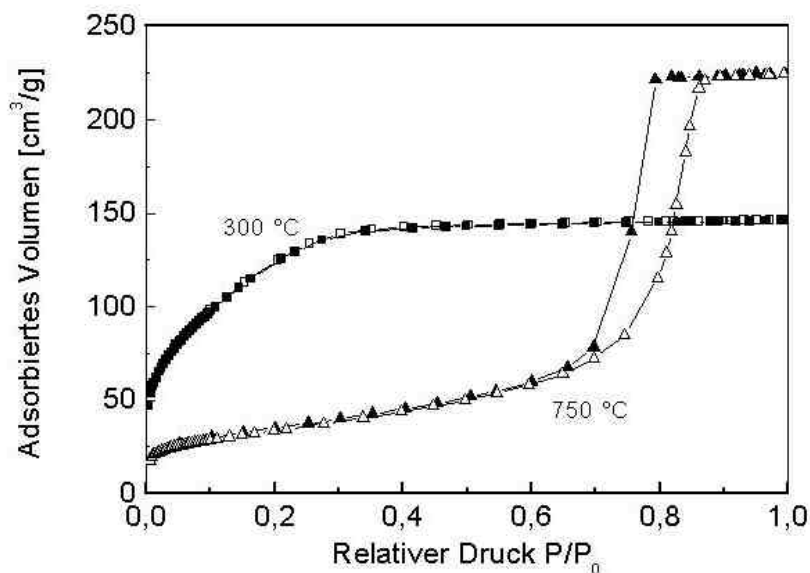


Abb. 21: Adsorptions- und Desorptions-Isothermen von Fasern, die in Wasserdampf bis 300 °C bzw. 750 °C pyrolysiert wurden.

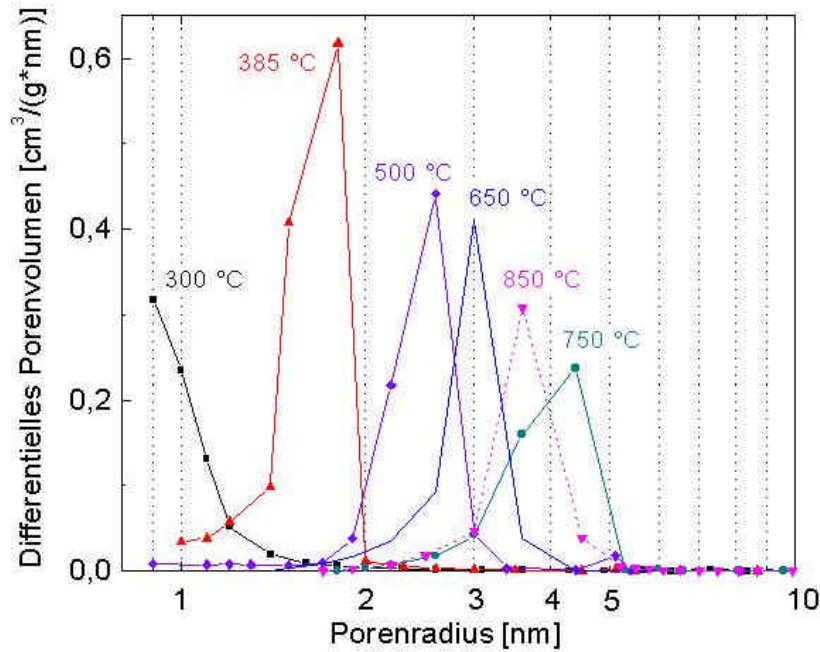


Abb. 22: Differentielle Porenradialverteilung in Wasserdampf pyrolysierten Fasern.

Die spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) sowie das nach BJH berechnete kumulative Porenvolumen der in Wasserdampf pyrolysierten Fasern ist in Abb. 23 gezeigt. Oberhalb 200 °C steigt die spezifische Oberfläche stark an. Nach Durchlaufen des Maximums bei 300 °C nimmt die spezifische Oberfläche der Fasern schnell wieder ab und läuft in Wasserdampf zwischen 500 °C und 850 °C langsam gegen $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

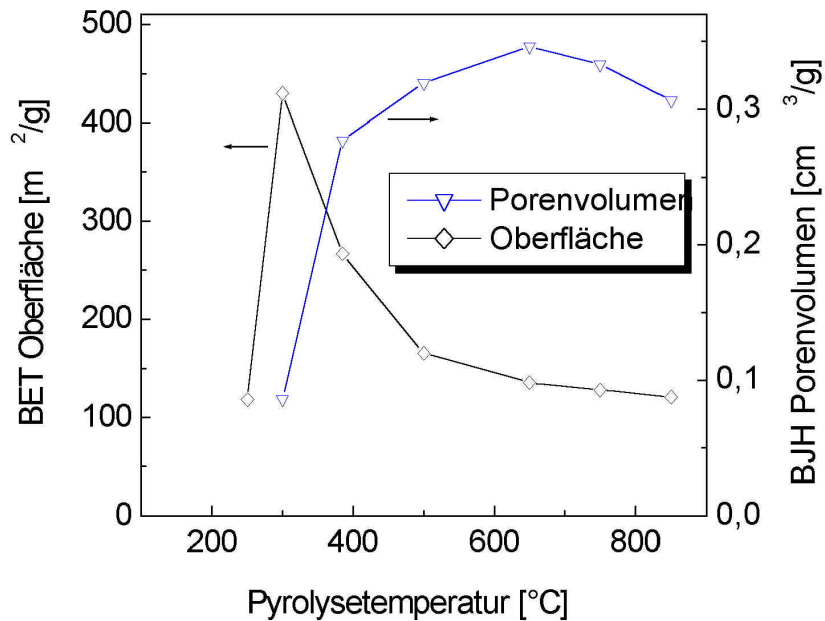


Abb. 23: Spezifische Oberfläche und kumulatives Porenvolumen in Wasserdampf pyrolysierten Fasern.

Pyrolyse in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure

Nach Pyrolyse in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure lag erst oberhalb 300 °C ein ausreichendes Adsorptionsverhalten der Fasern vor. Sorptions-Isothermen vom Typ I wurden nicht vorgefunden. Die spezifischen Oberflächen und das Porenvolumen (Abb. 24a) sind deutlich geringer als bei Fasern, die in Wasserdampf pyrolysiert worden waren (vgl. Abb. 23).

Die Porenradienverteilungen für Pyrolysetemperaturen zwischen 385 °C und 750 °C sind in Abb. 24b gezeigt. Die Radien sind bei 385 °C geringfügig, bei 500 °C und 750 °C deutlich kleiner als für die entsprechenden Temperaturen in Wasserdampf.

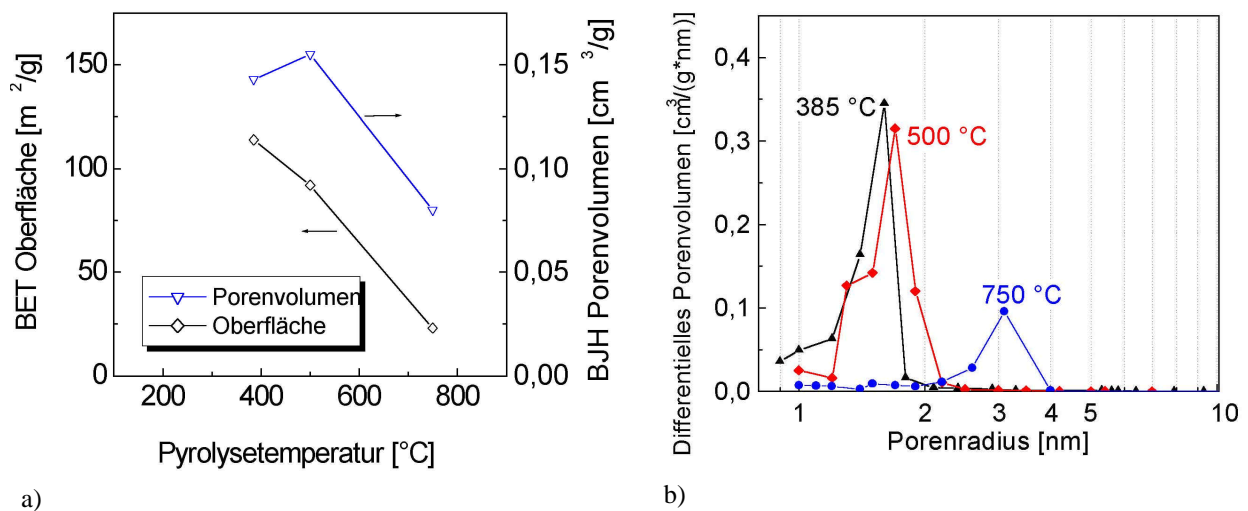


Abb. 24: Stickstoff-Sorptionsmessung nach Pyrolyse in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure: a) Spezifische Oberfläche (BET) und kumulatives Porenvolumen (BJH, Desorptionsdaten), b) Differentielle Porenradienverteilung (BJH, Desorptionsdaten).

Pyrolyse in wechselnder Atmosphäre

Das Stickstoff-Sorptionsverhalten nach der Pyrolyse in wechselnder Atmosphäre wurde an den Fasern H₂O300/HNO₃500 und HNO₃300/H₂O500 gemessen. Die Ergebnisse sind zum Vergleich den Daten von Fasern gegenübergestellt, die durchgehend bis 500 °C in Wasserdampf bzw. in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure pyrolysiert wurden (Tab. 4).

Bei den Fasern H₂O300/HNO₃500 verringert sich zwischen 300 °C und 500 °C unter dem Einfluß von Stickoxiden das in reinem Wasserdampf bis 300 °C entstandene kumulative Porenvolumen stärker als bei den Proben H₂O500.

Werden die Fasern bis 300 °C in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure und anschließend bis 500 °C in Wasserdampf pyrolysiert, entsteht eine sehr ähnliche Porencharakteristik wie bei durchgehender Pyrolyse in verdampfter Salpetersäure.

Tab. 4: Spezifische Oberfläche (BET), kumulatives Porenvolumen (BJH) und mittlerer Porenradius (BJH) nach Pyrolyse bis 500 °C in unterschiedlichen Atmosphären.

	BET-Oberfläche [m ² /g]	kum. Porenvolumen [cm ³ /g]	mittl. Porenradius [nm]
H ₂ O500	165	0,32	3,0
H ₂ O300/HNO ₃ 500	112	0,24	3,0
HNO ₃ 300/H ₂ O500	98	0,16	1,7
HNO ₃ 500	92	0,16	1,6

Diskussion der Stickstoff-Sorptionsmessungen

Gel-Fasern und in Stickstoff pyrolysierte Fasern adsorbieren nur geringe Mengen Stickstoff. Das heißt diese Fasern besitzen keine offenen Mikro- oder Mesoporen (Porenradien < 1 nm bzw. 1-25 nm). Das Fehlen einer offenen Porosität nach der Pyrolyse der Fasern in Stickstoff steht im Zusammenhang mit der Abgabe der Organik. Der Großteil der organischen Verbindungen wird erst oberhalb 300 °C abgegeben und auch bei hohen Temperaturen verbleibt noch Restorganik in den Fasern. Wie die starke Schrumpfung und die Koordinationsänderungen der Aluminiumionen zeigen, finden hier größere Umlagerungsvorgänge des anorganischen Materials statt, die eine Entstehung von Poren verhindern.

In Wasserdampf läßt die Abgabe organischer Bestandteile aus den Gel-Fasern zunächst Mikroporen entstehen. Diese erzeugen in den Fasern eine große innere Oberfläche, enthalten aber kaum Volumen. Dies erklärt die starke Zunahme der spezifischen Oberfläche ohne die Bildung eines größeren Porenvolumen bis 300 °C. In reinem Wasserdampf führt die Vergrößerung der Porenstruktur durch Anwachsen der Porenradien mit steigenden Temperaturen dann zu einer Absenkung der inneren Oberfläche. Solch eine Vergrößerung der Porenstruktur ist typisch für einen Alterungsprozeß in Gelen und findet insbesondere unter hydrothermalen Bedingungen statt [Bri90a]. Durch Oberflächendiffusion kommt es hierbei zum Stofftransport, und zwar weg von konvexen oder schwach konkaven Oberflächen (große Poren) hin zu stark konkav gekrümmten Oberflächen mit kleinen Krümmungsradien (kleine Poren).

Die Abnahme von Porenradien und Porenvolumen oberhalb 750 °C ist auf einen einsetzenden Sintervorgang zurückzuführen. Hinweis für eine solche Verdichtung des Materials ist auch die Schwindung der Fasern in diesem Temperaturbereich.

In der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure entweichen die organischen Bestandteile bereits 50-100 K früher als in reinem Wasserdampf. Das anorganische Netzwerk ist dabei noch weniger starr. Die beim Entweichen der Organik entstandenen „Leerräume“ können deshalb direkt nach ihrer Entstehung abgebaut bzw. geschlossen werden. Im Temperaturbereich 200-385 °C entsteht also bereits deutlich weniger Porosität als in reinem Wasserdampf. Darüber hinaus wird bereits entstandene Porosität schneller abgebaut. Wie die NMR-Messungen gezeigt haben, findet in Anwesenheit der Stickoxide bei Temperaturen oberhalb 300 °C (also nach Abgabe der Organik und Überführung in die oxidischen Struktur) in grøße-

rem Umfang eine Ionen-Umlagerung statt als in reinem Wasserdampf. Dies führt zu dem schnelleren Abbau von spezifischer Oberfläche und der geringeren Vergrößerung der Poren der Proben H₂O300/HNO₃500. Die Porenvergrößerung durch Oberflächendiffusion wird in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure durch die stärkere Schwindung der Fasern überlagert, weshalb trotz erhöhter Mobilität der Al-Ionen (Oberflächendiffusion) die Porenradien weniger anwachsen als in Wasserdampf.

5.3.5. Abschätzung der Porosität in Wasserdampf pyrolysierter Fasern

Da das äußere Volumen der Fasern nicht bestimmt werden konnte, war eine direkte Bestimmung der Porosität nicht möglich. Deshalb soll im Folgenden die Porosität aus den vorhandenen Daten abgeschätzt werden.

Die REM-Untersuchungen mit einer Auflösungsgrenze von ca. 75 nm ließen keine Poren in den Fasern erkennen. So kann angesichts der N₂-Sorptionsmessungen davon ausgegangen werden, daß oberhalb 300 °C alle Poren Radien zwischen 1 nm und 25 nm haben, und ihr Volumen durchweg mit der BJH-Auswertung erfaßt wird. Es wird angenommen, daß das durch N₂-Adsorption bestimmte Porenvolumen in der Größenordnung des tatsächlichen Porenvolumens liegt. Anhand des Zusammenhangs

$$P = \frac{V_P}{V_{gesamt}} = \frac{V_P}{V_P + V_{Sk}} = \frac{V_P}{V_P + \frac{m}{r_{Sk}}}$$

läßt sich nun die Porosität P der Fasern berechnen (mit V_P : kumulatives Porenvolumen, V_{gesamt} : äußeres Faservolumen, V_{Sk} : Skelettvolumen, m : Masse, r_{Sk} : Skelettdichte). Die auf diese Weise berechneten Porositätswerte sind in Tab. 5 aufgelistet. Im Temperaturbereich zwischen 385 °C und 850 °C ergeben sich für die Porositäten der in Wasserdampf pyrolysierten Fasern Werte zwischen 40 % und 56 %.

Tab. 5: Berechnung der Porosität in Wasserdampf pyrolysierter Fasern aus der Skelettdichte und dem kumulativen Porenvolumen.

Temperatur [°C]	Porosität [%]
385	40
500	50
650	56
750	51
850	50

Diskussion der Porositätsabschätzung

Bei der Betrachtung der hier errechneten Porositätswerte muß berücksichtigt werden, daß für die Bestimmung des kumulativen Porenvolumens nach BJH eine zylindrische Porengeometrie zu Grunde gelegt wird [Rou99]. Abweichungen der realen Porenform von der idealen Zylindergeometrie bedingen, daß die Porositätswerte mit Fehlern behaftet sind. Die Größenordnung von 50 % Porosität kann jedoch als gute Abschätzung betrachtet werden. Eine andere Abschätzung der Porosität anhand des E-Moduls der Fasern führte ebenfalls zu Werten zwischen 44 % und 61 % [Krü02].

5.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie

Nach dem Einbetten der pyrolysierten Fasern in Harz wurden Dünnschnitte angefertigt und im TEM untersucht. Hellfeldaufnahmen der Fasern zeigen die Abbildungen 25-27. Eine bis 500 °C in Stickstoff pyrolysierte Faser (Abb. 25) läßt keine Poren erkennen. Die feine Strukturierung der Graustufen im Bild rührt von einer schwachen Defokussierung her und bildet keine reale Materialstruktur ab. Bis hin zur Auflösungsgrenze von ca. 2 nm wurden keine Inhomogenitäten vorgefunden.

TEM-Aufnahmen in Wasserdampf pyrolysierter Fasern (Abb. 26) zeigen sehr deutlich die Porosität in Form von hellen, rundlichen Bereichen. Die Poren der Fasern H₂O500 weisen Durchmesser zwischen 4,3 nm und 6,0 nm sowie Abstände zwischen 9 nm und 15 nm auf. Bei den Fasern H₂O750 liegen die Durchmesser zwischen 5,8 nm und 10 nm. Aus den Bildern wird ersichtlich, daß die Poren nicht isoliert vorliegen, sondern relativ dicht und gleichmäßig angeordnet sind.

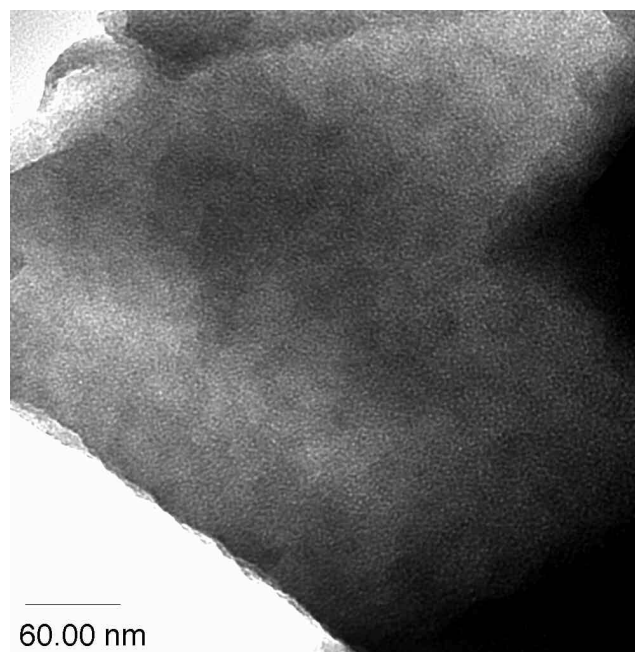


Abb. 25: TEM-Aufnahme einer in Stickstoff bis 500 °C pyrolysierten Faser (regelmäßige Variation der Graustufen in Abständen von ca. 3 nm ist ein apparatives Artefakt). Die durchgängig dunklen/schwarzen Probenbereiche im rechten bzw. unteren Bildbereich sind für die Durchstrahlung mit Elektronen nicht ausreichend dünn.

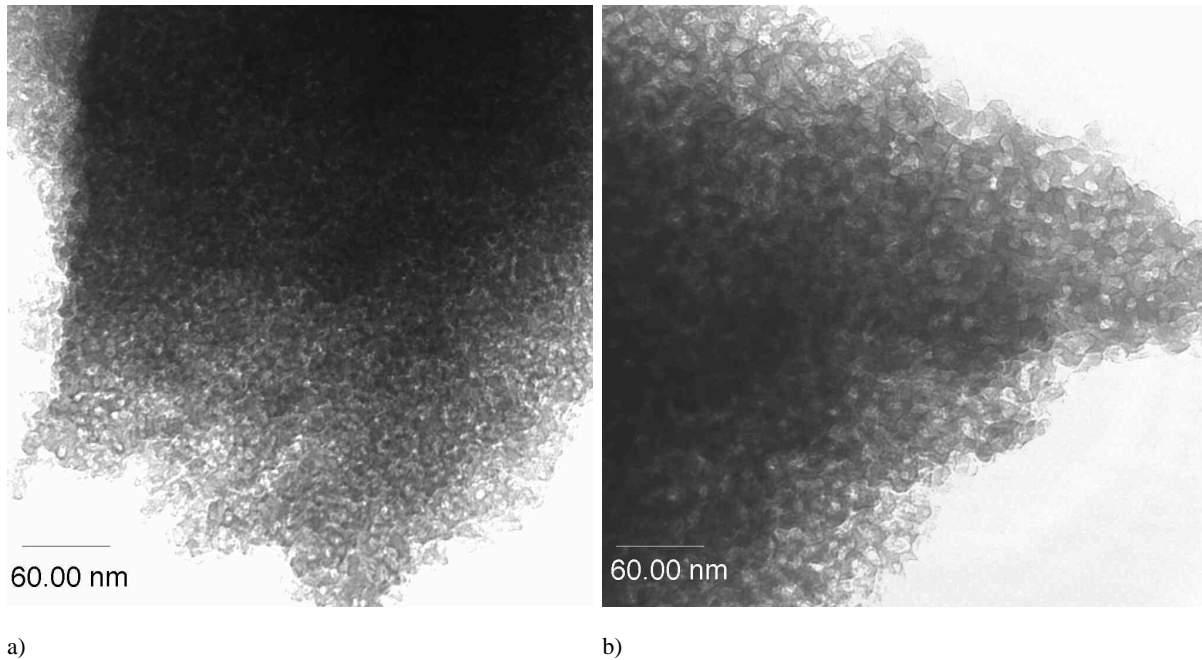


Abb. 26: TEM-Aufnahme in Wasserdampf pyrolysierten Fasern. Die Porosität ist bei 500 °C (a) feiner als bei 750 °C (b). Durchgängig dunkle/schwarze Probenbereiche sind für die Durchstrahlung mit Elektronen zu dick.

Die Poren der Fasern HNO₃300/H₂O500 (Abb. 27) liegen im Durchmesserbereich 4,0 nm bis 5,8 nm.

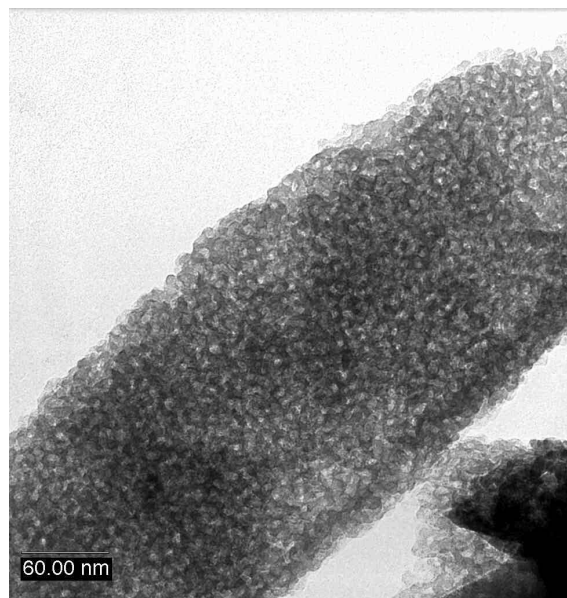


Abb. 27: TEM-Aufnahme einer Faser HNO₃300/H₂O500 mit Poren von 4-6 nm Durchmesser.

Diskussion der TEM-Untersuchungen

Die TEM-Bilder bestätigen die Ergebnisse der Stickstoff-Sorptionsmessungen: Durch Pyrolyse in Stickstoff entstehen keine Poren. Bei Anwesenheit von Wasserdampf entstehen Poren,

die sich mit steigender Temperatur vergrößern. Die aus den TEM-Bildern ermittelten Porendurchmesser stimmen mit den Durchmessern, die anhand der BJH-Auswertung gewonnen wurden, überein.

Die Mikrogefüge der amorphen Fasern sind frei von Rissen oder anderen größeren Defekten. Die porösen Fasern sind durch eine regelmäßige Anordnung der Poren gekennzeichnet.

5.3.7. Polarisationsmikroskopie

Synthetische Fasern wie z.B. aus Polyamid weisen aufgrund der Ausrichtung von Polymerketten während des Spinnvorgangs eine optische Anisotropie auf. Diese ergibt sich aus der Summe der Polarisierbarkeiten aller molekularer Einheiten [Ham99]. Auch keramische Fasern mit orientierten, langgestreckten Poren sind optisch anisotrop [Sta89]. Im Durchlichtmikroskop wird bei gekreuzten Polarisatoren diese Anisotropie durch die Doppelbrechung des Materials sichtbar.

Getrocknete sowie pyrolysierte Fasern wurden im Polarisationsmikroskop untersucht und zeigten an den Rändern Doppelbrechung, in der Fasermittte jedoch nicht.

Diskussion zur Doppelbrechung der Fasern

Zur Beurteilung, ob Fasern optisch anisotrop sind, ist das optische Verhalten der Fasermittte entscheidend [Sta89], da an den Rändern durch Brechung zusätzliche Polarisierungseffekte auftreten, die auch bei isotropen Materialien wie entspannten Glasfasern oder polykristallinen Keramikfasern zur Doppelbrechung führen und nicht im Zusammenhang mit einer Anisotropie der Fasern stehen.

Da in den Fasermittten keine Doppelbrechung auftritt folgt, daß trotz des Verstreckens der Fasern beim Spinnen (Reduzierung des Faserdurchmessers auf $\sim 1/10$ des Düsendurchmessers) keine Orientierung molekularer Bausteine in dem Fasermaterial verbleibt. Das bedeutet, daß entweder im Lauf der Trocknungsbehandlung bis $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine eventuell vorhandene Orientierung durch Relaxationsvorgänge verloren gegangen ist oder in dem Sol keine langgestreckten Moleküle bzw. Teilchen vorliegen. Für die zweite Möglichkeit spricht, daß bei der hydrolytischen Kondensation von Al-Alkoholaten keine langkettigen Moleküle, sondern Dimere oder Oligomere entstehen [Gla94, Joh98]. Für eine Orientierung durch den Spinnvorgang sind diese molekularen Einheiten zu kurz.

5.3.8. Röntgendiffraktometrie

Nach Pyrolyse der Fasern in Stickstoff bzw. sämtlichen wasserhaltigen Atmosphären ergaben Röntgenbeugungsmessungen keinerlei scharfe Reflexe.

Die Diffraktogramme getrockneter Gel-Fasern sowie der pyrolysierten Fasern sind in Abb. 28a-c gezeigt. Breite amorphe Buckel treten um $2\theta = 21,7\text{ }^{\circ}$, $2\theta = 32\text{ }^{\circ}$ und $2\theta = 43\text{ }^{\circ}$ auf. Darüber hinaus weisen getrocknete Fasern sowie einige pyrolysierte Fasern bei kleinen Winkeln ($2\theta < 5\text{ }^{\circ}$) einen breiten Reflex auf. Über die Bragg'sche Gleichung $n\lambda = 2d \sin\theta$

läßt sich aus dem Beugungswinkel θ der Abstand d der zur Beugung der Röntgenstrahlen ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) beitragenden Struktureinheiten berechnen. Für getrocknete Gel-Fasern ergibt sich ein Abstand von $d = 1,9 \text{ nm}$.

Die für die Atmosphären Stickstoff und Wasserdampf berechneten d -Werte sind in Abb. 29 dargestellt.

Durch die Pyrolyse in Stickstoff verschiebt sich der Reflex nur geringfügig zu kleineren 2θ -Werten. Bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ist der Reflex deutlich ($2\theta = 3,8 \text{ }^\circ$, $d = 2,3 \text{ nm}$) erkennbar, bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch schwach ($2\theta = 3,8 \text{ }^\circ$, $d = 2,3 \text{ nm}$).

Nach Pyrolyse in Wasserdampf verschiebt sich der Reflex mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu kleineren 2θ -Werten und wird schwächer. Bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Reflex bei $2\theta = 2,3 \text{ }^\circ$ ($d = 3,8 \text{ nm}$). Ab $385 \text{ }^\circ\text{C}$ ist der Reflex nicht mehr erkennbar.

Fasern, die in verdampfter Salpetersäure pyrolysiert wurden, zeigen bereits bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ diesen Reflex nur noch schwach und lassen ihn ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr erkennen.

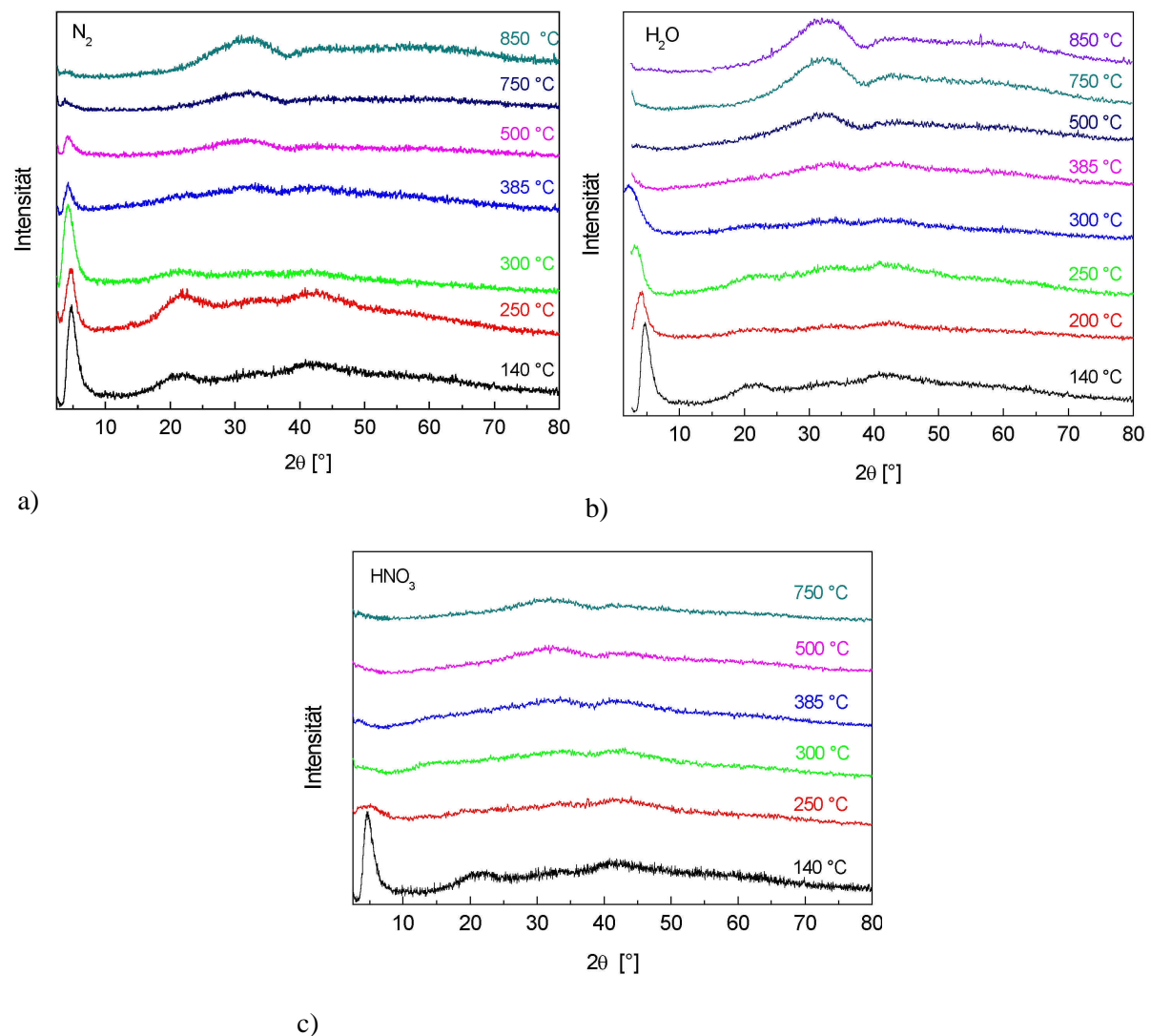


Abb. 28: Röntgendiffraktogramme von gemörserten Fasern nach der Pyrolyse in Stickstoff (a), Wasserdampf (b) und der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure (c).

In Wasserdampf pyrolysierte Fasern zeigen ab 385 °C keine Röntgenreflexe mehr. Zur Klärung der Frage, ob tatsächlich keine zu Reflexen führenden Strukturelemente mehr vorliegen oder ob eine Strukturvergrößerung zu einer Verschiebung des Reflexes unterhalb des meßbaren Winkelbereichs ($2\theta \geq 1,5^\circ$) führt, wurden SAXS-Messungen an einigen Faserproben durchgeführt (s. folgender Abschnitt). Die Interpretation der Röntgenreflexe erfolgt dann gemeinsam mit den SAXS- und WAXS-Daten.

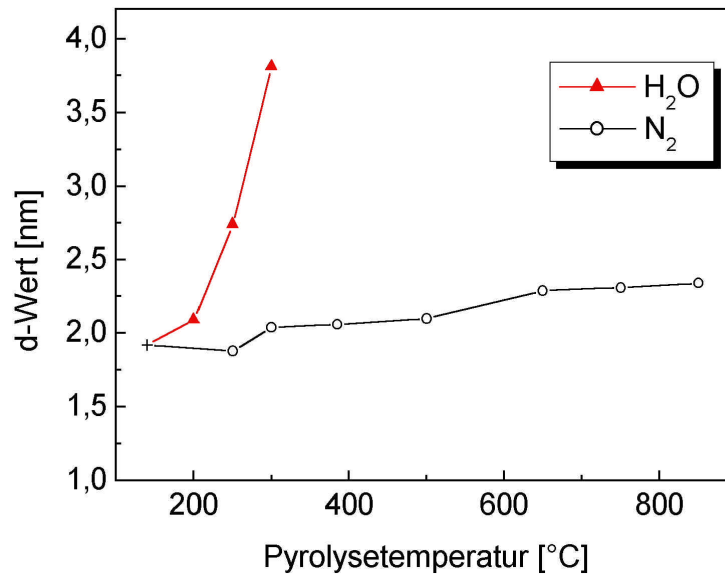


Abb. 29: Nach Bragg berechnete d-Werte der Beugungsmaxima in Wasserdampf bzw. in Stickstoff pyrolysierter Fasern.

5.3.9. WAXS und SAXS

Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) wurden 2-dimensionale WAXS- und SAXS-Messungen an parallel ausgerichteten Faserbündeln durchgeführt. Untersucht wurden jeweils die bei 140 °C in Luft getrockneten Ausgangsfasern sowie Fasern, die bei 500 °C in Wasserdampf pyrolysiert worden waren. Das zweidimensionale SAXS-Bild der pyrolysierten Fasern bzw. das WAXS-Bild der getrockneten Fasern ist in Abb. 30 zusammen mit einer Integration der Intensitäten über den azimuthalen Winkel gezeigt. Die Proben zeigen keine Anisotropie. Abweichungen der Streubilder von der idealen Rotationssymmetrie bei geringen Streuwinkeln (um Mittelpunkt des SAXS-Bildes, bzw. die lokalen Maxima um $2\sin\theta/\lambda = 0,017 \text{ nm}^{-1}$ in Abb. 30 c) sind auf Reflexionen an den Faseroberflächen zurückzuführen [Pak02, Jon91]. Das kleinere Maximum um $2,4 \text{ nm}^{-1}$ entspricht dem Buckel bei $2\theta = 21,7^\circ$ in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 28).

An den bei 140 °C getrockneten Fasern tritt bei der Weitwinkelstreuung ein Streumaximum auf, das nach Bragg einem d-Wert von 2,0 nm entspricht. Fasern, die bei 500 °C in Wasserdampf pyrolysiert wurden, führen in der Kleinwinkelstreuung zu einem Peak, der einem d-Wert von 14,5 nm entspricht.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung wird häufig zur Messung von Partikeln/Poren in der Größenordnung 1-100 nm genutzt. Aus der Steigung der Streukurve im Guinier-Plot (Intensität vs. q^2 , mit $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$) wird der Gyrationradius abgelesen und es läßt sich daraus die Partikelgröße berechnen [Wil94]. Die Bestimmung von Partikel-/ Porengrößen aus

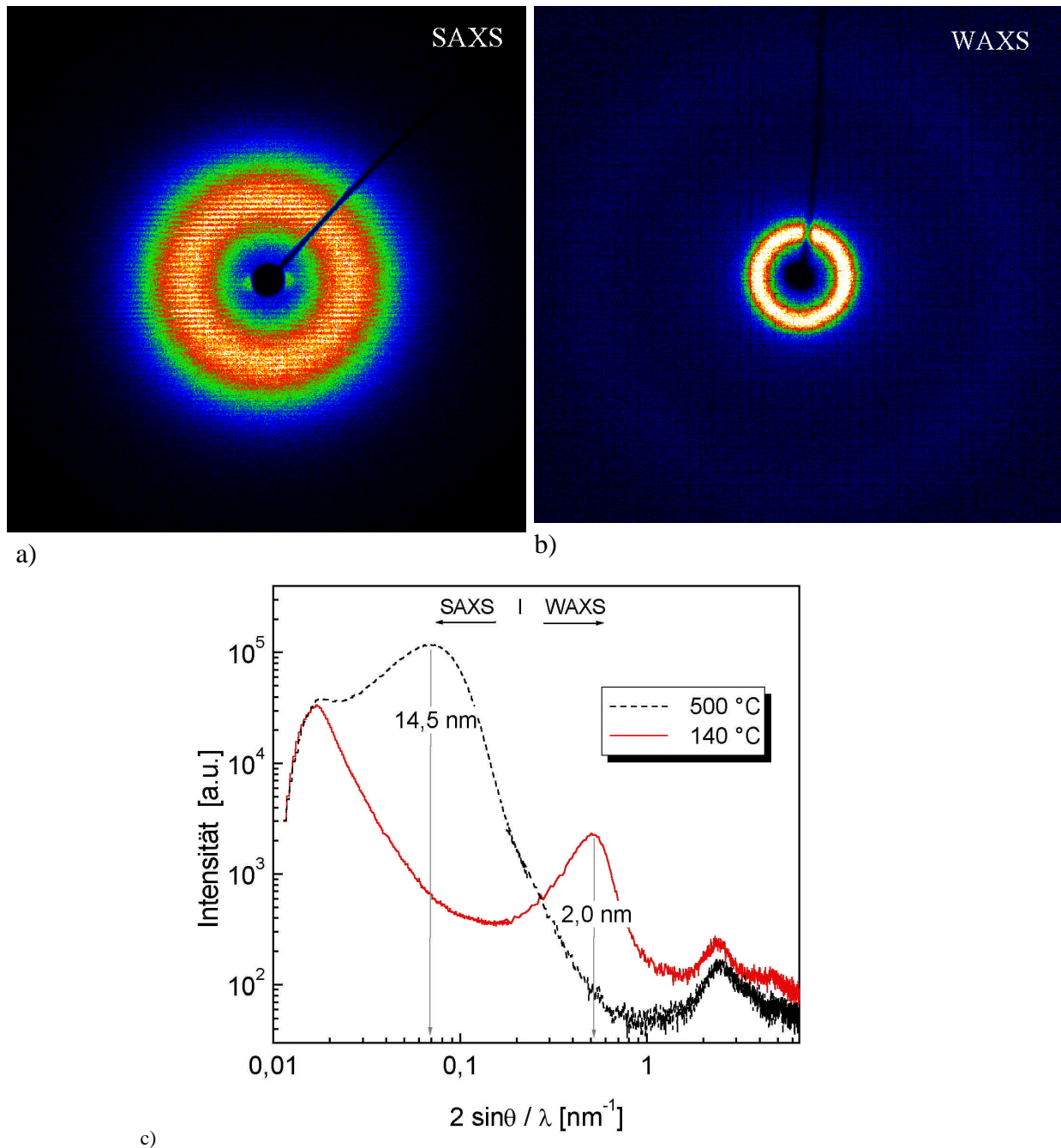


Abb. 30: Röntgenstreuung an Fasern: a) 2-dimensionales SAXS-Bild der Fasern $\text{H}_2\text{O}500$, b) 2-dimensionales WAXS-Bild der bei 140 °C getrockneten Gel-Fasern und c) azimuthale Integration der SAXS- und WAXS-Intensitäten.

dem Guinier-Plot ist jedoch nur sinnvoll, wenn das Produkt aus Streuvektor (q) und Gyrationradius (r_G) kleiner 1 ist und keine Wechselwirkung zwischen den streuenden Partikeln/Poren auftritt [Wil94]. Beide Voraussetzung waren bei dem untersuchten Fasermaterial nicht erfüllt. Partikel- bzw. Porengrößen konnten daher aus den Streudaten nicht bestimmt werden.

Diskussion der Beugungmaxima aus Pulverdiffraktometrie, SAXS und WAXS

Entstehung von Röntgenreflexen bei geringen Beugungswinkeln

Röntgenreflexe bei ähnlich kleinen Beugungswinkeln treten bei Tonmineralen wie z.B. Allophanen auf. Diese besitzen Schichtstrukturen mit einem entsprechend großem Abstand der Basalebene. Jedoch kann auch eine lokale Regelmäßigkeit in der Anordnung von Poren oder Partikeln in einer Matrix zu solchen Reflexen führen. Beispielsweise wurden durch den gezielten Einsatz von Templat-Molekülen Materialien mit regelmäßiger Porenanordnung in amorpher Matrix gewonnen, die solche Röntgenreflexe aufweisen [Pie98, Mok98, Won02, Pid02, Kat02]. Wong et al. [Won02] konnten dabei anhand von TEM-Aufnahmen anschaulich zeigen, wie die Intensität der Röntgenreflexe mit zunehmender Fehlordnung der Poren abnimmt. Werden die Dimensionen der (lokal) regelmäßigen Teilchenanordnung größer, verschiebt sich dieser Reflex in den Meßbereich der Kleinwinkelstreuung. Bei SAXS-Messungen zeigen die Streukurven solcher Materialien ein Streumaximum (anstelle der für unabhängig streuende Teilchen typischen, kontinuierlich abnehmenden Streuintensität) [Wil94, Sin97, Pak02]. Durch Temperaturbehandlung (< 750 °C) der mesoskopisch organisierten Materialien kann es dabei entweder zu einer Zunahme [Hac92] oder zu einer Abnahme [Mok98, Pid02, Won02] der d -Werte kommen, je nachdem, ob eine Strukturvergrößerung oder eine Verdichtung des Materials stattfindet.

Damit Partikel/Poren durch Interferenz zu Röntgenreflexen führen, müssen sie in dicht gepackten Anordnungen mit hoher Koordination vorliegen, wobei hexagonale Anordnungen oder tetraedrische Cluster bevorzugt werden [Hac92, Won02]. Die große Breite der Reflexe ist auf die Polydispersität der Partikel-/Porengrößen, die Verzerrung der Koordinationspolyeder und unterschiedliche Formfaktoren der interferierenden Partikel/Poren zurückzuführen [Hac92]. Der mittlere Abstand der streuenden Poren oder Partikeln wird üblicherweise über die Bragg'sche Gleichung berechnet, auch wenn diese nur als Näherung gilt, da eine wirkliche Fernordnung nicht vorhanden ist [Hac92]. Porenradien und die Wandstärke der Matrix zwischen den Poren, die anhand von Stickstoff-Sorptionsmessungen und TEM-Aufnahmen bestimmt wurden, waren in guter Übereinstimmung mit der Periodizität der Porenanordnung, die aus den Röntgendaten nach Bragg berechnet wurden [Pie98, Mok98, Won02, Pid02, Kat02].

Interpretation der Röntgenreflexe des Fasermaterials

Bei Pyrolyse der Fasern in Wasserdampf entstehen durch das Entfernen der Organik Mikroporen, die sich mit Erhöhung der Temperatur zu Mesoporen vergrößern (s. N_2 -Sorptionsmessungen und TEM-Untersuchungen). Die Größenordnung der Struktureinheiten, die zur Röntgenbeugung führen, ist gleich derjenigen der Poren, die sich ab 250 °C in Wasserdampf bilden (Tab. 6). Zwar überschneiden sich die Temperaturintervalle für die unterschiedlichen Methoden nicht, jedoch liegt die Vermutung nahe, daß unterhalb 250 °C Domänen mit weitgehend organischer Zusammensetzung vorliegen, die durch ihre lokal regelmäßige Anordnung Röntgenreflexe hervorrufen. In Wasserdampf entstehen aus diesen Domänen entsprechend

regelmäßig angeordnete Poren. Eine regelmäßige Anordnung organischer Bereiche, die sich durch Entfernen der Organik zu regelmäßig angeordneten Poren entwickeln, wird auch von Pidol et al. [Pid02] für Aluminiumhydroxid-Schichten mit ähnlichen Röntgenreflexen vorgeschlagen. Für die Fasern H₂O500 stehen die durch Stickstoff-Sorption bestimmten Porendurchmesser (5,8 nm), die in den TEM-Bildern gemessenen Porenabstände (9-15 nm) und der d-Wert der SAXS-Messung (14,5 nm) gut in Einklang miteinander. Die dichte, regelmäßige Anordnung der Poren wird aus den TEM-Bildern ersichtlich.

Tab. 6: Größe und mittlere Abstände von Partikeln bzw. Poren in Gel-Fasern und nach Pyrolyse in Wasserdampf.

Temperatur [°C]	Porendurchmesser [nm] N ₂ -Sorption (BJH)	Abstand [nm]	
		XRD	SAXS
140		1,9	2,0
200		2,1	
250		2,7	
300	1,8*	3,8	
385	3,6		
500	5,2		14,5
650	6,0		
750	8,8		
850	7,2		

* Die hier zusätzlich vorhandenen Mikroporen werden durch die BJH-Auswertung nicht mit berücksichtigt.

Die getrockneten Gel-Fasern sind in molekularen Größenordnungen also nicht als homogenes Material aufzufassen. In einer überwiegend anorganischen Matrix liegen organische Domänen vor, die durch ihre lokal regelmäßige Anordnung zu Röntgenreflexen führen. Die Reflexlage bzw. der d-Wert aus der WAXS-Messung (2,0 nm) stimmt gut mit den Daten aus dem Pulverdiffraktometer (1,9 nm) überein.

In Stickstoff findet mit steigender Pyrolysetemperatur nur eine geringfügige Verschiebung des Reflexes statt. Die Fasern sind, wie die Stickstoff-Sorptionsmessungen zeigen, nicht porös. Von den Kohlenstoff-Analysen ist bekannt, daß die Organik in Stickstoff später und unvollständiger aus den Fasern abgegeben wird. Die verbleibende, nichtflüchtige Restorganik liegt weiterhin in Form isolierter, regelmäßig angeordneter Partikel in der anorganischen Matrix vor und führt dadurch zu dem Röntgenreflex. Die Annäherung organischer Partikel durch die Faserschwindung wird offensichtlich durch die Koaleszenz von Domänen kompensiert, so daß sich der mittlere Abstand der Domänen nur geringfügig ändert.

Die Symmetrie der 2-dimensionalen Streubilder ist ein weiterer Beleg für die Isotropie der in den Fasern vorhandenen Struktureinheiten und bestätigt die Untersuchungen am Polarisationsmikroskop.

5.4. Zusammenfassung der Pyrolyseuntersuchungen

Im vorangegangenen Kapitel wurden eingehende chemische und strukturelle Untersuchungen zur Charakterisierung getrockneter und pyrolysierter Fasern vorgestellt und diskutiert. Die während der Pyrolyse vorliegende Atmosphäre beeinflusst dabei sowohl die Zersetzung und Abspaltung der in den Gel-Fasern enthaltenen organischen Bestandteile als auch die Struktur der Fasern.

Luft oder Sauerstoff führen ohne die Gegenwart von Wasserdampf nur zu einer unvollständigen Entfernung der Organik und zur Faserschädigung durch heterogene Kristallisation. Diese Atmosphären wurden als Pyrolyseatmosphären daher nicht weiter verfolgt.

Entfernung organischer Gel-Bestandteile

In Stickstoff werden erst zwischen 300 °C und 500 °C größere Mengen organischer Bestandteile von den Fasern abgegeben. Es verbleiben jedoch auch bei hohen Temperaturen rund 7 Masse-% Kohlenstoff als nichtflüchtige Pyrolysatreste in den Fasern gebunden.

In Wasserdampf findet bereits in dem Temperaturbereich von 200 °C bis 300 °C eine Hydrolyse und anschließende Abgabe der organischen Bestandteile statt. Ab 385 °C liegt der Kohlenstoffgehalt unter 2 Masse-%.

Unter dem Einfluß saurer Gase wie HCl oder Salpetersäuredämpfen verstärkt sich die Abgabe bei niedrigen Temperaturen. Dies kann auf der säurekatalysierten Hydrolyse der Metallcarboxylate beruhen.

Ammoniak oder Sauerstoff (aus der Zersetzung von Wasserstoffperoxid) als zusätzliche Bestandteile der feuchten Atmosphäre haben keinen signifikanten Einfluß auf die Freisetzung der Organik.

Strukturelle Beschreibung der Fasern

Polarisationsmikroskopie und 2-dimensionale SAXS-/WAXS-Messungen zeigten, daß die Gel-Fasern wie auch die pyrolysierten Fasern isotrop sind. Die Gel-Fasern sind nicht homogen, sondern bestehen zum einen aus einer Matrix, die die vorwiegend sechsfach koordinierten Al-Ionen und die Y-Ionen beinhaltet und zum anderen aus organischen Domänen, die in einem mittleren Abstand von ca. 2 nm in der Matrix vorliegen. Die lokale Regelmäßigkeit in der Anordnung dieser Domänen wird durch die Reflexe in den Röntgenuntersuchungen (XRD, WAXS) deutlich.

Die Mikrostruktur der Fasern entwickelt sich in Stickstoff, Wasserdampf und der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure unterschiedlich. Nach der Pyrolyse in Stickstoff bleiben die Fasern im gesamten Temperaturbereich frei von Poren und schwinden in ihrer Länge um ca. 30 %. Die Aluminiumionen liegen bei 500 °C überwiegend in 5-facher, aber auch in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination vor. Röntgenuntersuchung haben gezeigt, daß nach der Pyrolyse in Stickstoff auch bei hohen Temperaturen die Restorganik noch in Form abgetrennter Domänen mit einem mittleren Abstand von rund 2 nm in den Fasern vorliegt.

Pyrolyse in Wasserdampf dagegen, führt durch Abgabe der Organik aus den Domänen zunächst zur Entstehung von Mikroporen (Porenradius < 1 nm). Mit dem weiteren Aufheizen vergrößert sich durch Oberflächendiffusion die Porenstruktur zu Mesoporen, bis Porenradien von etwa 4,5 nm vorliegen. Die Porosität beträgt ca. 50 %. Oberhalb 750 °C setzt dann ein viskoser Sinterprozeß ein, der zu einer leichten Schwindung und Verringerung der Poren-

radien führt. Die Koordination der Aluminiumionen ist bei 500 °C überwiegend oktaedrisch mit geringen Anteilen tetraedrischer und 5-facher Koordination. Oberhalb 500 °C steigt der Anteil niedrig koordinierter Aluminiumionen an.

In einer Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure entstehen aus den organischen Domänen der Gel-Fasern ebenfalls Poren. Jedoch ist die spezifische Oberfläche und das kumulative Porenvolumen der pyrolysierten Fasern etwa um ein Drittel geringer als in reinem Wasserdampf. Aufgrund der noch früheren Abgabe der Organik ist die Relaxationsfähigkeit des anorganischen Netzwerks höher als bei Pyrolyse in reinem Wasserdampf. Die Porosität und damit die spezifische Oberfläche werden bereits unmittelbar nach ihrer Entstehung schneller abgebaut. Auch nach Abgabe der Organik (≥ 300 °C) beschleunigen die in der Atmosphäre vorhandenen Stickoxide die Reduzierung von spezifischer Oberfläche und Porenvolumen. Wie bei Pyrolyse in reinem Wasserdampf ist die oktaedrische Koordination der Al-Ionen vorherrschend, der Anteil fünffach koordinierter Aluminiumionen hingegen ist deutlich höher.

Die Strukturen von Gel-Fasern und von Fasern nach der Pyrolyse in Stickstoff oder Wasserdampf sind in Abb. 33 schematisch dargestellt. Organische Domänen bzw. Poren sind in der umgebenden Matrix relativ dicht angeordnet und von einer großen Zahl benachbarter Domänen bzw. Poren in regelmäßigen Abständen umgeben. Die Regelmäßigkeit in der Anordnung von Restorganik oder Poren bleibt auch bei höheren Temperaturen (>300 °C) bestehen. Die umgebenden anorganischen Matrizes unterscheiden sich jeweils in den Koordinationsverhältnissen der Al-Ionen.

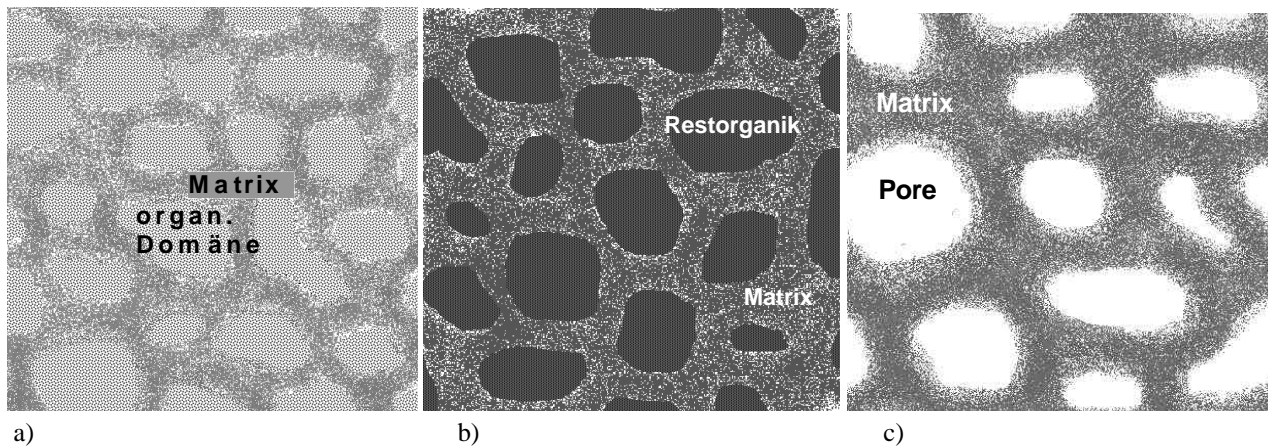


Abb. 33: Strukturvorschlag für (a) Gel-Fasern sowie Fasern nach der Pyrolyse (b) in Stickstoff bzw. (c) in Wasserdampf. Die anorganischen Matrizes unterscheiden sich in a) - c) in der Koordination der Aluminium-Ionen.

6. Phasenbildung

In Stickstoff oder wasserhaltigen Atmosphären pyrolysierte Fasern sind bis 850 °C noch amorph. Die hohen Temperaturen während der Sinterung führen zur Ausbildung kristalliner Phasen und zur Verdichtung des Gefüges. Die Ausbildung der kristallinen Phasen und deren Abhängigkeit von der vorausgegangenen Pyrolyse sollen in diesem Kapitel näher beschrieben werden.

6.1. Kristallisationsreaktionen

Die DTA-Messung der Fasern H₂O650 zeigt zwischen Raumtemperatur und 350 °C zunächst eine sehr lange andauernde endotherme Reaktion (Abb. 34). Bei den Temperaturen 940 °C, 1050 °C, 1160 °C und 1300 °C sind exotherme Peaks erkennbar, wobei der letzte Peak nur schwach ausgeprägt ist.

Die simultan gemessene Probenmasse nimmt von Raumtemperatur an kontinuierlich ab (Abb. 34). Die Geschwindigkeit der Massenabnahme sinkt dabei mit steigender Temperatur stetig. Während der vier exothermen Reaktionen sind keine sprunghaften Masseverluste zu beobachten. Der Gesamtverlust beträgt 19 Masse-%. Entsprechend der TG-Kurve sind 95 % dieses Verlusts ab ~800 °C erreicht.

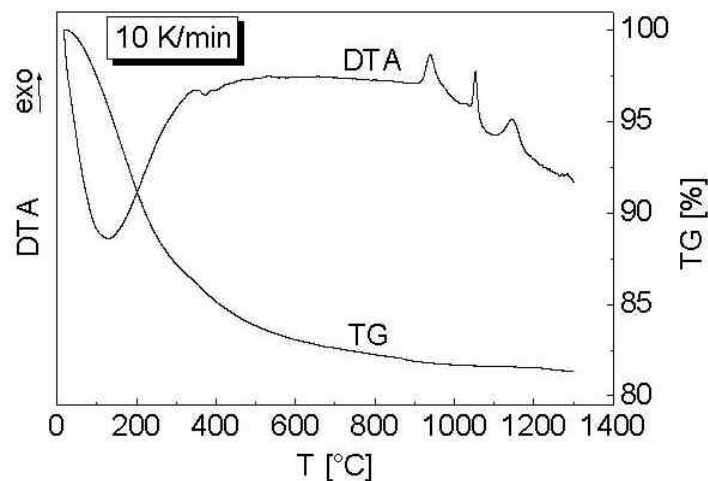


Abb. 34: In Luft gemessene DTA- und TG-Kurven von Fasern, die in Wasserdampf bei 650 °C pyrolysiert wurden.

Um die exothermen Peaks Phasenumwandlungen zuordnen zu können, wurden in weiteren Versuchen 30 mg-Proben des Materials in der DTA-Apparatur bis zu Temperaturen ~ 10 K oberhalb der Peaks mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und ohne Haltezeit in der Apparatur abgekühlt (anfangs schneller als 25 K/min). Danach wurden die Proben mit dem

Röntgendiffraktometer untersucht. Die DTA-Messungen und die dazu gehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 35 gezeigt.

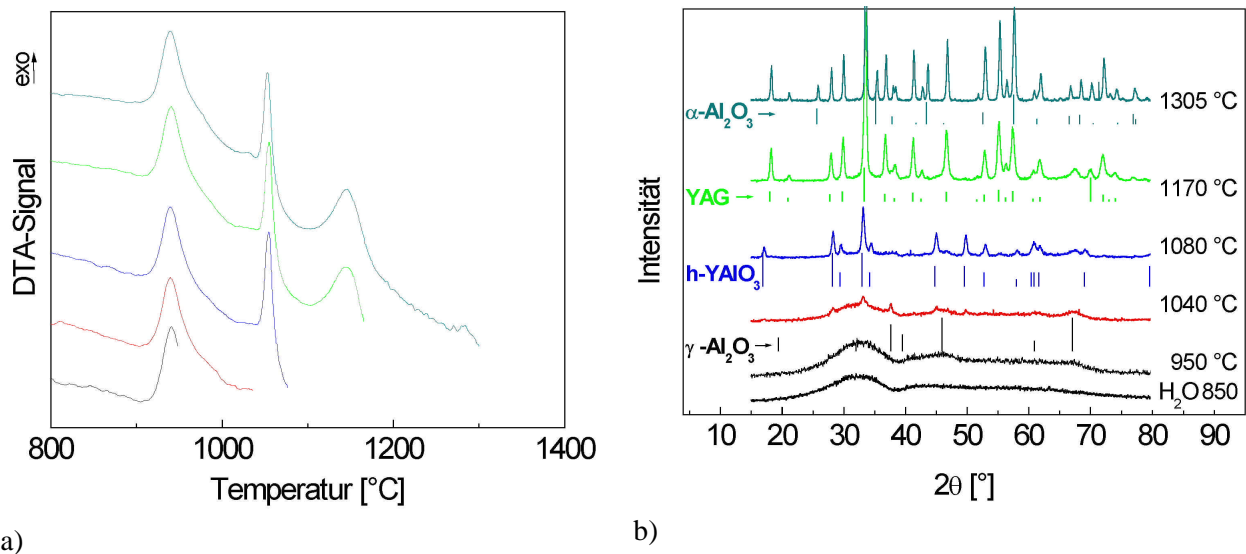


Abb. 35: DTA-Signale (a) der Proben H₂O650 beim Aufheizen und dazugehörige Röntgendiffraktogramme (b) nach dem Abkühlen sowie das Diffraktogramm der Fasern H₂O850.

Während der Pyrolyse wurden die Fasern mit 1 K/min aufgeheizt und 1 h bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Sie bleiben dabei bis zu einer Pyrolysetemperatur von 850 °C röntgenamorph. Die Diffraktogramme solcher Fasern entsprechen für Pyrolysetemperaturen von 500 °C bis 850 °C jeweils dem untersten in Abb. 35 b. Im Diffraktogramm der bis 950 °C (knapp oberhalb des ersten DTA-Peakmaximums) aufgeheizten Probe deuten sich um 46° und 67° stark diffuse Reflexe an. Deren Lage entspricht den beiden intensivsten Reflexen von γ -Al₂O₃ (PDF-Karte 10-425). Beim Aufheizen bis 1040 °C entsteht bei 37,6° ein deutlicher Reflex, der ebenfalls γ -Al₂O₃ zugeordnet werden kann und die diffusen Reflexe um 46° und 67° werden etwas deutlicher. Zusätzlich werden einzelne schwache Reflexe erkennbar, die sich hexagonalem YAlO₃ (h-YAlO₃, PDF-Karte 16-219) zuordnen lassen. Bei einer Temperatur von 1080 °C schärfen sich die h-YAlO₃-Reflexe. Bis 1170 °C haben sich die h-YAlO₃-Reflexe aufgelöst. Statt dessen sind die Reflexe von YAG (PDF-Karte 33-40) erkennbar. Nach Überschreiten des letzten DTA-Peaks bis 1305 °C treten in dem Röntgendiffraktogramm zusätzlich zu den Reflexen des YAGs die des Korunds auf (PDF-Karte 46-1212). Darüber hinaus liegen keine weiteren Reflexe vor.

Diskussion der Kristallisationsfolge

Der erste breitgezogene, endotherme DTA-Peak zwischen Raumtemperatur und ca. 300 °C sowie der damit verbundene Masseverlust werden der Abgabe von Wasser oder Hydroxylgruppen zugeschrieben. Aufgrund ihrer porösen Struktur und der hohen spezifischen Oberfläche von 135 m²/g ist Wasser (aus der Pyrolyseatmosphäre) an der Oberfläche des

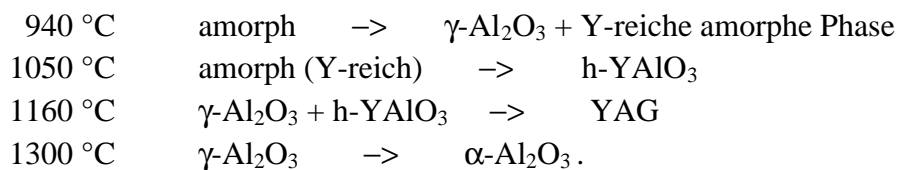
amorphen Yttrium-Aluminium-Oxids adsorbiert. Zudem sind in Sol-Gel-abgeleiteten, amorphen Materialien OH-Gruppen in der amorphen Netzwerkstruktur vorhanden [Bri90b].

Die exothermen Reaktionen zwischen 950 °C und 1300 °C sind Kristallisationen zuzuordnen. Ab einer Temperatur von 950 °C deuten sich in Abb. 35 b diffuse γ -Al₂O₃-Reflexe an. Diese Reflexe sind sehr schwach, die Unterschiede zum Diffraktogramm pyrolysierter Fasern (H₂O850) bei den 2 θ -Winkeln 46 ° und 67 ° sind jedoch erkennbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Reflexe deutlicher.

Die schwache Ausprägung der γ -Al₂O₃-Reflexe kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Wie die TEM-Untersuchungen der pyrolysierten, porösen Fasern gezeigt haben, sind die Poren durch Materialbrücken voneinander getrennt, die dünner als 10 nm sind. Für die γ -Al₂O₃-Kristallite ist daher eine ähnliche Größe zu erwarten, was zu einer starken Reflexverbreiterung führt. Zusätzlich bedingt eine hohe Fehlordnung des Kristallgitters die Ausbildung diffuser Reflexe. Wegen des um 67 % größeren Kationenradius ist eine große Störung des γ -Al₂O₃-Kristallgitters durch den Einbau von Y₂O₃ [Ull01] zu erwarten. Schließlich trägt zu der schwachen Reflexausbildung auch bei, daß nur ein Teil des amorphen Materials kristallisiert, wie das gleichzeitige Vorliegen von γ -Al₂O₃ und h-YAlO₃ bei höheren Temperaturen belegt.

Durch die Kristallisation von γ -Al₂O₃ reichert sich die direkte Umgebung der Kristallite mit Yttrium an und es erfolgt aus dieser yttriumreichen, amorphen Phase um 1050 °C die Kristallisation von h-YAlO₃, das mehr Yttrium enthält als YAG. Einzelne, schwache Reflexe von h-YAlO₃, die sich bereits bei 1040 °C andeuten, sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß aufgrund der thermischen Trägheit der Proben in der Apparatur die zweite exotherme Reaktion bereits begonnen hat. Durch Reaktion mit einem Teil des γ -Al₂O₃ entsteht aus h-YAlO₃ bei 1160 °C YAG. Das verbliebene γ -Al₂O₃ wandelt sich bei 1300 °C in Korund um.

Zusammenfassend stellt sich die Reaktionsfolge folgendermaßen dar:



Dabei liegt γ -Al₂O₃ vermutlich nicht rein und h-YAlO₃ nicht stöchiometrisch vor. In γ -Al₂O₃ können bis zu 4 Mol-% Y₂O₃ gelöst sein [Ull01] und h-YAlO₃ kann auch mit unterstöchiometrischem Yttriumgehalt gebildet werden [Yam90, Yam92]. Nichtstöchiometrische und thermodynamisch metastabile Phasen treten häufig bei der Kristallisation amorpher Vorstufen auf [Lev98a]. Sie sind bei den vergleichsweise niedrigen Kristallisationstemperaturen durch die fehlende Diffusion im Fernbereich kinetisch stabilisiert.

Nach der Kristallisation von Korund bei 1300 °C befinden sich die Fasern in thermodynamischen Gleichgewicht. In dieser Zusammensetzung aus α -Al₂O₃ und YAG finden keine weiteren Kristallisationsreaktionen statt.

Ullal et al. [Ull01] berichten für Vorstufen der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 85 : 15$ bei einer Heizrate von ebenfalls 10 K/min eine ähnliche Phasenentwicklung. Durch Röntgenuntersuchungen wurden folgende Phasenzusammensetzung festgestellt:

ab 1000 °C	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + amorph
ab 1100 °C	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + h-YAlO ₃
ab 1150 °C	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + h-YAlO ₃ + YAG
ab 1250 °C	YAG + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Bei 1000 °C sind die Reflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ähnlich schwach wie in Abb. 35 b. In einer entsprechenden Proben mit nur 10 Mol-% Y_2O_3 sind die Reflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jedoch eindeutig. Die Autoren nehmen an, daß mindestens 4 Mol-% Y_2O_3 in die Spinellstruktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit eingebaut wird. Die Reflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und h-YAlO₃ lösen sich zwischen 1150 °C und 1250 °C durch die Umwandlung der Phasen in YAG und Korund auf.

6.2. Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Kristallisation

6.2.1. Einfluß der Pyrolysetemperatur in Wasserdampf

In Wasserdampf pyrolysierte Fasern zeigten in DTA-Untersuchen je nach vorangegangener Behandlungstemperatur unterschiedliches Verhalten. Die Kristallisations-Peaks von h-YAlO₃, YAG und Korund unterscheiden sich in ihrer Lage und der Peakform. Mit steigender Pyrolysetemperatur steigt die Temperatur der Korund-Kristallisation („ α “ in Abb. 36) von 1275 °C (Pyrolysetemperatur 500 °C) auf 1315 °C (Pyrolysetemperatur 850 °C) an.

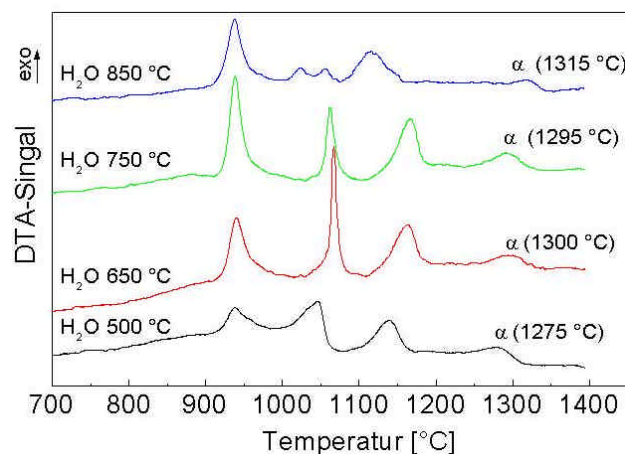


Abb. 36: DTA-Messungen von Fasern mit unterschiedlicher Pyrolysetemperatur in Wasserdampf. Der Peak für die Korund-Kristallisation (α) verschiebt sich mit steigender Pyrolysetemperatur von 1275 °C auf 1315 °C.

Diese Ergebnisse werden gemeinsam mit denen des nächsten Unterkapitels diskutiert.

6.2.2. Einfluß der Pyrolyseatmosphäre

DTA/TG-Messungen von Fasern, die bei 500 °C in unterschiedlichen Atmosphären pyrolysiert wurden, zeigen deutliche Unterschiede im Kristallisationsverhalten (Abb. 37 a) und im Masseverlust (Abb. 37 b).

Die Kristallisation ist in den Fasern H₂O500 mit dem Auftreten von Korund bei 1275 °C abgeschlossen. Für die Fasern HNO₃500 und HNO₃300/H₂O500 liegt die Kristallisationstemperatur von Korund um fast 20 K höher. Bei den Fasern N₂500 ist das DTA-Signal zwischen 1120 °C und 1320 °C in Richtung exothermer Reaktionen verschoben, Korund kristallisiert erst bei 1303 °C.

Die Masseabnahme der Fasern H₂O500, HNO₃500 und HNO₃300/H₂O500 verläuft kontinuierlich. Anders verhalten sich die Fasern N₂500. Zwischen 1120 °C und 1320 °C tritt ein stärkerer Masseverlust auf. Bis zum Einsetzen dieses Masseverlusts waren die Fasern N₂500 noch schwarz gefärbt, höhere Temperaturen führten zu weißen Fasern.

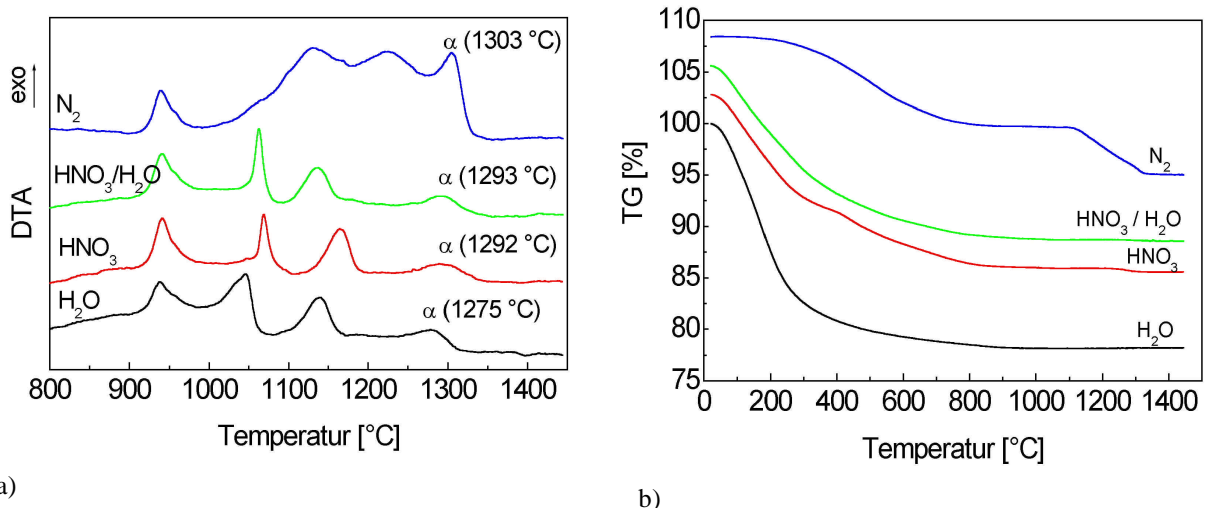


Abb. 37: a) DTA-Messungen bei 500 °C pyrolysierter Fasern. Die Peak-Temperatur der Korund-Kristallisation (α) ist für die Fasern H₂O500, HNO₃500, HNO₃300/H₂O500 und N₂500 angegeben. b) Dazugehörige TG-Messungen (Kurven sind der Übersicht halber nach oben versetzt).

Diskussion zum Einfluß der Pyrolyse auf das Kristallisationsverhalten

TG-Messungen

Nach der Pyrolyse bis 500 °C weisen nur die in Stickstoff behandelten Fasern noch einen hohen Kohlenstoffgehalt (~7 Masse-%) auf. Wie der Verlust der Schwarzfärbung oberhalb 1100 °C zeigt, ist der Masseverlust der Fasern N₂500 zwischen 1120 °C und 1320 °C auf die Oxidation organischer Reste in den Fasern zurückzuführen.

Die in feuchten Atmosphären pyrolysierten Fasern beinhalten nur noch ≤ 1 Masse-% Kohlenstoff. Die spezifischen Oberflächen der Fasern nehmen durch den Einfluß von

Stickoxiden ab. Dadurch sind unterschiedlich große Mengen Wasser an der Oberfläche des Ausgangsmaterials adsorbiert, was zu Abweichungen in den TG-Kurven führt.

DTA-Messungen

Eine Verzögerung der Kristallisation durch Fremdatome (z.B. Kohlenstoff) kann lediglich bei den Fasern N₂500 den späteren Abschluß der Phasenbildung (Korund-Kristallisation) erklären. Bei den anderen Proben waren vergleichbare oder sogar geringere Anteile an Fremdatomen als in den Fasern H₂O500 enthalten und die Masseverluste treten bereits vor der Kristallisation auf. Dies zeigt, daß das Kristallisationsverhalten vornehmlich durch die Mikrostruktur und die Koordinationsverhältnisse der amorphen Fasern bestimmt wird.

Die pyrolysierten Fasern unterscheiden sich durch die Koordinationsverhältnisse in den amorphen Strukturen (s. NMR-Messungen zur Koordination der Al-Ionen). Bei Fasern mit einem hohen Anteil sechsfach koordinierter Aluminiumionen (H₂O500) war die Kristallisation von Korund bereits bei 1275 °C abgeschlossen. Bei Fasern mit vermehrt niedrig koordinierten Aluminiumionen (Wasserdampf \geq 650 °C oder andere Atmosphären 500 °C) trat die Kristallisation von Korund erst um 1300 °C auf. Entsprechendes wurde auch von Nakagawa et al. [Nak98] für die Kristallisation von Korund aus amorphem Al₂O₃ beobachtet: Eine hohe Pyrolysetemperatur (600 °C) führte zu vermehrten Anteilen niedrig koordinierter Al-Ionen im amorphen Material. Die Umwandlung zu γ - und α -Al₂O₃ fand dadurch jeweils bei um 80 K höheren Temperaturen statt als in Material, das bei 400 °C pyrolysiert wurde und überwiegend oktaedrisch koordiniert war.

Auch die unterschiedlich Mengen des in den porösen Fasern adsorbierten Wassers kann eine Ursache für Unterschiede in der Kristallisation sein. In Fasern mit einer großen spezifischen Oberfläche (H₂O500) und entsprechend großen Mengen adsorbierten Wassers kristallisierte Korund früher als in Fasern mit niedrigeren spezifischen Oberflächen (z.B. HNO₃300/H₂O500). Wasser kann an der Oberfläche von γ -Al₂O₃ in Form von isolierten Hydroxylgruppen bis 1000 °C erhalten bleiben [Bag99]. Durch Wasser in der Atmosphäre oder in adsorbierter Form wird die Umwandlung von γ - zu α -Al₂O₃ beschleunigt [Lev98b, Bag99]. Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung zu α -Al₂O₃ wird dabei um so stärker reduziert je höher die spezifische Oberfläche des Übergangsaluminiumoxids ist [Bag99]. Die von der spezifischen Oberfläche abhängende Menge des in den Fasern adsorbierten Wassers, erscheint daher mit ein Grund für die unterschiedlichen Temperaturen der Umwandlung zu Korund zu sein.

7. Eigenschaften gesinterter Fasern

Die mechanischen Eigenschaften von Verstärkungsfasern werden von ihrer Zusammensetzung und ihrem Gefüge bestimmt. Gegenstand dieses Kapitels ist daher die Beschreibung der keramischen Gefüge gesinterter Fasern sowie die damit direkt im Zusammenhang stehenden Zugfestigkeiten und E-Moduln.

Die Gefüge wurden zum einen nach einer Sinterung bis 1300 °C in Luft (Heizrate 10 K/min, ohne Haltezeit) untersucht. Bei der Bezeichnung dieser Proben wurde der Zusatz -L1300 an die jeweilige Kennung der Pyrolysebehandlung angehängt. Weiterhin wurden pyrolysierte Fasern mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1700 °C aufgeheizt und 3 min bei dieser Temperatur gehalten. Bei diesen Proben tragen die Probenkürzel die Erweiterung -L1700. Die mechanischen Eigenschaften bei 1700 °C gesinterter Fasern wurden im Zugversuch gemessen.

7.1. Gefüge gesinterter Fasern in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre

7.1.1. Gefüge nach dem Sintern bis 1300 °C

Die Faserproben wurden in abgedeckten Al₂O₃-Tiegeln mit 10 K/min bis 1300 °C aufgeheizt. Die Röntgenanalyse der Fasern zeigte, daß diese bereits in ihrer endgültigen Zusammensetzung aus α -Al₂O₃ und YAG vorliegen. Die Kristallisation von Korund ist also bereits auch in solchen Faserproben vollzogen, für die mittels DTA eine Kristallisationstemperatur knapp oberhalb 1300 °C festgestellt wurde. Dies liegt an der, im Vergleich zur DTA-Apparatur, größeren thermischen Trägheit der Al₂O₃-Tiegel und der geringeren Kühlrate (<15 K/min) des Ofens. Die Gefüge von Faseroberflächen und Faserbruchflächen nach Abschluß der Kristallisation sind in der Abbildung 38 gezeigt.

Bruchflächen

Vergleicht man die in der Nähe der Fasermitten aufgenommenen Bilder der Bruchflächen, so erkennt man, daß die Porosität der Fasern H₂O500-L1300 (Abb. 38 a) relativ niedrig ist und die Poren geringe Durchmesser haben (überwiegend 50-100 nm). Die Porosität ist vor allem in den Faserproben HNO₃500-L1300 und HNO₃300/H₂O500-L1300 deutlich höher und die Verbindung der Poren untereinander stärker ausgeprägt (Abb. 38 d und e). In den Fasern H₂O850-L1300 haben sich bereits dichtgesinterte Bereiche gebildet, daneben liegen jedoch auch miteinander verbundene, große Poren (Durchmesser >150 nm) vor.

Da die Korngrenzen nicht erkennbar sind, ist die Kristallitgröße aus den Bruchflächen nicht direkt ersichtlich.

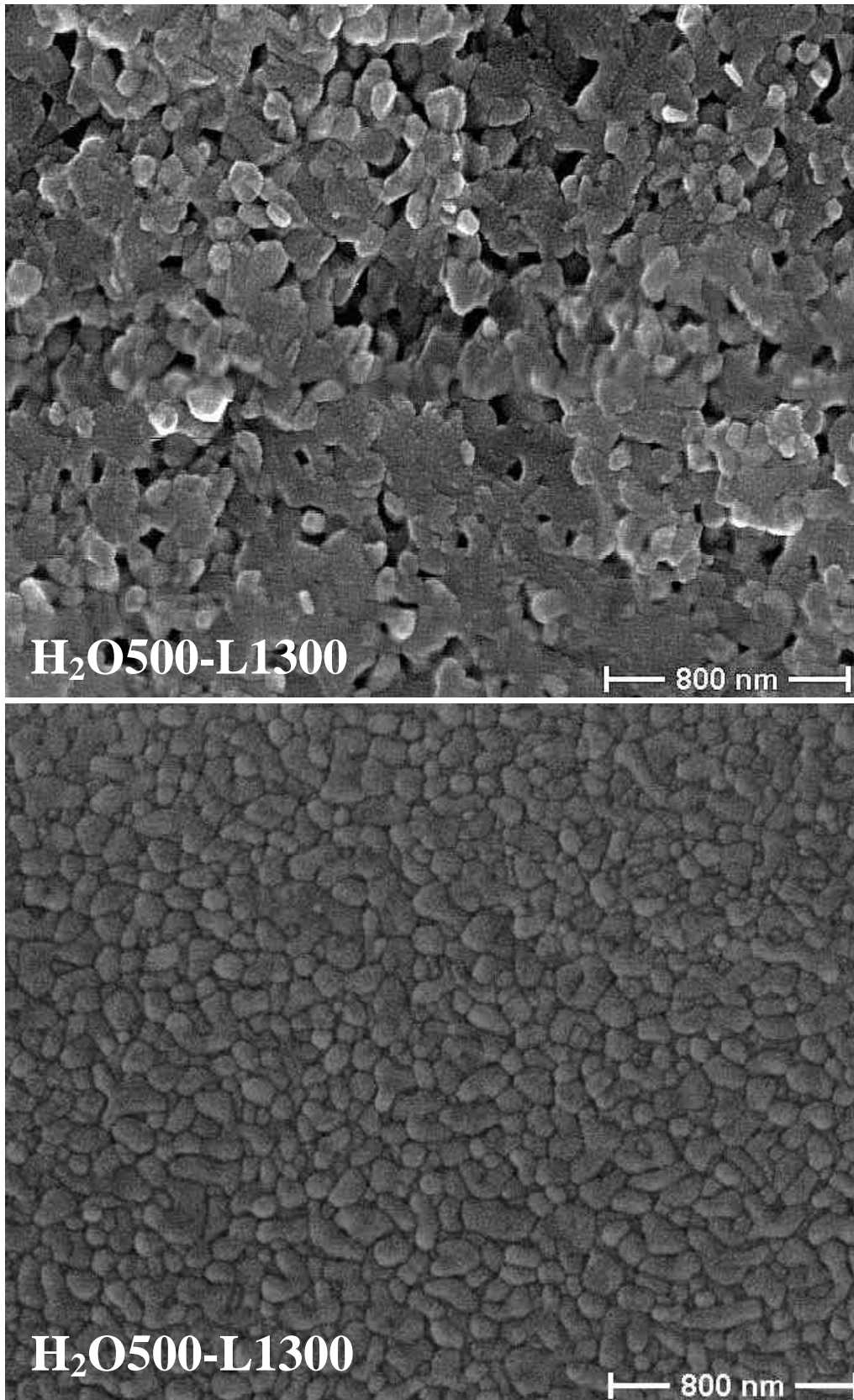


Abb. 38a: Faserbruch- (oben) und -oberfläche (unten) nach dem Sintern bis 1300 °C bei vorangegangener Pyrolyse in Wasserdampf bis 500 °C.

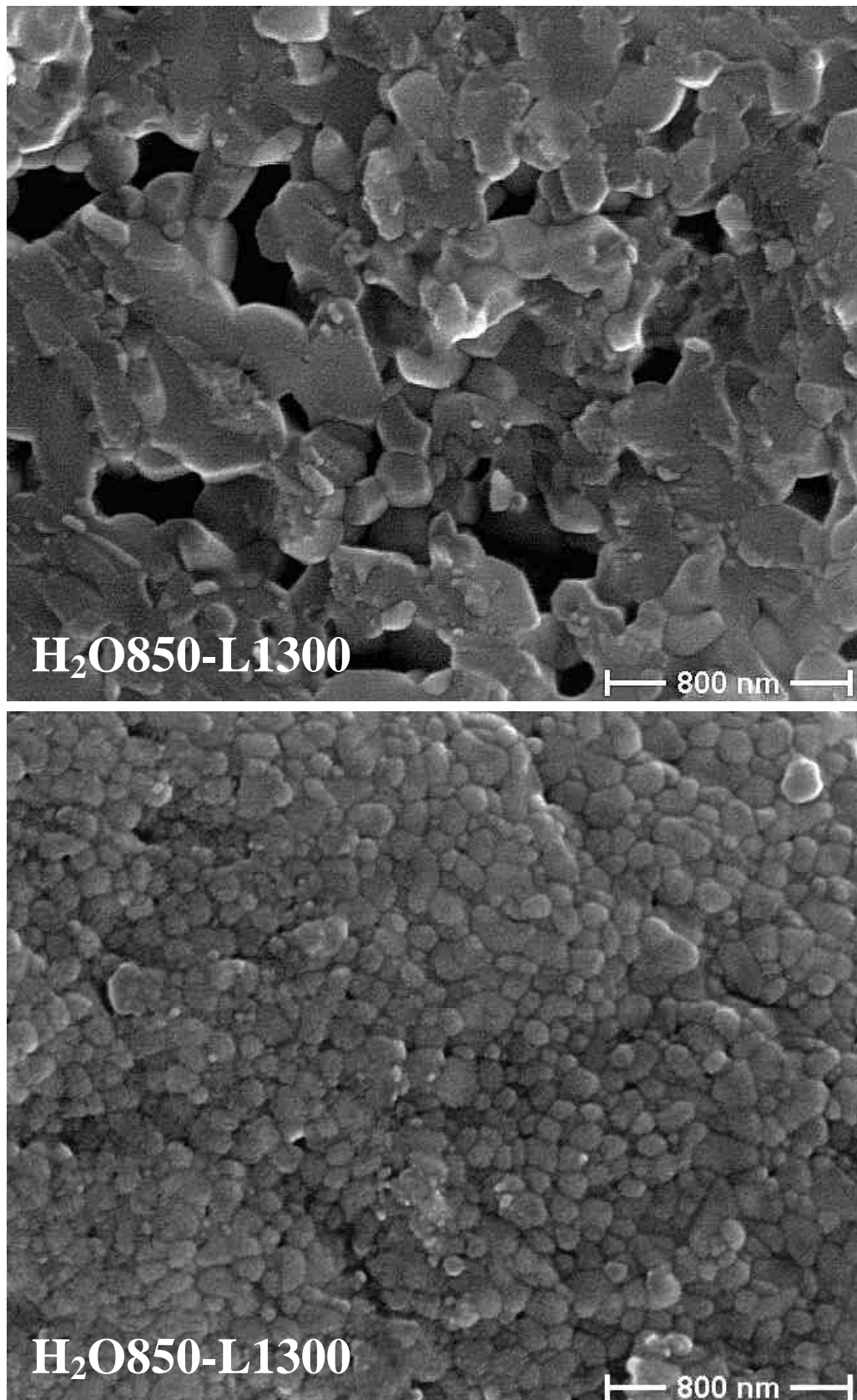


Abb. 38b: Faserbruch- (oben) und -oberfläche (unten) nach dem Sintern bis 1300 °C bei vorangegangener Pyrolyse in Wasserdampf bis 850 °C.

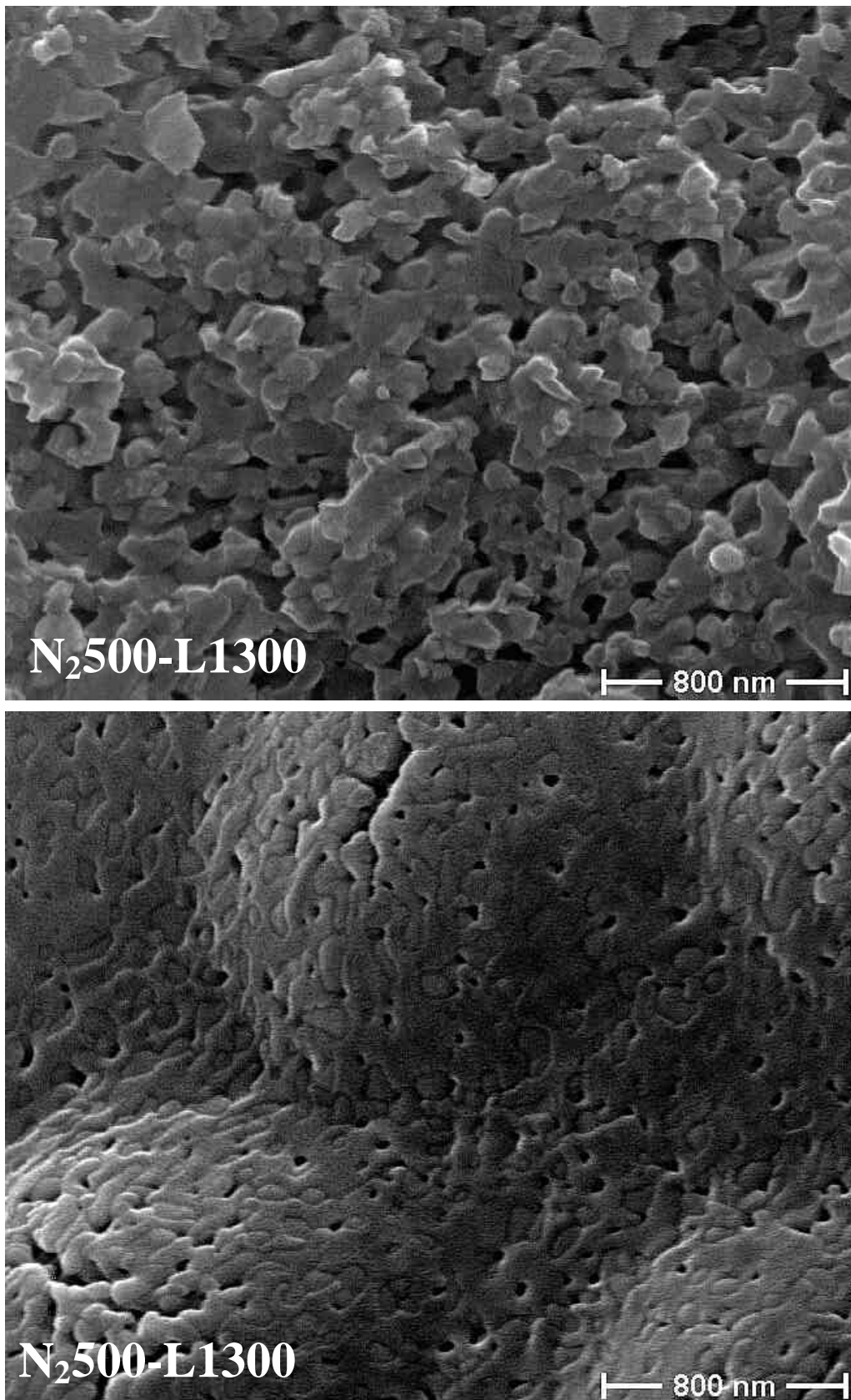


Abb. 38c: Faserbruch- (oben) und -oberfläche (unten) nach dem Sintern bis 1300 °C bei vorangegangener Pyrolyse in Stickstoff bis 500 °C.

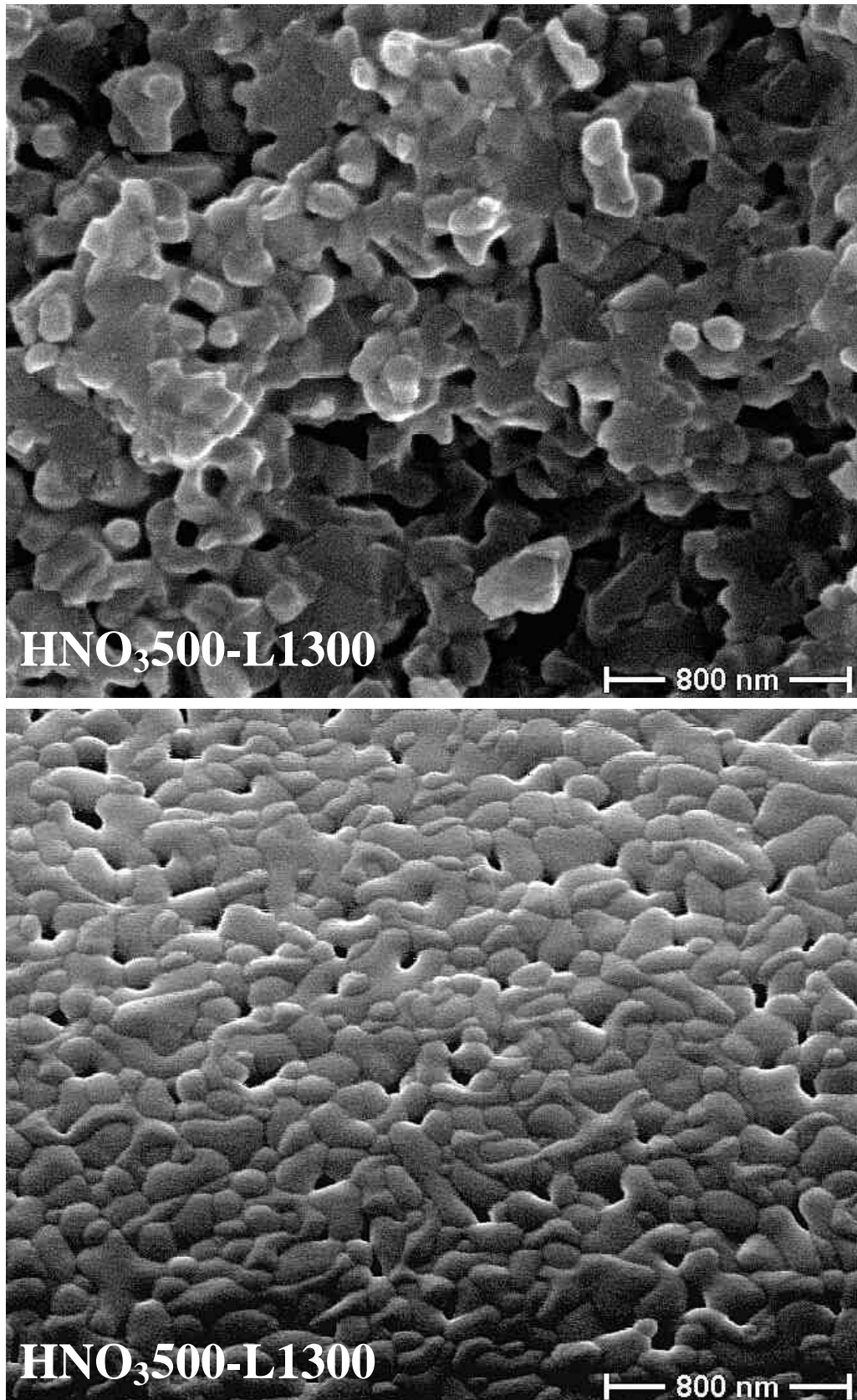


Abb. 38d: Faserbruch- (oben) und -oberfläche (unten) nach dem Sintern bis 1300 °C bei vorangegangener Pyrolyse bis 500 °C in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure.

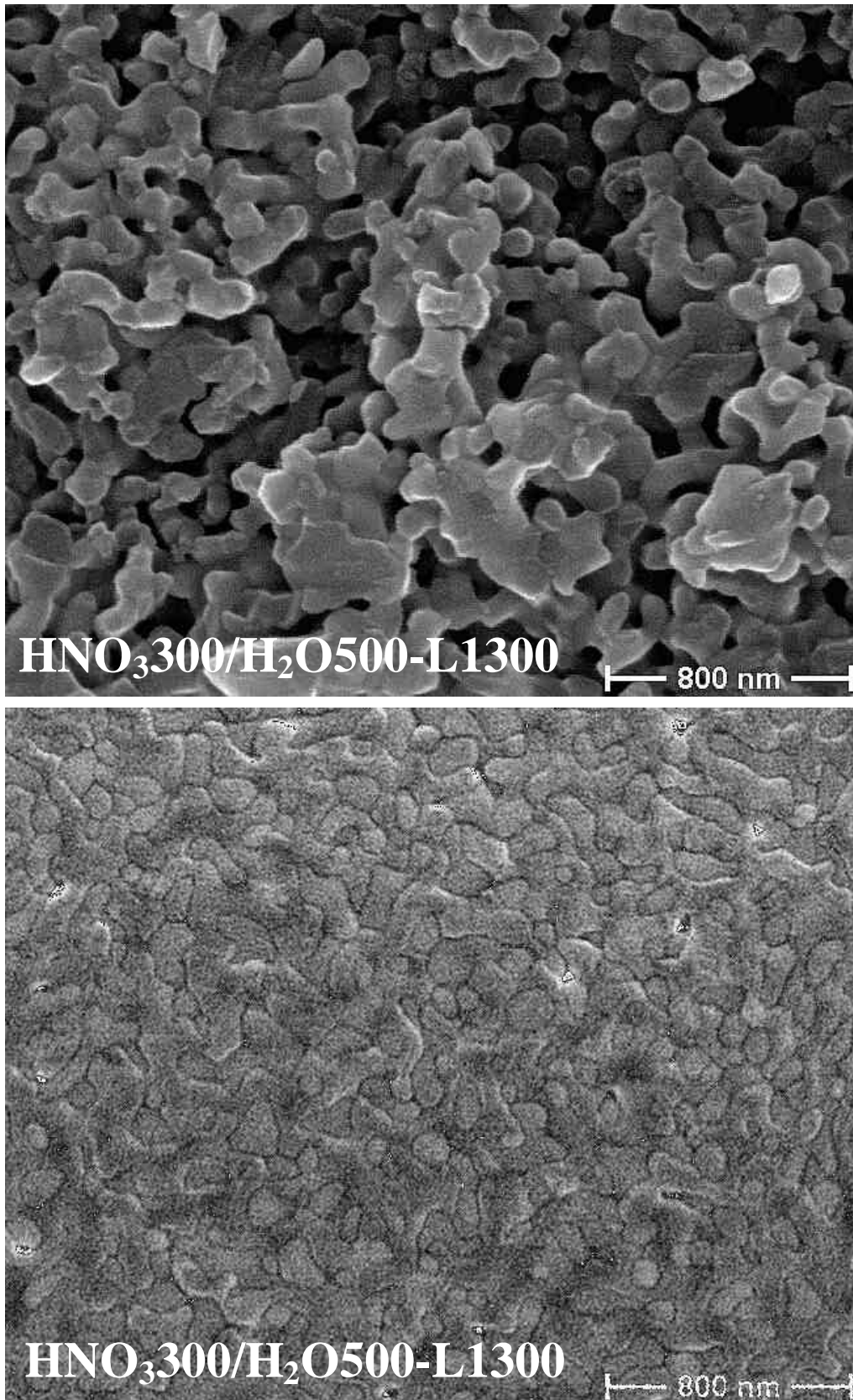


Abb. 38e: Faserbruch- (oben) und -oberfläche (unten) nach dem Sintern bis 1300 °C bei vorangegangener Pyrolyse bis 300 °C in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure und anschließend bis 500 °C in Wasserdampf.

Oberflächen

An der Faseroberfläche sind die Korngrenzen erkennbar, da diese während der Sinterung thermisch angeätzt wurden. Auch wenn ein Vergleich von thermisch geätzten Oberflächen und ungeätzten Bruchflächen nur bedingt möglich ist, wird doch ersichtlich, daß für alle Fasertypen die Gefüge an der Faseroberfläche eine deutlich höhere Verdichtung aufweisen als im Faserinneren (s. Bruchflächen).

Die Oberfläche der Fasern H₂O500-L1300 ist nahezu dicht gesintert (Abb. 38 a). Die Korngrößen betragen zwischen 20 und 180 nm, wobei die Körner zwischen 150 und 180 nm Größe eine wurmartige Form besitzen. Die Körner kleiner als 150 nm sind dagegen kompakt.

An der Oberfläche der Fasern H₂O850-L1300 sind furchige Vertiefungen erkennbar (Abb. 38 b). Bezüglich der Korngrößen und der Porosität ist die Oberfläche der Fasern ähnlich derjenigen der Fasern H₂O500-L1300.

Bei den Fasern N₂500-L1300 fallen blasenartige Aufwölbungen der Oberfläche auf. Diese Aufwölbungen sind teilweise von Rissen durchzogen (Abb. 38 c), teilweise sind sie abgeplatzt (ohne Bild) und darunter wird ein Gefüge vergleichbar dem der Bruchfläche ersichtlich. Es sind deutlich mehr Poren zu erkennen als bei den Fasern, die zuvor in Wasserdampf pyrolysiert worden waren. Am Verlauf der Korngrenzen sieht man, daß Körner mit Abmessungen von mehreren Mikrometern kleinere Körner (Durchmesser: 40-120 nm) und Poren (Durchmesser: 20-60 nm) umschließen.

Auch bei den Fasern HNO₃500-L1300 (Abb. 38 d) und, stärker noch ausgeprägt, bei den Fasern HNO₃300/H₂O500-L1300 (Abb. 38 e) treten sehr große, wurmartige Körner auf, die kleinere Körner einschließen. Die Fasern, die zuvor durchgehend in der durch Verdampfen von Salpetersäure erzeugten Atmosphäre pyrolysiert wurden, zeigen nach dem Sintern bis 1300 °C eine poröse Oberfläche. Die Fasern, bei denen die Pyrolyseatmosphäre ab 300 °C nur aus Wasserdampf bestand, weisen dagegen keine Poren an der Oberfläche auf.

Zusätzlich zu diesen REM-Untersuchungen ist bemerkenswert, daß bei der Betrachtung der Fasern mit dem bloßen Auge die Fasern H₂O500-L1300 transluzent sind und glänzende Oberflächen besitzen. Die übrigen Fasertypen sind dagegen jeweils opak (weiß) und glänzen nicht an der Oberfläche.

7.1.2. Gefüge nach dem Sintern bis 1700 °C

Gefügeanschliffe von Fasern, die in unterschiedlichen Atmosphären pyrolysiert und anschließend einheitlich bei 1700 °C gesintert wurden, zeigt Abb. 39. In dem Fasergefüge erscheinen die YAG-Körner hell und die Korundkörner mittelgrau. Poren sind überwiegend dunkel gefärbt und von hellen Säumen umgeben.

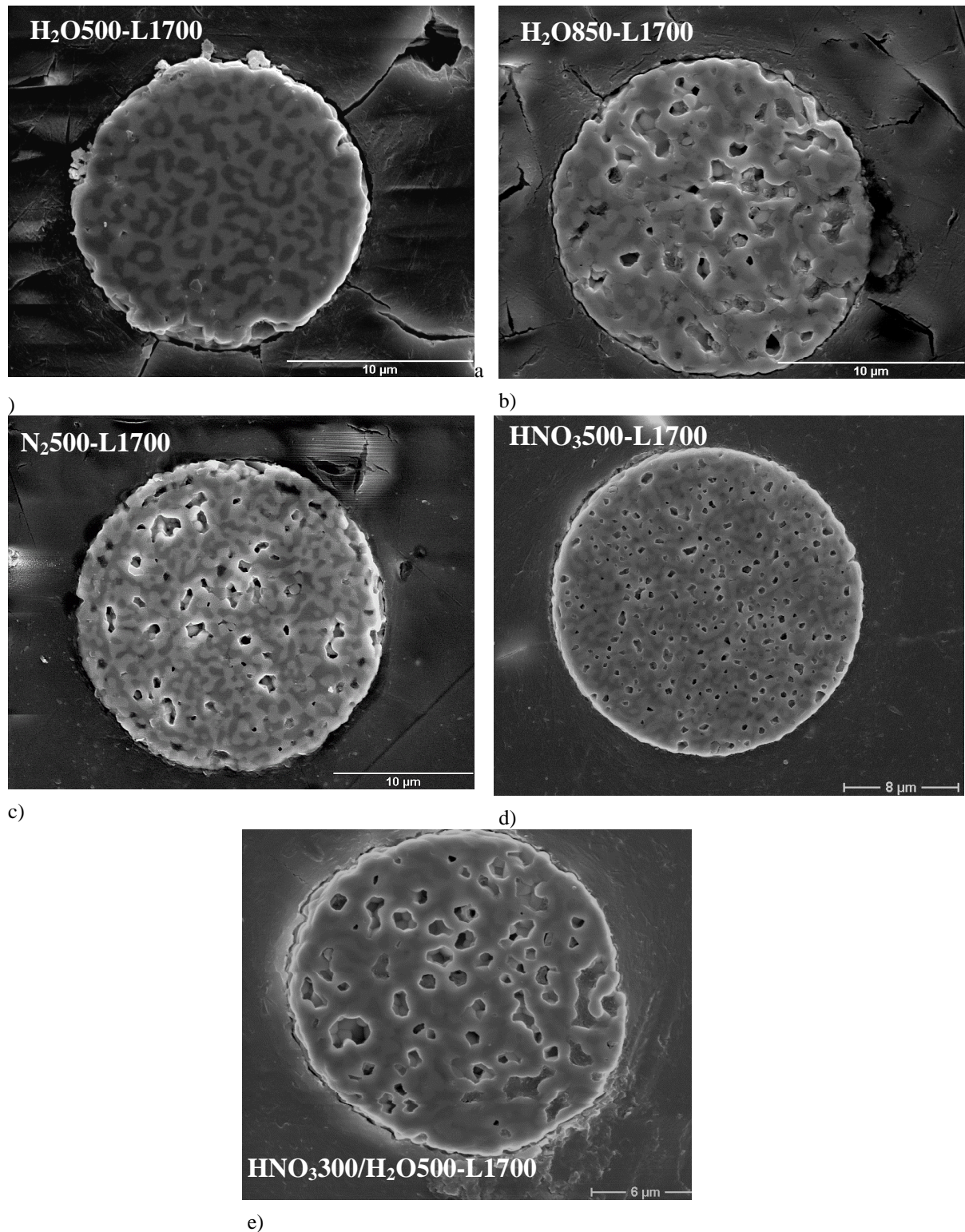


Abb. 39: Gefügeanschliffe von Fasern, die 3 min bei 1700 °C in Luft gesintert wurden. In dem Duplexgefüge erscheinen die Korundkörner mittelgrau und die YAG-Körner hellgrau. Poren sind dunkel und von einem hellen Saum umgeben. Die Fasern waren zuvor bei 500 °C in Wasserdampf (a), 850 °C in Wasserdampf (b), 500 °C in Stickstoff (c), 500 °C in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure (d) oder bis 300 °C in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure und anschließend bis 500 °C in Wasserdampf (e) pyrolysiert worden.

Die gesinterten Fasern H₂O500-L1700 (Abb. 39 a) zeigen keine Poren. Eine ebenso hohe Verdichtung der Fasern ließ sich auch für Pyrolyse in Wasserdampf bei 450 °C oder 575 °C erzielen. Höhere Pyrolysetemperaturen (650-850 °C) führten dagegen nach dem Sintern zu einer unvollständigen Porenelimination (Abb. 39 b). Porös blieben nach dem Sintern auch Fasern, die bis 500 °C in Stickstoff (Abb. 39 c) oder in der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure (Abb. 39 d) bzw. bis 300 °C in verdampfter Salpetersäure und anschließend bis 500 °C in Wasserdampf (Abb. 39 e) pyrolysiert worden waren.

Diskussion zum Sinterverhalten

Eine Zuordnung der unterschiedlichen Korngrößen bzw. -morphologie zu den Phasen Korund und YAG durch EDX-Punktmessungen war bei den bis 1300 °C gesinterten Fasern nicht möglich, da der durch den Elektronenstrahl zur Röntgenemission angeregte Bereich deutlich größer ist als die einzelnen Körner. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich bei besonders großen und wurmartigen Körnern um Korund handelt. Das Auftreten solcher Kornmorphologien ist typisch für Korundkristallite, die aus Übergangsaluminiumoxiden hervorgegangen sind [Bag01]. Wird durch den Zusatz feiner Korund- oder Fe₂O₃-Partikel die Keimbildungsdichte von α -Al₂O₃ erhöht, kristallisieren aus den üblicherweise sehr feinkörnigen Übergangs-Al₂O₃-Modifikationen (Kristallitgröße typischerweise < 100 nm) anstelle von sprunghaft zu großen, wurmartig angewachsenen Korundkörnern, kompakte α -Al₂O₃-Kristallite, die deutlich kleiner bleiben [Kum85, Bag01].

Nach der Vergrößerung der Gefügestruktur beim weiteren Aufheizen bis 1700 °C ist die Unterscheidung zwischen YAG- und Korundkörnern anhand des chemischen Phasenkontrasts möglich. YAG-Körner erscheinen wegen der schwereren Yttrium-Ionen heller als Al₂O₃-Körner.

Die Oberflächen und Bruchflächen der Fasern H₂O500-L1300 besitzen ein gleichmäßiges Gefüge mit Korngrößen, die überwiegend unter 150 nm liegen. Die Homogenität und Feinkörnigkeit des Gefüges wird auch durch die Transluzenz der Fasern bestätigt. Die durch kleine Porengrößen (Durchmesser < 100 nm) gekennzeichnete geringe Porosität und die homogene Struktur ermöglichen die vollständige Verdichtung beim weiteren Sintern, wie die Proben H₂O500-L1700 belegen.

Dagegen weisen die Bruchflächen der Fasern H₂O850-L1300 eine deutlich heterogenere Struktur auf. Bereiche, in denen das Gefüge dicht ist und poröse Bereiche mit Porendurchmessern, die häufig deutlich größer als 100 nm sind, liegen nebeneinander vor. Dieses heterogene Verdichtungsverhalten führte vermutlich zu den narbigen Vertiefungen in der Faseroberfläche und verhinderte bei weiterer Temperaturerhöhung durch das Auftreten größerer Poren ein Dichtsintern der Fasern H₂O850-L1700.

Möglicherweise hat bereits durch den viskosen Sinterprozeß während der Pyrolyse oberhalb 750 °C eine heterogene Strukturentwicklung eingesetzt. Darauf deuten die etwas breitere Radienverteilung der Mesoporen pyrolysierter Fasern hin. Auch die allgemein mit der Temperatur abnehmende Intensität des Röntgenreflexes (s. XRD- und SAXS/WAXS-Messungen

in 5.4.8 und 5.4.9), der auf der Regelmäßigkeit der Porenanordnung beruht, ist ein weiterer Hinweis auf eine breiter werdende Verteilung von Porenradien und -abständen.

Die Fasern N₂500-L1300 (Abb. 38 c) sind durch das Entweichen gasförmiger Verbrennungsprodukte der Restorganik geschädigt. Da in den pyrolysierten Fasern keine offene Porosität vorhanden ist, durch die Gas entweichen kann, entstehen Risse, Blasen und Abplatzungen. Die an der Oberfläche erkennbaren wurmartigen, sehr großen Körner sind typisch für eine geringe Keimbildungsdichte während der Korund-Kristallisation [Kum85, Bag01]. Vermutlich liegen auch im Faserinneren solche Körner mit eingeschlossenen Poren vor. Die durch die Gasfreisetzung bedingte geringere Dichte bei 1300 °C und die geringere Sinteraktivität grober Korundkörner [Kum85, Tay99] mit eingeschlossenen Poren verhindern, daß die Fasern beim weiteren Aufheizen vollständig verdichten.

Die an den Oberflächen ersichtlichen Körner der Fasern HNO₃500-L1300 (Abb. 38 d) sind ebenfalls deutlich größer als in den Proben H₂O500-L1300, wenn auch nicht so groß wie in den Fasern N₂500-L1300. Die Poren im Faserinneren und auch an der Oberfläche belegen die geringere Verdichtung der Fasern bei 1300 °C. Der nach der Pyrolyse nachgewiesene Stickstoff ruft bei seiner Freisetzung keine Schädigungen hervor, da das Gas durch die offene Porosität entweichen kann. Die geringere Dichte bei 1300 °C und der Einschluß von Poren in großen Korundkörnern erschweren die weitere Verdichtung des Gefüges beim weiteren Sintern bis 1700 °C.

Die Oberflächen der Fasern HNO₃300/H₂O500-L1300 (Abb. 38 e) lassen den Einschluß feiner Körnern durch sehr große Körner erkennen, die eine geringere Sinteraktivität aufweisen. Das Innere der Fasern ist noch sehr porös, während die Oberflächen bereits dicht gesintert sind. Eine höhere Verdichtung der Faseroberfläche wurde zwar auch für die anderen Proben beobachtet, jedoch sind die Dichteunterschiede zwischen Faserinnerem und -oberfläche hier am stärksten ausgeprägt. Diese Gefügesituation ist für die weitere Verdichtung der Fasern ungünstig, da hierfür eine Kontraktion der bereits dichten Faseroberfläche notwendig wäre.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß unvollständige Verdichtung der in verschiedenen Atmosphären pyrolysierten Fasern auf mehrere Ursachen zurückzuführen ist:

Die *Freisetzung von Gasen* während der Sinterung hat bei den Fasern N₂500 einen negativen Einfluß, da in diesen Fasern keine offenen Poren vorhanden sind und die Menge des freigesetzten Gases aufgrund des hohen Gehalts an Restorganik von ca. 7 Masse-% besonders hoch ist. Fasern, die bei Temperaturen ≥ 450 °C in Wasserdampf oder in verdampfter Salpetersäure pyrolysiert worden waren, enthalten weniger als 2 Masse-% Kohlenstoff. Diese Fasern haben nach der Pyrolyse offene Poren, durch die freigesetzte Gase entweichen können. Da Fasern nach der Pyrolyse bei 450-575 °C in Wasserdampf vollständig verdichten, kann ausgeschlossen werden, daß bei offenporigen Fasern eine Gasentwicklung während des Sinterns die Verdichtung behindert.

Die Dichten der gesinterten Fasern unterscheiden sich bereits nach dem Aufheizen bis 1300 °C. Obwohl die Fasern H₂O500 im pyrolysierten Zustand eine geringere Dichte besitzen als die anderen Fasern (s. Abb. 18 zur Schwindung), ist die Verdichtung der Fasern

H₂O500-L1300 bereits relativ hoch. Diese bis 1300 °C unterschiedliche Verdichtung der Fasern im amorphen Zustand bzw. im Lauf der Kristallisation geht vermutlich auf die unterschiedlich feine Porenstruktur (Porenradien und Dicke der Materialstege zwischen den Poren) zurück. Feinskalige amorphe Strukturen, aus denen sich entsprechend kleine Kristallite bilden, zeigen eine höhere Sinteraktivität [Sal99]. Auch die jeweiligen amorphen Netzwerke unterscheiden sich in der Al-Koordination und Skelettdichte. Somit sind Abweichungen in der Mobilität der Ionen im amorphen Material zu erwarten.

Ein weiterer Punkt ist das unterschiedliche Kristallisationsverhalten. Fasern, bei denen die Kristallisation von Korund spät erfolgt (s. Abb. 36 und 37 zu DTA-Messungen), zeigen sehr große Korundkörner, was auf die Keimbildungsdichte in dem Material zurückzuführen ist. Diese großen Korundkörner schließen häufig andere Körner oder Poren ein und weisen daher eine geringe Sinteraktivität auf. Die verbesserte Verdichtung von Al₂O₃- und Al₂O₃-YAG-Gefügen durch Erhöhung der Keimbildungsdichte von Korund wird in der Literatur mehrfach beschrieben [Kum85, McA88, Tow98a, Tow98b]. Während in der Literatur die Korund-Kristallisation durch den Zusatz von Keimen („seeding“) beeinflusst wird, ist in der vorliegenden Arbeit die je nach Atmosphäre unterschiedliche Strukturentwicklung während der Pyrolyse Ursache dafür, daß der Korund in den Fasern H₂O500 sehr feinkörnig kristallisiert, während bei anderen Atmosphären große Körner mit wurmartiger Form und Einschlüssen entstehen.

7.2. Mechanische Fasereigenschaften

Die höchste Gefügeverdichtung war mit Fasern erreichbar, die in Wasserdampf pyrolysiert worden waren. An solchen Fasern wurden im Zugversuch (Einspannlänge 50 mm) die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bestimmt. Die gemessenen E-Moduln und Festigkeiten der gesinterter Fasern hängen stark von der vorangegangenen Pyrolysebehandlung in Wasserdampf ab (Abb. 40). Fasern, die bei 500 °C pyrolysiert wurden, zeigen Festigkeiten von 655 ± 60 MPa und E-Moduln von 300 ± 30 GPa. Mit steigender Pyrolysetemperatur sinken Festigkeit und E-Modul ab. Bei der Pyrolysetemperatur von 850 °C erreichen die Fasern nur noch Festigkeiten von 195 ± 25 MPa und E-Moduln von 200 ± 10 GPa.

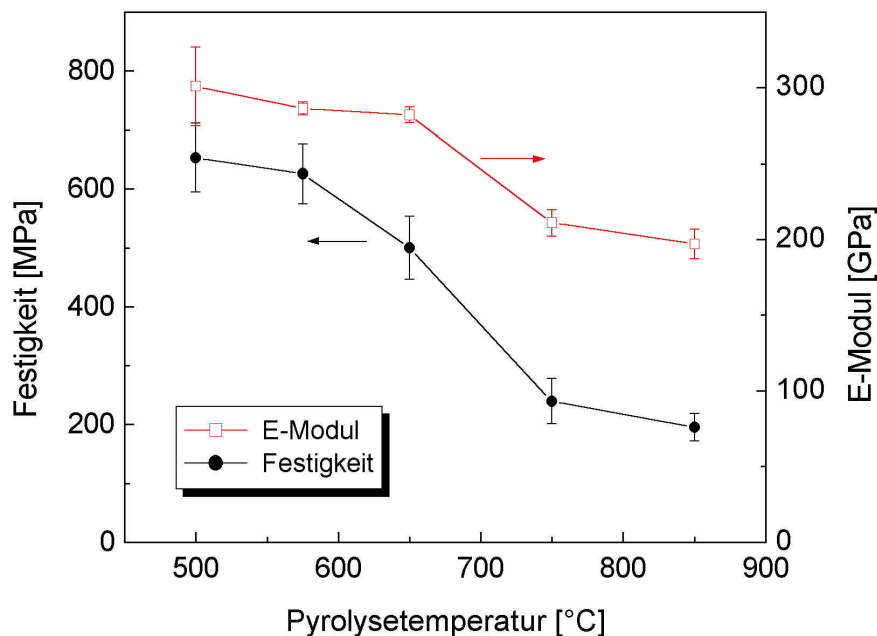


Abb. 40: Festigkeit und E-Modul der gesinterter Fasern (3 min, 1700 °C) für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen in Wasserdampf.

Bruchflächen zuggeprüfter Fasern sind in Abb. 41 dargestellt. Die Bruchflächen von Fasern, die vor dem Sintern bei 500 °C in Wasserdampf pyrolysiert worden waren, weisen kaum Poren auf (Abb. 41a). Bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C wird dagegen eine hohe Porosität in der Bruchfläche der gesinterter Fasern sichtbar (Abb. 41b).

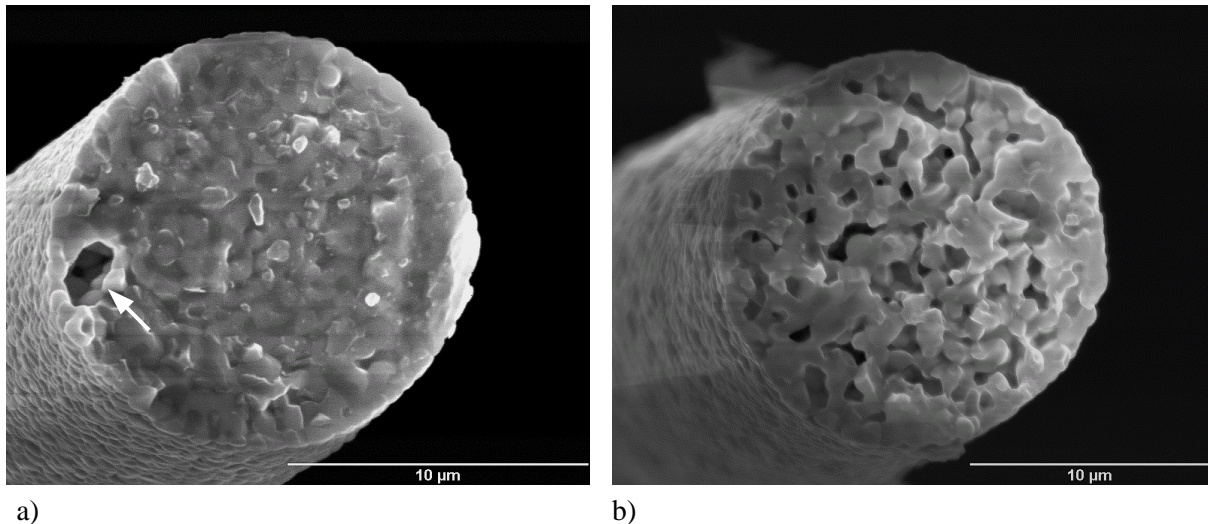


Abb. 41: Bruchflächen der Fasern H₂O500-L1700 (a) und H₂O850-L1700 (b) nach der Zugprüfung. In (a) ist am linken Rand (Pfeil) ein Lufteinschluß als bruchauslösender Gefügefehler zu erkennen.

Die unzureichende Gefügeverdichtung von Fasern, die in anderen Atmosphären pyrolysiert worden waren (s. Abb. 39) und die damit verbundene, geringe Festigkeit führten überwiegend bereits bei der Präparation dieser Fasern zum Bruch. Die Bestimmung mechanischer Eigenschaften im Zugversuch erwies sich daher als nicht praktikabel.

Diskussion der mechanischen Eigenschaften

Die mit steigender Pyrolysetemperatur sinkenden Werte von Festigkeit und E-Modul erklären sich aus der Zunahme der Porosität in den Fasern. Treten größere Poren auf, können diese als bruchauslösende Fehler wirken. Zudem reduzieren Poren die lasttragende Querschnittsfläche der Fasern. Dadurch nimmt der E-Modul ab und die auf den festen Anteil des Fasergefüges wirkende Spannung steigt. Die im Vergleich zu industriell hergestellten Fasern niedrigen Festigkeiten von rund 650 MPa gehen vornehmlich auf Oberflächen- und prozeßbedingte Fehler zurück. Die an den oberflächlichen Korngrenzen auftretenden Einkerbungen, Schädigungen im Zuge der Faserhandhabung sowie während des Spinnvorgangs eingeschlossene Blasen (in Abb. 41a links erkennbar) wirken als festigkeitsmindernde Fehler. Laborfasern der Firma 3M mit einer Zusammensetzung von 50 Masse-% Al₂O₃ und 50 Masse-% YAG weisen eine Festigkeit von 700 ± 201 MPa auf und auch die Fasern Nextel™ 610 und 650 hatten im Laborstadium Festigkeiten unter 1 GPa [Wil01].

Der obere und untere Grenzwert des theoretischen E-Moduls eines eutektisch zusammengesetzten Al₂O₃-YAG-Mischgefüges kann auf der Basis folgender Randbedingungen berechnet werden:

Volumenverhältnis YAG : Korund = 55 : 45; Volumenanteil von YAG $c_Y = 0,55$
 E-Modul von Korund $E_A = 411 \text{ GPa}$ [Ond78]³⁾
 E-Modul von YAG $E_Y = 281 \text{ GPa}$ ⁴⁾

Die obere Grenze des E-Moduls ergibt sich für eine parallele Anordnung der Phasen

$$E^{parallel} = (1 - c_Y)E_A + c_Y E_Y,$$

die untere Grenze für eine serielle Phasenordnung

$$E^{seriell} = \frac{E_A E_Y}{(1 - c_Y)E_Y + c_Y E_A}$$

[Swa94]. Der theoretische E-Modul liegt damit zwischen $E^{parallel} = 339 \text{ GPa}$ und $E^{seriell} = 326 \text{ GPa}$.

Für Pyrolysetemperaturen von 500 °C bzw. 850 °C betragen die E-Moduln gesinterter Fasern damit etwa 90 % bzw. 60 % des theoretischen Wertes. Von Ondracek wurde in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten der E-Modul reiner Al_2O_3 -Keramiken mit kugelförmigen Poren berechnet [Ond78]. Der relative E-Modul sinkt bei 5 % Porosität auf 90 %, bei 20 % Porosität auf 60 % des theoretischen E-Moduls. Da die Fasern unter leichter Zugspannung gesintert wurden, liegen jedoch möglicherweise längliche, in Richtung der Faserachse orientierte Poren vor. Für diesen Fall ergeben sich bei gleichem E-Modul größere Porositätswerte als für kugelförmige Poren. Die Literaturwerte von Al_2O_3 können daher nur als Abschätzung für die Porosität der Fasern betrachtet werden.

Die Unterschiede in der Festigkeit und im E-Modul erklären sich unmittelbar aus den Gefügebildern der Fasern. Das Zustandekommen dieser abweichenden Gefügeausprägungen wiederum beruht auf den unterschiedlichen amorphen Strukturen nach der Pyrolyse, die das Kristallisations- und Sinterverhalten bestimmen. Der große Einfluß von Pyrolyseatmosphäre und Pyrolysetemperatur auf die Strukturentwicklung der Sol-Gel-abgeleiteten Al_2O_3 -YAG-Fasern wurde damit eingehend gezeigt.

³⁾ Die Literaturwerte hierzu schwanken zwischen 380 GPa [Ric92] und 416 GPa [Mun97].

⁴⁾ Nach [Swa94] aus den elastischen Konstanten von YAG-Einkristallen [Hel79] berechnet.

8. Zusammenfassung

Nichtwäßrige Sol-Gel-Vorstufen, die zu einem Mischgefüge aus Al_2O_3 und YAG führen (Volumenverhältnis 45 : 55), wurden zu Fasern versponnen, in unterschiedlichen Atmosphären pyrolysiert und abschließend gesintert. Die strukturelle Entwicklung während der Pyrolyse der Gel-Fasern wurde in Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur (200-850 °C) und -atmosphäre beschrieben. Die Zusammenhänge zwischen den mittels der Pyrolyseparameter variierten amorphen Strukturen und dem daraus resultierenden Kristallisations- und Sinterverhalten sowie den mechanischen Fasereigenschaften wurden gezeigt.

Die isotropen Gel-Fasern sind frei von Poren und weisen lokal regelmäßig angeordnete, organische Domänen mit mittleren Abständen von 2 nm innerhalb des anorganischen Matrixgerüsts auf. Während der Pyrolyse auftretende Strukturveränderungen hängen stark von der Atmosphäre und der Temperatur ab. In Luft- und Sauerstoffatmosphäre trat ab 600 °C innerhalb der Fasern lokal eine Kristallisation von YAG und Korund in Form kugeligere Bereiche auf, die zum Bruch der Fasern bereits während der Pyrolyse führten.

Die Abgabe organischer Bestandteile erfolgte bei Pyrolyse in Stickstoff im wesentlichen zwischen 300 °C und 500 °C, blieb jedoch auch bei höheren Temperaturen unvollständig. In Wasserdampf-Atmosphäre kam es durch Hydrolysereaktionen zwischen 250 °C und 385 °C zu einer verbesserten Abgabe der organischen Bestandteile. Der Kohlenstoffgehalt sinkt bei 385 °C unter 2 Masse-%. Werden dem Wasserdampf saure Gase wie z.B. Stickoxide zugesetzt, wird um 200 °C die Hydrolyse und Abgabe der Organik zusätzlich verstärkt.

Nach Pyrolyse in Stickstoff oder wasserhaltigen Atmosphären blieben die Fasern amorph. Bei Pyrolyse in Stickstoff war die Struktur der Fasern porenfrei, wobei die organischen Pyrolysatreste wie in den Gel-Fasern als regelmäßig angeordnete, isolierte Bereiche innerhalb einer anorganischen Matrix vorlagen. In Wasserdampf bildete sich ab 250 °C aus den organischen Domänen eine geordnete Porenstruktur, die sich mit ansteigender Temperatur vergrößerte. Auch in der aus verdampfter Salpetersäure erzeugten Atmosphäre bildeten sich Poren. Die Porendurchmesser und spezifischen Oberflächen der Fasern blieben jedoch geringer als in reinem Wasserdampf.

In dem anorganischen Matrixgerüst änderten sich durch die Pyrolyse die Koordinationsverhältnisse der Al-Ionen. Ausgehend von der mehrheitlich 6-fachen Koordination in den Gel-Fasern kam es zunehmend zur Umlagerung in die 4- und 5-fache Koordination. Bei Pyrolyse in reinem Wasserdampf war diese Koordinationsveränderung deutlich schwächer ausgeprägt als in Stickstoff oder der Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure.

Während der Sinterung treten intermediär $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und hexagonales YAlO_3 als metastabile Phasen vor der Kristallisation von YAG auf. Mit der Kristallisation von Korund schließt die Phasenbildung der Al_2O_3 -YAG-Fasern je nach vorangegangener Pyrolysebehandlung zwischen 1275 °C und 1315 °C ab.

Die Abweichungen in der Kristallisationstemperatur bzw. Keimbildungsdichte von Korund und im Sinterverhalten ließen sich auf die Unterschiede in den amorphen Strukturen der pyrolysierten Fasern zurückführen. Hohe Anteile 6-fach koordinierter Al-Ionen und eine zu hohen spezifischen Oberflächen führende, feine Porosität erwiesen sich als günstige Strukturmerkmale für pyrolysierte Fasern. Die dabei entstandenen feinkörnigen, homogenen Gefüge konnten dicht gesintert werden und hatten die höchsten Festigkeiten und E-Moduln. Kohlenstoffgehalte bis zu 2 Masse-% wirkten sich in den offenporigen Zwischenprodukten nicht negativ auf das Sinterverhalten aus.

Abb. 43 gibt einen Überblick über wichtige Ergebnisse der Strukturentwicklung während der Pyrolyse, dem Kristallisationsverhalten und der Ausbildung der keramischen Gefüge.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die Kristallisation der Sol-Gel-abgeleiteten Fasern und damit auch die Ausbildung der keramischen Gefüge in entscheidendem Maße von den Pyrolysebedingungen abhängen. Bei einheitlicher Synthese der Gel-Fasern lassen sich durch die Pyrolysebehandlung unterschiedliche Strukturen in den amorphen Zwischenprodukten einstellen, die durch ihre spezifisches Kristallisations- und Sinterverhalten zu unterschiedlichen keramischen Gefügen in den Fasern führen. Die Optimierung der Gefüge vorstufenabgeleiteter Keramiken durch Zusatz von Keimen („Seeding“) ist seit längerem bekannt. In Ergänzung dazu bietet die gezielte Wahl der Pyrolysebedingungen eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Gefügebildung in Sol-Gel-Keramiken.

Es werden daher weitere Untersuchungen zum Einfluß der Pyrolyseatmosphäre auch für andere technisch bedeutsame Stoffsysteme vorgeschlagen. Dazu zählen zum einen die Aufklärung der molekularen Wirkungsweise bei der Hydrolyse der Organik und der Umkoordination der Al-Ionen. Zum anderen wird die Erarbeitung eines ursächlichen Verständnisses für die Zusammenhänge zwischen der intermediären, amorphen Struktur, dem adsorbierten Wasser und dem Kristallisationsverhalten angeregt.

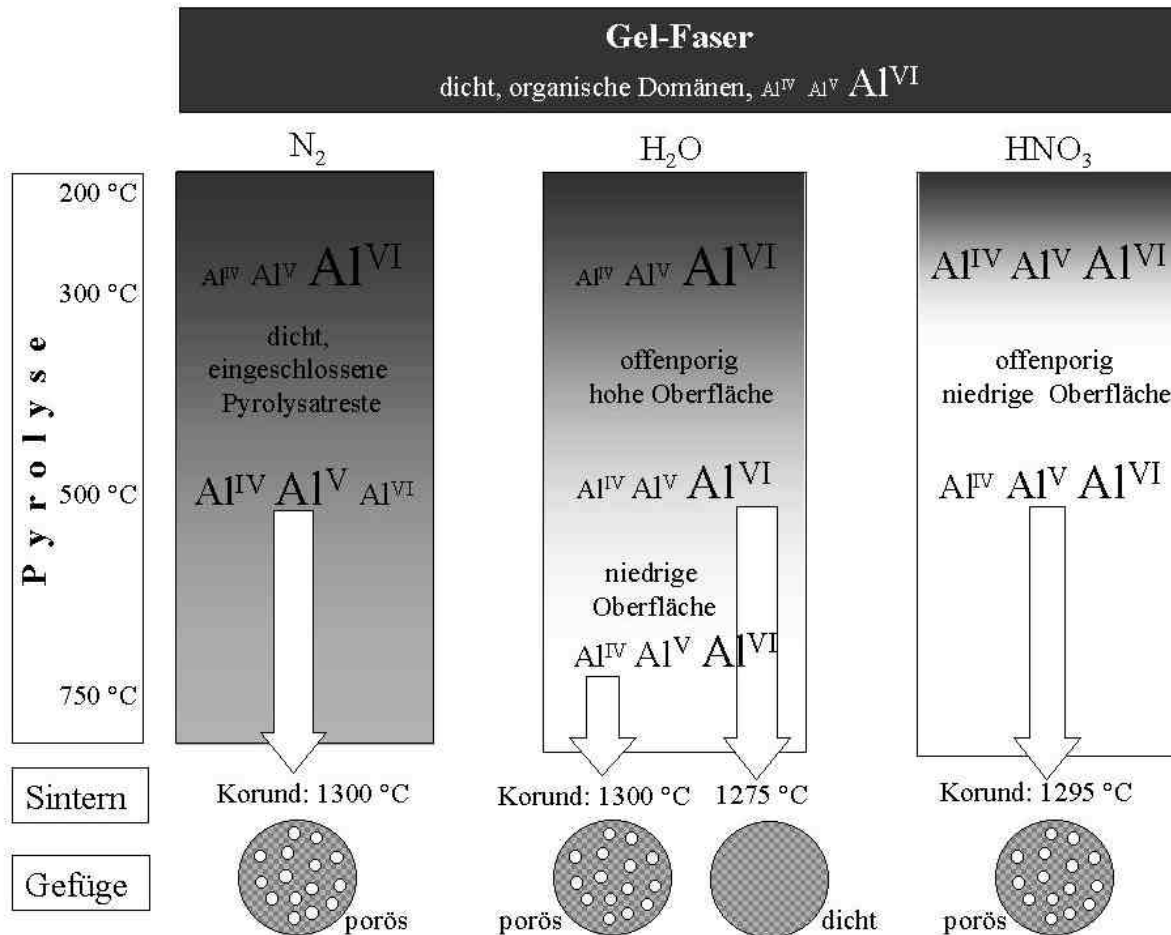


Abb. 42: Strukturentwicklung von der Gel-Faser hin zum keramischen Fasergefüge. Die Pyrolyse in Stickstoff (N_2), Wasserdampf (H_2O) oder einer Atmosphäre aus verdampfter Salpetersäure (HNO_3) führt zu einer unterschiedlichen Abnahme des Kohlenstoffgehalts (Graustufe der Kästchen), zu unterschiedlicher Verteilung der Al-Koordinationen (dargestellt über die Schriftgröße von Al^{IV} , Al^V und Al^{VI}) und verschiedenen Porenstrukturen bzw. dem Einschluß von Organikresten. Die Kristallisation der Fasern schließt mit der Bildung von Korund bei unterschiedlichen Temperaturen ab. In dem zweiphasigen Gefüge aus Al_2O_3 und YAG (hell-dunkle Schattierung) bleiben bei ungeeigneten vorangegangenen Pyrolysebedingungen Poren eingeschlossen.

Fig. 42: Structural development from gel fibers to ceramic fibers. Pyrolysis in nitrogen (N_2), water vapor (H_2O) or an atmosphere derived from evaporated nitric acid (HNO_3) leads to different reduction of the carbon content (indicated by gray scale of the boxes), to distinct proportions of Al-coordination species (shown by font size of Al^{IV} , Al^V and Al^{VI}), and to altered pore structures or carbonaceous inclusions respectively. Crystallization of the fibers is complete with the formation of corundum which occurs at different temperatures. The duplex microstructure of Al_2O_3 and YAG (shaded light-dark) remains porous for unsuitable pyrolysis conditions.

9. Summary

Ceramic fibers of Al_2O_3 -YAG composition (volume ratio 45 : 55) were prepared by spinning non-aqueous sol-gel precursors to fibers which were then pyrolyzed in various atmospheres and finally sintered.

Structural development of the gel fibers upon pyrolysis at temperatures between 200 °C and 850 °C was described for different atmospheres. Variation of pyrolysis conditions lead to different amorphous structures. A correlation between the amorphous structures and their crystallization and sintering behavior as well as mechanical fiber properties could be established.

The gel fibers have an isotropic, pore-free structure which is characterized by an inorganic matrix that contains organic domains in a locally ordered arrangement with mean distances of 2 nm. Alteration of this structure strongly depends on the type of atmosphere and temperature during pyrolysis. In air and oxygen above 600 °C local, spherulitic crystallization of YAG and corundum occurs within the fibers and leads to fracture of the fibers.

In nitrogen, organic constituents are mainly removed between 300 and 500 °C, but residues remain even at higher temperatures. Water vapor hydrolyses organic constituents and enhances their release at 200-385 °C. Thus carbon contents drops below 2 wt.-% at 385 °C. Additional acceleration of hydrolysis at ~200 °C can be achieved by addition of acidic gases like nitric oxide to the moist atmosphere.

The structure of fibers pyrolysed in nitrogen or moist atmospheres remains amorphous. After pyrolysis in nitrogen the fibers are pore-free and the organic residues still appear as locally ordered domains within an inorganic matrix. In water vapor from 250 °C on, the release of organics leads to the formation of ordered micropores that coarsen with further increasing temperature. In the atmosphere of evaporated nitric acid, pores form too, but pore sizes and specific surface areas of the fibers are lower than in pure water vapor.

The coordination of Al-ions in the inorganic network is altered by pyrolysis. Gel fibers mainly contain 6-fold coordinated Al-ions. With increasing temperature a rearrangement of part of the octahedrally coordinated Al-ions to 4- and 5-fold coordination was observed. While this rearrangement was only weakly pronounced for fibers pyrolysed in water vapor, in nitrogen or the atmosphere that was derived from evaporated nitric acid a significantly higher proportion of 6-fold coordinated Al-ions rearranged to lower coordination numbers.

During the sintering process γ - Al_2O_3 and hexagonal YAlO_3 are formed as intermediate metastable phases prior to the crystallization of YAG. Formation of crystalline phases in the Al_2O_3 -YAG fibers completes with the crystallization of corundum at 1275 to 1315 °C depending on pyrolysis conditions.

Differences in crystallization temperature and nucleation density of corundum were put down the structural features of pyrolysed, amorphous fibers. A high proportion of 6-fold coordinated Al-ions and a high specific surface caused by fine pores revealed as favorable characteristics of low corundum crystallization temperature and high nucleation density. Such fibers could be fully densified resulting in the highest strength and Young's moduli in the ceramic fibers. Carbon contents up to 2 wt.-% were not deleterious to the densification of pyrolysed fibers with an open porous structure.

Fig. 43 depicts main results of the structural development upon pyrolysis, crystallization behavior and resulting ceramic microstructures of the sol-gel derived ceramic fibers.

The results presented in this study show that crystallization and microstructural evolution of sol-gel derived ceramic fibers critically depend on pyrolysis conditions. Different amorphous structures that lead to altered ceramic microstructures can be obtained from uniformly synthesized gel fibers by variation of pyrolysis conditions. Seeding is a well known process for the microstructural optimization of precursor derived ceramics. As a supplement the choice of suitable pyrolysis conditions is a further tool for the microstructure control in sol-gel ceramics.

Further investigations on the influence of the pyrolysis atmosphere should address molecular mechanisms of the hydrolysis of organic constituents and the rearrangement of Al-coordination. In addition a deeper understanding is necessary for the relationships between intermediate amorphous structures, adsorbed water and the resulting crystallization and sintering behavior.

10. Literaturverzeichnis

- Agu00 E. A. Aguilar, R. A. L. Drew, Melt extraction processing of structural Y_2O_3 - Al_2O_3 fibers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 1091-1098 (2000)
- Arz83 E. Arzt, M. F. Ashby, R. A. Verrall, Interface Controlled Diffusional Creep, *Acta Metall.* 31 [12], 1977-1989 (1983)
- Bag01 R. B. Bagwell, G. L. Messing, P. R. Howell, The formation of α - Al_2O_3 from θ - Al_2O_3 : The relevance of a "critical size" and: Diffusional nucleation or "synchro-shear"?, *J. Mater. Sci.* 36, 1833-1841 (2001)
- Bah00 N. Bahlawane, T. Watanabe, Y. Waku, A. Mitani, N. Nakagawa, Effect of Moisture on the High-Temperature Stability of Unidirectionally Solidified Al_2O_3 /YAG Eutectic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [12], 3077-3081 (2000)
- Ber01 A. Beran, D. Voll, H. Schneider, Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2479-2485 (2001)
- Bri90a C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York (1990)
- Bri90b C. J. Brinker, Structure of Sol-Gel-Derived Glasses, In: D.R. Uhlmann, *Glass Science and Technology Vol. 4A: Structure, Microstructure, and Properties*, Academic Press (1990)
- Bud94 K. D. Budd, M. D. Wilson, Yttria-alumina fibers, US Patent 5,348,918, Minnesota Mining and Manufacturing Company (1994)
- Bun00 A. R. Bunsell, M.-H. Berger, Fine diameter ceramic fibres, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2249-2260 (2000)
- Bun99 A. R. Bunsell, M.-H. Berger, A. Kelly, Fine Ceramic Fibers, In: A. R. Bunsell, M.-H. Berger (Eds.), *Fine Ceramic Fibers*, S. 1-62, Marcel Dekker Verlag (1999)
- Can83 W. R. Cannon, T. G. Langdon, Review: Creep of ceramics, Part 1 Mechanical characteristics, *J. Mater. Sci.* 18, 1-50 (1983)
- Cas80 J. L. Caslavsky, D. J. Viechnicki, Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and $YAlO_3$ determined by optical differential thermal analysis, *J. Mat. Sci.* 15, 1709-1718 (1980)
- Caw86 J. D. Cawley, J. W. Halloran, Dopant Distribution in Nominally Yttrium-Doped Sapphire, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [8], C-195-C-196 (1986)
- Cha93 K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, Chapman & Hall (1993)
- Coo91 T. F. Cooke, Inorganic Fibers - A Literature Review, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [12], 2959-2978 (1991)

- Coo94 R. F. Cook, G. M. Pharr, Mechanical Properties of Ceramics, In: M. V. Swain, Materials Science and Technology Vol.11, Structure and Properties of Ceramics, 339-408, VCH-Verlag (1994)
- Cor93 G. S. Corman, Creep of yttrium aluminium garnet single crystals, J. Mater. Sci. 12, 379-382 (1993)
- Del01 F. Deléglise, M. H. Berger, D. Jeulin, A. R. Bunsell, Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre, J. Europ. Ceram. Soc. 21 569-580 (2001)
- Den95 S. Deng, R. Warren, Creep Properties of Single Crystal Oxides Evaluated by a Larson-Miller Procedure, J. Europ. Ceram. Soc. 15, 513-520 (1995)
- DiC02 J. A. DiCarlo, H. M. Yun, Creep of Ceramic Fibers: Mechanisms, Models, and Composite Implications, In: R. S. Mishra, J. C. Earthman, S. V. Raj, Creep Deformation: Fundamentals and Applications, The Minerals, Metals & Materials Society (2002)
- DiC95 J. A. DiCarlo, S. Dutta, Continuous Ceramic Fibers for Ceramic Matrix Composites, In: Lehman, El-Rahaiby, Wachtmann, Handbook of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites, 137-183, (1995)
- Duo93 H. Duong, J. Wolfenstine, Creep behavior of fine-grained two-phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ materials, Mater. Sci. Eng. A172, 173-179 (1993)
- Dup88 R. Dupree, M. H. Lewis, M. E. Smith, Structural Characterization of Ceramic Phases with High-Resolution ^{27}Al NMR, J. Appl. Cryst. 21, 109-116 (1988)
- Fre90 J. D. French, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller, Coarsening-Resistant Dual-Phase Interpenetrating Microstructures, J. Am. Ceram. Soc. 73 [8], 2508-2510 (1990)
- Fre94 J. D. French, J. Zhao, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller, Creep of Duplex Microstructures, J. Am. Ceram. Soc. 77 [11], 2857-2865 (1994)
- Gla94 W. Glaubitt, D. Sporn, R. Jahn, A New Way to Spinnable Sols Derived from Modified Aluminum alkoxides, J. Sol-Gel Sci. Tech. 2, 525-528 (1994)
- Gla97 W. Glaubitt, W. Watzka, H. Scholz, D. Sporn, Sol-Gel Processing of Functional and Structural Ceramic Oxide Fibers, J. Sol-Gel Sci. and Tech. 8, 29-33 (1997)
- Gup71 T. K. Gupta, J. Valentich, Thermal Expansion of Yttrium Aluminum Garnet, J. Am. Ceram. Soc. 54, 355-356 (1971)
- Hac92 V. A. Hackley, M. A. Anderson, S. Spooner, A small-angle x-ray scattering study of microstructure evolution during sintering of sol-gel-derived porous nanophase titania, J. Mater. Res. 7 [9] 2555-2571 (1992)
- Ham99 A. A. Hamza, I. M. Fouda, M. A. Kabeel, F. M. El-Sharkawy, Opto-thermal properties of fibres: 5. Structure variations in nylon 66 fibres due to different thermal conditions, Polymer Testing 18, 155-180 (1999)

- Har92 M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller, Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [7], 1715-1728 (1992)
- Hel79 K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege, Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Guppe III, Bd. 11, Springer-Verlag, Heidelberg (1979)
- Hes94 N. J. Hess, G. D. Maupin, L. A. Chick, D. S. Sunberg, D. E. McCreedy, T. R. Armstrong, Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds, *J. Mater. Sci* 29, 1873-1878 (1994)
- Hil93 W. B. Hillig, A Methodology for Estimating the Mechanical Properties of Oxides at High Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1], 129-138 (1993)
- Hir92 S.-I. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Araki, M. Saitoh, S. Ogasahara, Synthesis of Highly Oriented Lead Zirconate-Lead Titanate Film Using Metallo-organics, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [10], 2785-2789 (1992)
- Hol01 S. Holzner, Pyrolyse und thermische Verdichtung von Sol-Gel-abgeleiteten YAG-Fasern, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2001)
- Hol95 A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- Hul92 J. C. Hulling, G. L. Messing, Chemistry-crystallization relations in molecular mullite gels, *J. Non-Cryst Solids* 147&148, 213-221 (1992)
- Joh98 D. W. Johnson, A. G. Evans, R. W. Goettler, M. P. Harmer, J. Lipowitz, K. L. Luthra, P. D. Palmer, K. M. Prewo, R. E. Tressler, D. Wilson, *Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century*, National Academic Press (1998)
- Jon91 A. F. Jones, I. B. Parker, M. H. Stacey, SANS Studies from Porous Alumina Fibres, *J. Appl. Cryst.* 24, 607-615 (1991)
- Kar94 S. Karato, Z. Wang, K. Fujino, High-temperature creep of yttrium-aluminium garnet single crystals, *J. Mater. Sci.* 29, 6458-6462 (1994)
- Kat02 T. Katou, D. Lu, J. N. Kondo, K. Domen, Synthesis of 2D-hexagonally ordered mesoporous niobium an tantalum mixed oxide, *J. Mater. Chem.* 12, 1480-1483 (2002)
- Kin95 B. H. King, J. W. Halloran, Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Colloidal Sols, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [8], 2141-2148 (1995)
- Kit99 K. Kitaoka, K. Takahara, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-Gel Processing of Transparent PLZT((Pb,La)(Zr, Ti)O₃) Fibers, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 16, 183-193 (1999)
- Krü02 R. Krüger, P. Löbmann, W. Glaubitt, Structural Evolution of Sol-Gel Derived YAG-Al₂O₃ Precursor Fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [11], 2827–2833 (2002)

- Kum85 M. Kumagai, G. L. Messing, Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 [9], 500-505 (1985)
- Kur02 S. Kureti, W. Weisweiler, A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel, *Appl. Catal. A: General* 225, 251-259 (2002)
- LaC88 W. C. LaCourse, Continuous Filament Fibers by the Sol-Gel Process, In: L. C. Klein (Ed.), *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, S. 184-198, Noyes Publications (1988)
- Lav95 V. Lavaste, J. Besson, M.-H. Berger, A. R. Bunsell, Elastic and Creep Properties of Alumina-Based Single Fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [11], 3081-3087 (1995)
- Led98 H. Ledbetter, S. Kim, D. Balzar, Elastic Properties of Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [4], 1025-1028 (1998)
- Lev98a C. G. Levi, Metastability and Microstructure Evolution in the Synthesis of Inorganics from Precursors, *Acta Mater.* 46 [3], 787-800 (1998)
- Lev98b I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [8], 1995-2012 (1998)
- Li99 W. Q. Li, L. Gao, Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol.-% YAG- Al_2O_3 Nanocomposites, *NanoStructured Materials* 11 [8], 1073-1080 (1999)
- Li00a J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: effect of precipitant, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2395-2405 (2000)
- Li00b L. Li, G. Li, R. L. Smith, H. Inomata, Microstructural Evolution and Magnetic Properties of NiFe_2O_4 Nanocrystals Dispersed in Amorphous Silica, *Chem. Mater.* 12, 3705-3714 (2000)
- Liu98 Y. Liu, Z.-F. Zhang, J. Halloran, R. M. Laine, Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Metalloorganic Precursors *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [3], 629-645 (1998)
- Lu02 Q. Lu, W. Dong, H. Wang, X. Wang, A Novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal-Inorganic Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [2], 490-402 (2002)
- Mac99 K. J. D. MacKenzie, T. Kemmitt, Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR, II Yttrium-aluminium garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Thermochimica Acta* 325, 13-18 (1999)
- Mah97 T.-I. Mah, K. A. Keller, S. Sambasivan, R. J. Kerans, Environmental Stability of the Compounds in the Al_2O_3 - Y_2O_3 System, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4], 874-878 (1997)
- McA88 J. L. McArdle, G. L. Messing, Transformation and Microstructural Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide Seeding, *Adv. Ceram. Mater.* 3 [4], 387-392 (1988)

- McM98 P. F. McMillan, R. K. Sato, B. T. Poe, Structural characterization of Si-Al-O-N glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 234, 267-276 (1998)
- Meh83 R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London (1983)
- Mok98 R. Mokaya, W. Jones, The influence of template extraction on the properties of primary amine templated aluminosilicate mesoporous molecular sieves, *J. Mater. Chem.* 8, 2819-2826 (1998)
- Mor94 G. N. Morscher, K. C. Chen, K. S. Mazdiasni, Creep-Resistance of Developmental Polycrystalline Yttrium-Aluminum Garnet Fibers, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 [4], 181-188 (1994)
- Mor94 G. N. Morscher, K. C. Chen, K. S. Mazdiasni, Creep-Resistance of Developmental Polycrystalline Yttrium-Aluminum Garnet Fibers, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 [4], 181-188 (1994)
- Mun97 R.G. Munro, Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina, *J. Am. Cer. Soc.* 80 [8], 1919-1928 (1997)
- Nak98 Z. Nakagawa, T. Aozaki, N. Enomoto, Crystallization Process of Amorphous Aluminas to α -Alumina, In: S. Somiya, R. P. H. Chang, M. Doyama, R. Roy (eds.), *Proc. the 3rd Okinaga Sympo., Frontiers of Materials Science and Engineering*, pp. 52-55, Elsevier Science B.V. (1998)
- Nar97 Y. Narendar, G. L. Messing, Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides, *Catal. Today* 35, 247-268 (1997)
- Nar99 Y. Narendar, G. L. Messing, Effect of phase separation in metal carboxylate gels on perovskite lead magnesium niobate crystallization, *J. Mater. Res.* 14 [10], 3921-3931 (1999)
- Nie82 L. F. Nielsen, Elastic Properties of Two-Phase Materials, *Mater. Sci. Eng.* 52, 39-62 (1982)
- Nie90 L. F. Nielsen, Strength and Stiffness of Porous Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [9], 2684-2689 (1990)
- Oka00 K. Okada, T. Motohashi, Y. Kameshima, A. Yasumori, Sol-gel Synthesis of YAG/ Al_2O_3 long fibres from water solvent systems *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 561-567 (2000)
- Ond78 G. Ondracek, Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe. Teil 3: Gefügestruktur und Elastizitätsmodul, *Z. Werkstofftech.* 9, 96-100 (1978)
- Pac02 B. Pacewska, M. Keshr, Thermal transformation of aluminium nitrate hydrate, *Thermochimica Acta* 385, 73-80 (2002)
- Pak02 T. Pakula, Persönliche Mitteilung Max-Planck-Institut für Polymerforschung (2002)
- Par91 T. A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller, High-Temperature Deformation Behavior of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG), *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12 [9-10], 1767-1773 (1991)

- Pee97 M. P. J. Peeters, A. P. M. Kentgens, A ^{27}Al MAS, MQMAS and off-resonance nutation NMR study of aluminium containing silica-based sol-gel materials, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 9, 203-317 (1997)
- Pet99 M. D. Petry, T.-I. Mah, Effect of Thermal Exposure on the Strength of Nextel 550 and 720 Filaments, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10] 2801-2807 (1999)
- Pid02 L. Pidol, D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, C. Sanchez, P. A. Albouy, H. Amenitsch, P. Euzen, Hexagonally organised mesoporous aluminium-oxo-hydroxide thin films prepared by the template approach. In situ study of the structural formation, *J. Mater. Chem.* 12, 557-564 (2002)
- Pie98 A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1998)
- Pop97 D. Popovich, J. L. Lombardi, B. H. King, Fabrication and Mechanical Properties of Polymer Melt Spun Yttrium Aluminum Garnet Fibers, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18 [3], 65-72 (1997)
- Pul98 R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, The Manufacture of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Fibres by Blow Spinning from a Sol-Gel Precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1759-1764 (1998)
- Pul99 R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, The Sintering Behaviour, Mechanical Properties, and Creep Resistance of Aligned Polycrystalline Yttrium Aluminium Garnet (YAG) fibres, Produced from Aqueous Sol-Gel Precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1747-1758 (1999)
- Ric92 D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Marcel Dekker, New York (1992)
- Rie90 E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1990)
- Rot01 R. S. Roth, *Phase Equilibria Diagrams, Vol. XIII: Oxides*, The American Ceramic Society, Westerville (2001)
- Rou99 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego (1999)
- Sak88 S. Sakka, Fibers from the Sol-Gel Process, In: L. C. Klein (Ed.), *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, S. 140-161, Noyes Publications (1988)
- Sal99 H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, Springer Verlag, Berlin (1999)
- Sch98 H. Schneider, J. Göring, M. Schmücker, F. Flucht, Thermal Stability of Nextel 720 Alumino silicate Fibers, In: A. P. Tomsia, A. Glaeser (Eds.), *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, Plenum Press, New York (1998)
- Sin97 M. A. Singh, C. Barberato, Small-Angle X-Ray Scattering From Soft Materials, *Physics in Canada* 53 [5], 261-272 (1997)
- Sta89 M. H. Stacey, M. D. Taylor, Inorganic fibres and their production, European Patent Application EP 0 318 203 A2, Imperial Chemical Industries PLC (1989)

- Swa94 M. Swain, Structure and Properties of Ceramics, In: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, "Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment" Vol. 11, VCH-Verlag (1994)
- Tai99 W.-P. Tai, T. Watanabe, N. S. Jacobson, High-Temperature Stability of Alumina in Argon and Argon/Water-Vapor Environments, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [1], 245-248 (1999)
- Tay99 M. D. Taylor, Chemistry and Manufacture of Alumina and Aluminosilicate Fibers, In: A. R. Bunsell, M.-H. Berger (Eds.), *Fine Ceramic Fibers*, S. 63-110, Marcel Dekker Verlag (1999)
- Tow98a A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara, Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [9], 2469-2472 (1998)
- Tow98b A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara, Synthesis of Al₂O₃/YAG Composite fibers, *Ceram. Trans.* 83, 407-414 (1998)
- Tow01 A. Towata, H. J. Wang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara, Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method, *Composites: Part A* 32, 1127-1131, (2001)
- Tre93 R. E. Tressler, J. A. DiCarlo, High Temperature Mechanical Properties of Advanced Ceramic Fibers, In: R. Naslain, J. Lamon, D. Doumeingt (Eds.), *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, 33-49, Woodhead Publishing (1993)
- Vol95 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1995)
- Wan01 H. Wang, L. Gao, Z. Shen, M. Nygren, Mechanical properties and microstructures of Al₂O₃-5 vol.% YAG composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 779-783 (2001)
- Wan02 X. Wang, W. Li, S. Seetharaman, Kinetic studies of oxidation of MgAlON and a comparison fo the oxidation behaviour of AlON, MgAlON, O'SiAlON-ZrO₂, and BN-ZCM ceramics, *Z. Metallkd.* 93 [6], 545-553 (2002)
- Wef87 K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19, Revised (1987)
- Wil94 C. E. Williams, R. P. May, A. Guinier, Small-Angle Scattering of X-Rays and Neutrons, In: E. Lifshin (Vol. Ed.), "Materials Science and Technology, Vol 2 B: Characterization of Materials (Part II)", pp. 611-655, VCH Weinheim (1994)
- Wil00a D. M. Wilson, L. R. Visser, High Performance Oxide Fiberrrs for Metal and Ceramic Composites, *Processing of Fibers & Composites Conference*, Barga, Italy May 22, (2000)
- Wil00b D. M. Wilson, L. R. Visser, Nextel 650 Ceramic Oxide Fiber: New Alumina-Based Fiber for High Temperature Composite Reinforcement, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 21[4], 363-373 (2000)

- Wil01 D. M. Wilson, New High Temperature Oxide Fibers, In: W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider, High Temperature Ceramic Matrix Composites, pp. 3-12, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- Won02 M. S. Wong, H. C. Huang, J. Y. Ying, Supramolecular-Templated Synthesis of Nanoporous Zirconia-Silica Catalysts, Chem. Mater. 14, 1961-1973 (2002)
- Yam90 O. Yamaguchi, K. Takeoka, A. Hayashida, Formation of alkoxy-derived $Y_3Al_5O_{12}$, J. Mater. Sci. Letters 10, 101-103 (1990)
- Yam92 O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano, A. Hayashida, Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides, J. Mater. Sci. 27, 1261-1264 (1992)
- Yol75a B. E. Yoldas, Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 , J. Mater. Sci. 10, 1856-1860 (1975)
- Yol75b B. E. Yoldas, A Transparent Porous Alumina, Am. Ceram. Soc. Bull. 54 [3], 286-288 (1975)
- Yol75c B. E. Yoldas, Alumina Sol Preparation from Alkoxides, Am. Ceram. Soc. Bull. 54 [3], 289-290 (1975)
- Yue99 X.-M. Yue, G.-J. Zhang, T. Watanabe, W.-P. Tai, Corrosion Behavior of Single-Crystal Alumina in Argon, Air, and Water Vapor Atmospheres at 1700-2000°C, J. Am. Ceram. Soc. 82 [9], 2560-2562 (1999)
- Zho91 R.-S. Zhou, R. L. Snyder, Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas, Acta Cryst. B47, 617-630 (1991)

Danksagung

Herrn Sporn und Herrn Prof. Müller danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und wertvolle sachliche Hinweise.

Bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten danke ich Oliver Schüßler für die Synthese der Spinnmassen sowie das Verspinnen und Pyrolysieren einiger Fasern. Anke Dutschke führte TEM-Untersuchungen durch und war stets offen für die Diskussion der Ergebnisse. Herrn Prof. Pakula (MPI Mainz) und Rainer Jahn bin ich dankbar für die bereitwillige Durchführung und Diskussion der Röntgenstreuversuche. Olaf Graßmann half mit einzelnen XRD-Messungen. Oliver Lesemann (Uni Bremen) danke ich für die Pyknometer-Messungen einiger Proben und die Zusammenarbeit in dem DFG-Projekt.

Durch hilfreiche fachliche Diskussion und die Korrektur des Manuskripts haben mir die Walther Glaubitt, Jens Helbig und ganz besonders Herr Peer Löbmann geholfen. Herr Dave Wilson gab nützliche Hinweise zum Kristallisations- und Sinterverhalten der Fasern.

Zu Dank verpflichtet bin ich darüber hinaus auch den vielen Kolleginnen und Kollegen aus dem ISC und speziell der Abteilung Keramik, die mich mit Rat und Tat bei der Arbeit unterstützt haben.

Für die Ablenkung von fachlichen Dingen und Aufmunterung in schweren Stunden danke ich meiner Familie und Freunden sowie den Würzburger Akrobaten und Jongleuren.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 7. August 1972
 Geburtsort: Erlangen
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: ledig

Ausbildungsweg

1978-1982 Dorfschule Büchenbach (Erlangen)
 1982-1991 Albert-Schweitzer-Gymnasium (Erlangen)
 1991-1997 Studium Werkstoffwissenschaften (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)
 III/1996 Diplomprüfungen Hauptfach: Glas und Keramik
 1. Nebenfach: Kunststoffe
 2. Nebenfach: Physikalische Chemie
 VII/1996 - III/1997 Diplomarbeit "Glaslöten von AlN-Gehäusen"
 Daimler-Benz Forschung Frankfurt/Main

Praktische Erfahrung

XI/1991 Grundpraktikum: "Spanende Werkstoffbearbeitung" Burger Chemotechnik GmbH, Amberg, (4 Wochen)
 VIII - IX/1994 Fachpraktikum: Spritzguß und Prüfung von Kunststoffen und Kunststoff-Metall-Verbünden. Siemens AG Forschungs-zentrum, Erlangen (8 Wochen)
 III - IV/1995 Auslandspraktikum: Qualitätskontrolle von Tonen und aufbereiteten Tonmassen. Watts, Blake and Bearne Devon Clays Ltd., Newton Abbot, England (9 Wochen)
 V - VIII/1997 Untersuchungen an Glasloten für SOFC. Siemens AG KWU Erlangen
 Seit X/1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg: Entwicklung oxidischer Keramikfasern aus Sol-Gel-Vorstufen.

Würzburg, den 15. Dezember 2002

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation „Pyrolyse- und Sinterverhalten Sol-Gel-abgeleiteter Al_2O_3 -YAG-Fasern“ selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 15. Dezember 2002

.....

(Reinhard Krüger)