

# **Polymerabgeleitete Keramiken mit niedriger und negativer Wärmeausdehnung**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieurin**

**(Dr.-Ing)**

von M. Sc. Anna Fedorova

geb. am 08.04.1989 in Sankt-Petersburg

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

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Michael Scheffler

Prof. Dr. Yuji Iwamoto

Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn

Promotionskolloquium am 12.12.2016



*O kleine Schnecke,  
steige langsam nur hinauf  
auf den Berg Fuji!*

*Kobayashi Issa*



## **Danksagung**

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2013 bis September 2016 am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem wissenschaftlichen Betreuer Prof. Dr. Michael Scheffler für die Aufnahme in Arbeitsgruppe, die Überlassung des Themas, die Bereitschaft für fachliche Diskussionen und bedeutsame Hinweise bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Yuji Iwamoto und Herrn Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn danke ich für die Übernahme der Zweitgutachten. Außerdem habe ich Prof. Iwamoto und seiner Arbeitsgruppe an Nagoya Institute of Technology eine fruchtbare Zusammenarbeit während meines Forschungsaufenthaltes zu verdanken.

Ohne Hilfe von Kollegen aus vielen Ländern wäre diese Arbeit gar nicht möglich. Für die Möglichkeit das Probenmaterial zu verarbeiten, für die Bereitstellung von Geräten und vor allem für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanke ich mich bei Dr. Thomas Konegger und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "High-Performance Ceramics" an der TU Wien, Dr. Tobias Fey und der Arbeitsgruppe „Zellulare Keramiken und Simulation“ der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg und Dr. Günther Motz und Mitarbeiter des Lehrstuhls „Keramische Werkstoffe“ der Universität Bayreuth.

Herrn Dr. Michael Schwidder, Frau Dr. Alexandra Lieb und Frau Dr. Sabine Busse danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der pyknometrischen und rheologischen Messungen, Massenspektrometrie und XRD-Untersuchungen in ihrer Abteilung FVST/ICH. Dr. Ulf Betke gilt mein Dank für die Einführung in Rietveld-Analyse und engelhafte Geduld. Ein großer Dank geht an Frau Karina Miedlig und Frau Katja Schelm für die Hilfe bei den Korrekturen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg möchte ich für die nette Zusammenarbeit und freundliche Atmosphäre danken.

Dem Land Sachsen-Anhalt, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg und Deutsche Akademische Austauschdienst gilt mein Dank für die finanzielle Förderung meines Promotionsvorhabens.

Und abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden, die mich in dieser Zeit, die nicht so einfach war, ständig unterstützt haben. Ein ganz besonderer Dank geht an meinem Mann für diese wunderschönen Jahren und sein ständiges Vertrauen in mich, das mich immer über Wasser gehalten hat.



## Kurzfassung

Moderne Hochleistungskeramiken zeichnen sich durch hohe Dimensionsstabilität aus. Für einige Anwendungen ist eine sehr niedrige thermische Ausdehnung, eine thermische Nullausdehnung oder eine negative thermische Ausdehnung unverzichtbar. Um Bauteile mit diesen Eigenschaften auszustatten, werden Verbundwerkstoffe mit negativ wärmedehnenden Komponenten versehen, wobei die resultierende Gesamt-Wärmeausdehnung über deren Volumenanteile einstellbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein disperser Verbundwerkstoff mit niedriger oder negativer Wärmeausdehnung entwickelt und ein grundlegendes Verständnis des Zusammenspiels seiner Matrix und negativ wärmedehnender Füllstoff erarbeitet. Der Verbundwerkstoff wurde auf Basis eines präkeramischen Polymers vom Polysiloxan-Typ, das mit Füllstoffen mit negativem thermischen Ausdehnungskoeffizienten –  $\beta$ -Eukryptit und Zirkoniumwolframat – beladen wurde, entwickelt und in einer nachgelagerten Wärmebehandlung in eine polymerabgeleitete Keramik umgewandelt. Zur Formgebung der Proben wurden ein Warmpressverfahren, ein Foliengießverfahren und ein Beschichtungsverfahren eingesetzt. Die Charakterisierung des neuartigen Werkstoffs erfolgte hinsichtlich seiner Mikrostruktur, ausgewählter mechanischer und thermisch-mechanischer Eigenschaften. Die Ergebnisse der mechanischen und thermisch-mechanischen Untersuchungen wurden für eine computerunterstützte Ermittlung von Eigenspannungen im Werkstoff als Funktion von Temperatur und Füllstoffbeladung herangezogen.

Im Ergebnis der Untersuchungen konnte die Phasen- und Gefügeausbildung beschrieben, Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füllstoff identifiziert sowie die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs im Kontext von Gefüge und Eigenspannungen beurteilt werden. Es wurde ein neuartiger Werkstoff erhalten, dessen Wärmeausdehnungskoeffizienten sich bei moderaten bis guten mechanischen Eigenschaften im Temperaturbereich bis 1000 °C im Bereich von etwa  $-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $+2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gezielt einstellen lassen.



## **Abstract**

High-Tech ceramics possess a high dimensional stability, and in a variety of applications a very low, zero or negative thermal expansion is essential. In order to provide those properties to component parts composite materials are manufactured which contain fillers with negative thermal expansion, and the overall thermal expansion is controlled via the volume fraction of these fillers.

In this work a particulate composite with low or negative thermal expansion was developed and matrix-filler interactions were explored.

Three different composite processing routes – warm pressing, tape casting and dip coating – were applied based on a preceramic polymer of the polysiloxan type and particulate fillers with a negative thermal expansion:  $\beta$ -eucryptite and zirconium tungstate. The shaped parts were transformed into polymer-derived ceramics via pyrolysis in inert atmosphere and subsequently characterized by means of solid-state characterization, selected methods of mechanical characterization and dilatometric measurements. The results from this part of the work were used as input for a computer-assisted calculation of residual stresses as a function of temperature and filler fraction.

As a result the phase and microstructure evolution was described, interactions between the matrix and the fillers were identified and mechanical properties were interpreted in the context of microstructure and residual stresses. A novel material was obtained having moderate to good mechanical properties and a coefficient of thermal expansion which can be tailored from  $-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  to  $+2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in a range from ambient temperature to 1,000 °C.



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Stand der Technik .....	3
2.1	<i>Ursachen negativer Wärmedehnung</i> .....	3
2.1.1.	Thermische Ausdehnung in Festkörpern .....	3
2.1.2.	Mechanismen der negativen Wärmeausdehnung .....	5
2.2.	<i>Werkstoffe mit negativer Wärmeausdehnung</i> .....	9
2.2.1.	Bekannte NTE-Materialien .....	9
2.2.2.	Der $\beta$ -Eukryptit .....	12
2.2.3.	Zirkoniumwolframat .....	19
2.2.4.	Partikelverstärkte Verbundwerkstoffe mit steuerbarer Wärmeausdehnung .....	23
2.3.	<i>Polymerabgeleitete Keramiken</i> .....	28
2.3.1.	Siliciumhaltige präkeramische Polymere .....	29
2.3.2.	Der Weg zur polymerabgeleiteten Keramik .....	30
2.3.3.	Mögliche Anwendungen .....	32
3.	Experimentelle Durchführung.....	35
3.1.	<i>Herstellung der Probenkörper</i> .....	35
3.1.1.	Synthese des $\beta$ -Eukryptits .....	35
3.1.2.	Synthese des Zirkoniumwolframats .....	37
3.2.	<i>Herstellung der Verbundwerkstoffe</i> .....	39
3.2.1.	Vorbereitung der Ausgangspulver.....	39
3.2.2.	Formgebung .....	40
3.2.3.	Pyrolyse.....	40
3.3.	<i>Herstellung von Dickschichten</i> .....	41
3.4.	<i>Herstellung von PDC Schichten</i> .....	42
3.5.	<i>Charakterisierungsmethoden</i> .....	44
3.5.1.	Rheologie .....	44
3.5.2.	Thermische Analyse .....	45
3.5.3.	Massenspektrometrie (MS) .....	46
3.5.4.	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	47
3.5.5.	Morphologische Untersuchungen .....	49
3.5.6.	Wärmeleitfähigkeit.....	51
3.5.7.	Mechanische Eigenschaften .....	53
3.6.	<i>Modellierung der Eigenspannungen</i> .....	55
3.6.1.	Grundlagen der Methode .....	55
3.6.2.	Definition der Eigenspannungen .....	56
3.6.3.	Modellkonfiguration in ABAQUS/CAE .....	58
4.	Ergebnisse .....	63
4.1.	<i>Herstellung der NTE-Füllstoffe</i> .....	63
4.1.1.	Eigenschaften des $\beta$ -Eukryptits.....	63
4.1.2.	Wärmedehnung der $\beta$ -Eukryptite .....	74
4.1.3.	Eigenschaften des Zirkoniumwolframates .....	77

4.1.4.	Dilatometrische Untersuchungen .....	82
4.2.	<i>Verbundwerkstoffe mit dem Füllstoff <math>\beta</math>-Eukryptit</i> .....	88
4.2.1.	Thermische Analyse .....	88
4.2.2.	Massenspektrometrie .....	91
4.2.3.	Phasenentwicklung .....	93
4.2.4.	Dichte und Porosität .....	97
4.2.5.	Charakterisierung der Gefüge .....	100
4.2.6.	Dilatometrie .....	105
4.2.7.	Wärmeleitfähigkeit .....	109
4.2.8.	Härte .....	109
4.2.9.	Biegefestigkeit .....	110
4.3.	<i>Verbundwerkstoffe mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff</i> .....	112
4.3.1.	Thermische Analyse vernetzter Proben .....	112
4.3.2.	Variationen der Phasenzusammensetzung .....	114
4.3.3.	Dichte und Porosität .....	116
4.3.4.	Gefüge .....	118
4.3.5.	Dilatometrie .....	119
4.3.6.	Wärmeleitfähigkeit .....	120
4.3.7.	Härte .....	120
4.4.	<i>Dickschichten mit einem Füllstoff</i> .....	121
4.4.1.	Rheologische Untersuchungen .....	122
4.4.2.	Thermische Analyse .....	123
4.4.3.	Phasenzusammensetzung .....	124
4.4.4.	Dichte und Porosität .....	127
4.4.5.	Gefüge .....	128
4.4.6.	Untersuchungen der Wärmeausdehnung .....	130
4.5.	<i>Dickschichten mit zwei Füllstoffen (Euk/SiC)</i> .....	132
4.5.1.	Rheologische Untersuchungen .....	132
4.5.2.	Thermische Analyse .....	132
4.5.3.	Phasenanalyse .....	134
4.5.4.	Dichte und Porosität .....	136
4.5.5.	Gefüge .....	138
4.5.6.	Dilatometrische Untersuchungen .....	140
4.5.7.	Biegefestigkeit .....	144
4.6.	<i>Beschichtungen</i> .....	145
4.6.1.	Analyse der Oberfläche und Gefüge .....	145
4.6.2.	Phasenzusammensetzung .....	148
4.7.	<i>Ergebnisse der FE-Modellierung</i> .....	149
4.7.1.	Validierung des Modells .....	149
4.7.2.	Einfluss der Volumenfraktion des Füllstoffes auf die Eigenspannungen .....	151
4.7.3.	Eigenspannungen bei Partikeln mit unterschiedlich ausgerichteter Wärmedehnung .....	153
5.	Diskussion .....	156
5.1.	<i>Einfluss der Füllstoffe auf das Syntheseverhalten</i> .....	156
5.2.	<i>Veränderung der Zusammensetzung des <math>\beta</math>-Eukryptits unter dem Einfluss der Si-O-C-Matrix</i> .....	158
5.3.	<i>Einfluss der Eigenspannungen auf die mechanischen Eigenschaften polymerabgeleiteter Verbundwerkstoffe</i> .....	161

6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	165
	Literaturverzeichnis .....	168
A.	Anhang .....	182
A.II.	<i>Ergebnisse röntgendiffraktometrischer Untersuchungen</i> .....	183
A.II.a.	Pulverröntgendiffraktogramme der $\beta$ -Eukryptit Pulver .....	183
A.II.b.	Pulverröntgendiffraktogramme der NTE-Verbundwerkstoffe .....	185
A.II.c.	Gitterparameter der $\beta$ - und $\beta'$ -Eukryptit-Phase (als Füllstoff in PDC-Verbundwerkstoffen) .....	191
A.II.d.	Gitterparameter der $\beta$ - und $\beta'$ -Eukryptit-Phase (als Füllstoff in PDC-Dickschichten) .....	193
A.III.	<i>Messprotokolle der Massenspektrometrie</i> .....	195

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Anharmonischer Potentialverlauf zweier gebundener Atome nach [6].	3
Abbildung 2.2 Schematische Darstellung unterschiedlicher Schwingungstypen nach [14] .....	6
Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Mechanismus der Schwingungsmoden mit starren Einheiten nach [19]. .....	7
Abbildung 2.4 Schematische Darstellung transversaler Schwingungen bei zweiatomigen Verknüpfung nach [19]. .....	12
Abbildung 2.5 Raumtemperatur-Kristallstruktur des $\beta$ -Eukryptits mit geordneter Kristallstruktur: A - Darstellung als angeschrägte Grundfläche (Perspektive: angeschrägte a, b-Achse); B - dreidimensionale Darstellung (selbstgewählte Perspektive, angelehnt an die Parallelperspektive). .....	14
Abbildung 2.6 Abhängigkeit des WAK im $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-xSiO}_2$ -System vom $\text{SiO}_2$ -Anteil nach [6;66].....	18
Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des RUM Mechanismus in $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ nach [14] .....	20
Abbildung 2.8 Schematische Darstellung zweier möglicher Mechanismen des Sauerstoffaustausches nach [32] .....	21
Abbildung 2.9 Schematische Darstellung der Edukte/Produkte und der Schritte der thermischen Umwandlungen siliciumhaltiger Polymere zu polymerabgeleiteten Keramiken nach [132]. .....	31
Abbildung 3.1 Zeit-Temperatur-Verlauf beim Warmpressen der Verbundwerkstoffe	40
Abbildung 3.2 Prozessschema der Dickschichtherstellung .....	42
Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Multipartikel-Modells.....	59
Abbildung 4.1 Thermogramm der thermoanalytischen Untersuchungen des Pulverprecursors für die Festkörpersynthese des $\beta$ -Eukryptit (FKS).....	64
Abbildung 4.2 Quantitative Phasenzusammensetzung der FKS-Proben nach Kalzination im Temperaturbereich von 700 °C– 1300 °C. ....	65
Abbildung 4.3 Thermogramm der thermoanalytischen Untersuchungen des PulverPrecursors für die Sol-Gel-Synthese von $\beta$ -Eukryptit. ....	66
Abbildung 4.4 Quantitative Phasenzusammensetzung der Proben aus der Sol-Gel-Synthese nach Kalzination im Temperaturbereich von 800 – 1300 °C.....	67
Abbildung 4.5 Röntgenographisch ermittelte a- und c-Gitterkonstanten von $\beta$ -Eukryptits als Funktion der Kalzinationstemperatur: links – FKS; rechts – SGS.....	70
Abbildung 4.6 REM-Aufnahme der bei 700 °C behandelten Pulver: links – SGS; rechts - FKS.....	71
Abbildung 4.7 REM-Aufnahmen des SGS-Pulvers nach unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen. ....	73

Abbildung 4.8 REM-Aufnahmen des FKS-Pulvers nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen. ....	74
Abbildung 4.9 Änderung der Gitterparameter a und c sowie des EZ-Volumens von $\beta$ -Eukryptit als Funktion der Temperatur: oben – FKS-Pulver; unten – SGS-Pulver....	75
Abbildung 4.10 Relative Änderung der thermischen Ausdehnung von a- und c-Achse der $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> -Elementarzelle und des resultierenden EZ-Volumens. ....	76
Abbildung 4.11 Relative Wärmedehnung (links) und WAK (rechts) gepresster FKS-Proben nach verschiedenen Kalzinationstemperaturen. ....	77
Abbildung 4.12 Röntgendiffraktogramme der Ausgangspulver für die ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Synthese vor der Wärmebehandlung; FKS: nach Mischen in Planetenkugelmühle; SGS nach Trocknung des Synthesegels bei 800 °C über 12 Stunden. ....	78
Abbildung 4.13 Thermogramme des SGS- und FKS-ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . ....	79
Abbildung 4.14 Röntgendiffraktogramme der ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Produkte nach Wärmebehandlung bei 1100 °C über 2 Stunden. ....	80
Abbildung 4.15 REM-Aufnahme des FKS- (links) und des SGS- ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Pulvers (rechts) nach Kalzination bei 1100 °C über 4 Stunden. ....	82
Abbildung 4.16 Änderungen im Pulverdiffraktogramm mit zunehmender Temperatur, die zur $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung führt. ....	83
Abbildung 4.17 Aus XRD-Daten ermittelte relative Ausdehnung der Gitterparameter des FKS-ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> nach 4 h Haltedauer bei 1100 °C und Quenchen in Stickstoff.....	83
Abbildung 4.18 Mittels Schubstangen-Dilatometrie ermittelte, relative Längenausdehnung von SGS-Proben als Funktion von Pressdruck und Synthesedauer .....	85
Abbildung 4.19 REM-Aufnahme der bei 150 MPa gepressten Proben nach Kalzination bei 1100 °C und Quenchen in flüssigem Stickstoff.....	86
Abbildung 4.20 REM Aufnahme gepresster Proben nach 2-stündiger Kalzination bei 1100 °C und Quenchen in flüssigem Stickstoff in Abhängigkeit vom Pressdruck.....	87
Abbildung 4.21 Ergebnisse der thermischen Analyse des LAS-Systems (oben: Thermogravimetrie; Mitte: Differenz-Thermoanalyse; unten: Dilatometrie): durchgezogene Linie – Pyrolyse in Argon; gestrichelte Linie – Pyrolyse in Stickstoff; die Zahl hinter der Probenbezeichnung entspricht der Füllstoff-Volumenfraktion.....	88
Abbildung 4.22 Ergebnisse der Thermogravimetrie des LAS-Systems und zugehörige 1. Ableitung; Zahl hinter LAS: Füllstoff-Volumenfraktion.....	90
Abbildung 4.23 Masseänderung von Silres MK bei Pyrolyse in Argon und in Stickstoff (links); Röntgenbeugungsdiffraktogramme des bei 1000 °C und 1100 °C pyrolysierten Polymers (rechts). ....	91
Abbildung 4.24 Röntgendiffraktogramme der in Stickstoff pyrolysierten Verbundwerkstoffe mit 60 Vol.-% $\beta$ -Eukryptit. Die Lagen der Beugungsreflexe des $\beta$ -Eukryptit-Füllstoffs sind mit gestrichelten Linien dargestellt .....	94
Abbildung 4.25 Aufspaltung eines (114)-Reflexes des $\beta$ -Eukryptits mit zunehmender Pyrolysetemperatur. ....	95
Abbildung 4.26 Dichte der LAS-Proben als Funktion der Pyrolysebedingungen. ....	98

Abbildung 4.27 Dichte der LAS-Verbundwerkstoffe mit kleine Partikelgröße (40 µm) als Funktion der Pyrolysetemperatur; Pyrolyse in Stickstoff. ....	98
Abbildung 4.28 Gesamte (ges) und offene (of) Porosität der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen; max. Füllstoffpartikelgröße 200 µm.....	99
Abbildung 4.29 Gesamte (ges) und offene (of) Porosität der LAS-Verbundwerkstoffe mit kleinen β-Eukryptit-Füllstoffpartikeln (max. Füllstoffpartikelgröße 40 µm) als Funktion der Pyrolysetemperatur.....	100
Abbildung 4.30 REM- (oben) und CT- (unten) Aufnahmen der Bruchfläche von in Argon bei 800 °C pyrolysierten Proben mit 40 Vol.-% (links) und 60 Vol.-% Füllstoffanteil. ....	101
Abbildung 4.31 REM-Aufnahmen des Gefüges im LAS40-System nach Pyrolyse in Argon bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen .....	102
Abbildung 4.32 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen von LAS60 nach Pyrolyse in N <sub>2</sub> bei 800 °C.....	103
Abbildung 4.33 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen von LAS40 (Ar, 1100 °C)....	104
Abbildung 4.34 REM-Aufnahmen der Verbundwerkstoffe mit β-Eukryptit-Partikeln von max. 40 µm, nach Pyrolyse bei 1000 °C in Stickstoff; links: LAS40; rechts: LAS60.....	105
Abbildung 4.35 Längenänderung pyrolysierter LAS-Proben als Funktion der Pyrolysetemperatur; Pyrolyse in Argon.....	106
Abbildung 4.36 Längenänderung von LAS40- und LAS60-Proben nach 1. und 2. dilatometrischer Messung; Pyrolyse der Proben bei 800 °C in Argon. ....	108
Abbildung 4.37 Längenänderung von LAS40 und LAS60 als Funktion der Pyrolysebedingungen: durchgezogene Linie – Pyrolyse in Argon; gepunktete Linie – Pyrolyse in Stickstoff. ....	108
Abbildung 4.38 Wärmeleitfähigkeit von reinem β-Eukryptit und von LAS50 nach Pyrolyse bei 800 °C in Argon.....	109
Abbildung 4.39 Die Härtewerte der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Partikelgröße.....	110
Abbildung 4.40 3-Punkt-Biegefestigkeit der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Partikelgröße.....	111
Abbildung 4.41 Ergebnisse der thermischen Analyse des ZWO-Systems nach Vernetzung bei 200 °C; durchgezogene Linie – Messung in Argon; gestrichelte Linie – Messung in Stickstoff.....	113
Abbildung 4.42 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO60 vor und nach wiederholter Wärmebehandlung bei 200 °C. ...	115
Abbildung 4.43 Phasenzusammensetzung der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO-Verbundwerkstoffe nach Pyrolyse und nach Wärmebehandlung bei 200 °C über 24 Stunden. ....	115
Abbildung 4.44 Phasenzusammensetzung der bei 700 °C in Stickstoff pyrolysierten ZWO-Verbundwerkstoffe vor und nach Wärmebehandlung bei 200 °C über 24 Stunden. ....	116

Abbildung 4.45 Reindichten der ZWO-Proben als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolyseatmosphäre (Pyrolyse: 700 °C, 1 h) .....	117
Abbildung 4.46 Porosität des ZWO-Systems als Funktion von Pyrolyseatmosphäre und Zusammensetzung. ....	117
Abbildung 4.47 REM-Aufnahme des Gefüges im ZWO-System nach Pyrolyse in Argon bei 700 °C als Funktion der Zusammensetzung .....	118
Abbildung 4.48 Längenänderung der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO60-Probe vor und nach Wärmebehandlung und Längenänderung der gepressten ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Probe im Vergleich.....	119
Abbildung 4.49 Wärmeleitfähigkeit der Probe ZWO50 nach Pyrolyse in Argon bei 700 °C .....	120
Abbildung 4.50 Härtewerte der ZWO-Werkstoffe als Funktion der Pyrolyseatmosphäre und des Fülleranteils. ....	121
Abbildung 4.51 Viskosität der Schlicker mit jeweils 50 Vol.-% Füllstoff in Abhängigkeit von der Scherrate.....	122
Abbildung 4.52 Thermogramme der LAS- und der ZWO-Dickschichten. ....	123
Abbildung 4.53 Röntgendiffraktogramme von LAS-Dickschichten als Funktion der Pyrolysetemperatur .....	125
Abbildung 4.54 Durch Aufspaltung der (022)- und (114)-Reflexe des β-Eukryptits mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur beobachtete Fraktionierung.....	126
Abbildung 4.55 Röntgendiffraktogramm einer ZWO-Dickschicht nach Pyrolyse bei 700 °C in Argon. ....	127
Abbildung 4.56 Reindichte der LAS- und ZWO-Dickschichten nach Pyrolyse in Argon .....	127
Abbildung 4.57 Offene und Gesamtporosität der LAS- und der ZWO-Dickschichten. ....	128
Abbildung 4.58 REM-Aufnahme des LAS-Dickschicht-Gefüges als Funktion der Pyrolysetemperatur. ....	129
Abbildung 4.59 Gefüge der ZWO-Dickschichten nach Pyrolyse in Argon bei 700 °C .....	129
Abbildung 4.60 Relative Ausdehnung der Dickschichten mit β-Eukryptit als Funktion der Pyrolysetemperatur: 1. Messung - gefüllte Linien; 2. Messung - punktierte Linien. ....	130
Abbildung 4.61 Viskosität der Euk/SiC-Schlicker in Abhängigkeit von der Scherrate. ....	132
Abbildung 4.62 Ergebnisse der simultane Thermoanalyse von Euk/SiC-Dickschichten. ....	133
Abbildung 4.63 Röntgendiffraktogramme der Euk/SiC-Dickschichten nach Pyrolyse bei 1100 °C.....	134
Abbildung 4.64 Reindichte der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur. ....	137
Abbildung 4.65 Offene und Gesamtporosität der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur.....	137

Abbildung 4.66 Gefüge der Dickschichten mit $\beta$ -Eukryptit (links) bzw. SiC (rechts) als Füllstoff nach Pyrolyse in Argon bei 800 °C.....	138
Abbildung 4.67 Partikelgrößenverteilung der Füllstoffe $\beta$ -Eukryptit und SiC.....	139
Abbildung 4.68 Gefüge der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion der Zusammensetzung (Pyrolyse: Ar, 1000 °C).....	140
Abbildung 4.69 Relative Ausdehnung pyrolysierter Dickschichten mit $\beta$ -Eukryptit und SiC als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur. ....	141
Abbildung 4.70 Berechnete (gestrichelte Linien) und gemessene (durchgezogene Linien) WAK der mit $\beta$ -Eukryptit und SiC gefüllten Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur. ....	143
Abbildung 4.71 Biegefestigkeit der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur .....	144
Abbildung 4.72 REM-Aufnahme beschichteter Glas- und $Al_2O_3$ -Substrate mit dem LAS- (oben) und dem ZWO-Beschichtungssystem (unten); LAS – 800 °C, Ar; ZWO – 700 °C, Ar.....	146
Abbildung 4.73 REM-Aufnahme beschichteter Stahlsubstrate mit LAS-Schicht und mit $Al_2O_3$ -gefüllter Zwischenschicht nach Pyrolyse bei 800 °C in Ar.....	147
Abbildung 4.74 REM-Aufnahme beschichteter Stahlsubstrate mit ZWO-Schicht (50 Vol.-% Füllstoff, 700 °C, Ar) mit der $Al_2O_3$ -gefüllten Zwischenschicht (50 Vol.-% $Al_2O_3$ ) (oben) bzw. ohne Zwischenschicht (unten).....	147
Abbildung 4.75 Röntgendiffraktogramme der LAS-Schichten auf unterschiedlichen Substraten nach Pyrolyse bei 800 °C im Ar und anschließender Entfernung vom Substrat. ....	148
Abbildung 4.76 Röntgendiffraktogramme der ZWO-Schichten auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen nach Pyrolyse (700 °C, Ar) und Entfernung vom Substrat. ....	149
Abbildung 4.77 Hauptspannung beim Einzelpartikel-Modell für das LAS-System bei Abkühlung von 800 °C auf 20 °C. ....	150
Abbildung 4.78 Radiale Belastung in Form von Normalspannungen an der Grenzfläche des LAS-Systems bei Abkühlung von 800 °C auf 20 °C.....	151
Abbildung 4.79 Hauptspannung bei LAS50; links: 800 °C – 25 °C; rechts: 1000 °C – 25 °C.....	152
Abbildung 4.80 Hauptspannungen bei LAS mit 50 Vol.-% Füllstoff; links: Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur; rechts: Abkühlung von 1000 °C auf Raumtemperatur.....	152
Abbildung 4.81 Hauptspannungen des LAS- und des ZWO-Systems als Funktion von Füllstoffanteil, Temperaturbereich und Partikelgröße. ....	153
Abbildung 4.82 Normalspannungen des Euk/SiC-Systems als Funktion des Füllstoffanteils; Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur. ....	154
Abbildung 4.83 Hauptspannungen beim Euk/SiC-System als Funktion des Füllstoffanteils; Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur. ....	155

Abbildung 5.1 Links: REM-Aufnahme der Probe LAS40 (Pyrolyse 1100 °C, N <sub>2</sub> ); rechts: Simulation der Entstehung von Hauptspannungen beim Abkühlung von 1000 °C auf Raumtemperatur, 40 Vol.-% Füllstoff.....	163
Abbildung A.1 XRD-Aufnahmen der FKS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen .....	183
Abbildung A.2 XRD-Aufnahmen der SGS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen .....	184
Abbildung A.3 XRD-Aufnahme der Proben mit 40 Vol.-% β-Eukryptit (Ar) .....	185
Abbildung A.4 XRD-Aufnahme der Proben mit 50 Vol.-% β-Eukryptit (Ar) .....	186
Abbildung A.5 XRD-Aufnahme der Probe mit 60 Vol.-% β-Eukryptit (Ar) .....	187
Abbildung A.6 XRD-Aufnahme der Probe mit 40 Vol.-% β-Eukryptit (N <sub>2</sub> ) .....	188
Abbildung A.7 XRD-Aufnahme der Proben mit 50 Vol.-% β-Eukryptit (N <sub>2</sub> ) .....	189
Abbildung A.8 XRD-Aufnahme der Probe mit 60 Vol.-% β-Eukryptit (N <sub>2</sub> ) .....	190
Abbildung A.9 Verdampfungsprofil des unvernetzten MK-Polymers (m/z-Bereich 20-800) .....	195
Abbildung A.10 MS-Spektrum des unvernetzten MK-Polymers (80 °C, m/z: 20-800) .....	195
Abbildung A.11 MS-Spektrum des unvernetzten MK-Polymers (200 °C, m/z: 20-800) .....	196
Abbildung A.12 Verdampfungsprofil des vernetzten MK-Polymers (m/z: 50-800) ..	196
Abbildung A.13 MS-Spektrum des vernetzten MK-Polymers (80 °C, m/z: 50-800)	197
Abbildung A.14 MS-Spektrum des vernetzten MK-Polymers (200 °C, m/z: 50-800) .....	197
Abbildung A.15 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS40-Probe (m/z: 50-800)...	198
Abbildung A.16 MS-Spektrum der vernetzten LAS40-Probe (80 °C, m/z: 50-800).	198
Abbildung A.17 MS-Spektrum der vernetzten LAS40-Probe (200 °C, m/z: 50-800) .....	199
Abbildung A.18 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS50-Probe (m/z: 50-800)...	199
Abbildung A.19 MS-Spektrum der vernetzten LAS50-Probe (80 °C, m/z: 50-800) .....	200
Abbildung A.20 MS-Spektrum der vernetzten LAS50-Probe (200 °C, m/z: 50-800) .....	200
Abbildung A.21 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS50-Probe (m/z: 50-800)...	201
Abbildung A.22 MS-Spektrum der vernetzten LAS60-Probe (80 °C, m/z: 50-800) .....	201
Abbildung A.23 MS-Spektrum der vernetzten LAS60-Probe (200 °C, m/z: 50-800) .....	202

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Ausdehnungskoeffizienten und Temperaturintervalle ausgewählter NTE-Materialien .....	9
Tabelle 3.1 Ausgangsstoffe für die Festkörpersynthese des $\beta$ -Eukryptits .....	35
Tabelle 3.2 Ausgangsstoffe für Sol-Gel-Synthese des $\beta$ -Eukryptits .....	36
Tabelle 3.3 Ausgangswerkstoffe für die Festkörpersynthese des Zirkoniumwolframat.....	37
Tabelle 3.4 Ausgangsstoffe für die Sol-Gel-Synthese des Zirkoniumwolframat.....	38
Tabelle 3.5 Daten über den Matrixwerkstoff .....	39
Tabelle 3.6 Substrate für die Beschichtungen .....	43
Tabelle 3.7 Mittlerer Partikelabstand geordnet nach Partikeldurchmesser .....	60
Tabelle 3.8 Für die FE-Modellierung herangezogene Werkstoffeigenschaften .....	60
Tabelle 4.1 Pycnometrisch ermittelte Dichten der FKS- und SGS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen .....	67
Tabelle 4.2 Dichten der Nebenphasen der $\beta$ -Eukryptit-Synthesen.....	68
Tabelle 4.3 Gitterparameter von festkörperchemisch hergestelltem $\beta$ -Eukryptit als Funktion der Kalzinationstemperatur .....	68
Tabelle 4.4 Gitterparameter nasschemisch hergestellter $\beta$ -Eukryptit-Proben als Funktion ihrer Kalzinationstemperatur. ....	69
Tabelle 4.5 Partikelgrößenverteilung $d_{50}$ und spezifische Oberfläche $A_{s,v}$ von $\beta$ -Eukryptit aus der SGS- und der FKS-Synthese.....	71
Tabelle 4.6 Phasenzusammensetzungen und die Dichte der Precursorpulver.....	78
Tabelle 4.7 Phasenanteile der $ZrW_2O_8$ -Proben nach unterschiedlichen Synthesedauern. ....	80
Tabelle 4.8 Gitterparameter der $ZrW_2O_8$ -Pulver nach unterschiedlichen Synthesedauern .....	81
Tabelle 4.9 Ergebnisse der Partikelgrößenmessung des nach FK- bzw. SG-Synthese hergestellten $ZrW_2O_8$ vor und nach Kalzination bei 1170 °C über 2 und 4 Stunden. ....	82
Tabelle 4.10 Aus XRD-Daten berechnete WAK des $\alpha$ - und $\beta$ - $ZrW_2O_8$ als Funktion von Syntheseweg und Synthesedauer. ....	84
Tabelle 4.11 Aus den dilatometrischen Messungen ermittelte WAK der $\alpha$ - und $\beta$ - $ZrW_2O_8$ als Funktion des Pressdrucks und der Synthesedauer (nur SGS-Pulver). ..	85
Tabelle 4.12 Tabellarische Darstellung von Massenspektren im m/z-Bereich 49.50 – 800.50 bei 80 °C und 200°C. Die Bezeichnungen entsprechen folgenden Intensitätsbereichen: +++ 100 - 60; ++ 59 - 30; + 29 – 0.....	92
Tabelle 4.13 a/c-Verhältnis der Gitterparameter der $\beta$ -Fraktion.....	95
Tabelle 4.14 a/c-Verhältnis der Gitterparameter der $\beta'$ -Fraktion.....	96
Tabelle 4.15 Verhältnis von $\beta'$ - und $\beta$ -Fraktionsgehalten als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Zusammensetzungen.....	96

Tabelle 4.16 Verhältnis aus Spodumen-Anteil und der gesamten Anteile der $\beta'$ - und $\beta$ -Fraktion in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen und der Zusammensetzung .....	97
Tabelle 4.17 a/c Verhältnis der Gitterparameter von $\beta$ - und $\beta'$ -Fraktion und Phasenverhältnisse .....	125
Tabelle 4.18 a/c-Verhältnisse des $\beta$ -Eukryptits als Funktion der Pyrolysetemperatur und der Füllstoffzusammensetzung.....	135
Tabelle 4.19 a/c-Verhältnisse der $\beta'$ -Fraktion geordnet nach Füllstoffzusammensetzung .....	135
Tabelle 4.20 Fraktionsverhältnis der $\beta'$ - und $\beta$ -Fraktion geordnet nach der Füllstoffzusammensetzung .....	136
Tabelle 4.21 Verhältnis zwischen $\beta$ -Eukryptit und $\beta$ -Spodumen geordnet nach der Füllstoffzusammensetzung .....	136
Tabelle A.1 Zusammensetzung der $\beta$ -Eukryptit beladenen Verbundwerkstoffe vor dem Warmpressen .....	182
Tabelle A.2 Zusammensetzung der $ZrW_2O_8$ beladenen Verbundwerkstoffe vor dem Warmpressen .....	182
Tabelle A.3 Gitterparameter der $\beta$ -Eukryptit-Phase eingebettet in eine Si-O-C PDC-Matrix als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (LAS-Verbundwerkstoffe).....	191
Tabelle A.4 Gitterparameter der $\beta'$ -Fraktion (LAS-Verbundwerkstoffe) .....	192
Tabelle A.5 Gitterparameter beider Fraktionen des $\beta$ -Eukryptits als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (Dickschichten) .....	193
Tabelle A.6 Gitterparameter des $\beta$ -Eukryptits als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (Euk/SiC-Dickschichten).....	193
Tabelle A.7 Gitterparameter der $\beta'$ -Fraktion (Euk/SiC-Dickschichten).....	194

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\mu$ -CT	Mikrocomputertomographie
AFCOP	<i>Active Filler Controlled Pyrolysis</i> , füllergesteuerte Reaktionspyrolyse
Al(acac) <sub>3</sub>	Aluminiumacetylacetonat
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	1. Ableitung des Masseverlusts
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersive Elektronenstrahl-Mikroanalyse
EI	Elektronenionisation
EZ	Elementarzelle
FEM	Finite-Elemente-Methode
FKS	Festkörpersynthese
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot(spektrometrie)
HQMK	Hochqarz-Mischkristall
KMK	Keatitmischkristall
LAS	Lithiumaluminiumsilicat, $\beta$ -Eukryptit
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
NTE	<i>negative thermal expansion</i> , negative Wärmeausdehnung
PDC	<i>polymer-derived ceramics</i> , polymerabgeleitete Keramiken
qRUM	<i>quasi-rigid unit mode</i> , Schwingungsmodus mit quasi-starren Einheiten
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RUM	<i>rigid unit mode</i> , Schwingungsmodus mit starren Einheiten
SGS	Sol-Gel Synthese
SPS	Spark Plasma Sintern
STA	simultane thermische Analyse
TEOS	Tetraethylorthosilicat

TG	Thermogravimetrie
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
XRD	<i>x-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie
ZWO	Zirkoniumwolframat
$C_m$	molare Wärmekapazität
$C_v$	gesamte Wärmekapazität
$c_i$	Beiträge der spezifischen Schwingungen zur gesamten Wärmekapazität
$r_0$	Bindungslänge für eine gegebene E-X Elementkombination
$\sigma_f$	Biegefestigkeit
$\sigma_{therm}$	thermisch induzierte Eigenspannungen
A	Scherfläche
a	Temperaturleitfähigkeit
a, c	Gitterparameter
$A_{s,v}$	spezifische Oberfläche
b, h	Breite und Höhe des Probekörpers bei 3-Punkt-Biegeversuch
d	Abstand zwischen Netzebenen
$d_{50}$	Partikelgrößenverteilung
F	Kraft
gP	geschlossene Porosität
HV	Härtewert
k	Wärmeleitfähigkeit
l	Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflagerrollen
$l_0$	Ausgangslänge
$l_T$	Länge bei Temperatur T

$m$	Masse
$m/z$	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
$oP$	offene Porosität
$r$	Bindungslänge
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$T_0$	Ausgangstemperatur
$T_c$	Curie-Temperatur
$v$	Bindungsordnung
$V$	Molvolumen
$V_0$	Ausgangsvolumen
$V_T$	Volumen bei Temperatur $T$
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\alpha$	linearer Ausdehnungskoeffizient
$\beta$	kubischer Ausdehnungskoeffizient
$\gamma$	Grüneisen-Parameter
$\eta$	Viskosität
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\kappa$	Kompressibilität
$\rho$	Rohdichte
$\rho_0$	Reindichte
$\rho_p$	Skelettdichte
$\tau$	Schubspannung

## 1. Einleitung

Seit der Betrachtung von Verbundwerkstoffen als eigenständige Werkstoffklasse steigt ihre Zahl in technischen Anwendungen fortwährend. Verbundwerkstoffe bieten Eigenschaftskombinationen, die mit keinem konventionellen Werkstoff erreichbar sind. Motivation ist dabei häufig, die mechanischen Eigenschaften bekannter Werkstoffe zu verbessern, indem einem Matrixwerkstoff eine Verstärkungsphase hinzugegeben wird. Diese ist in der Lage, die über die Matrix erfahrene Last, weitergeleitet über die Grenzfläche zwischen Matrix und Verstärkungsphase, aufzunehmen. Die Steuerung des Lastverlaufs erfolgt dabei über die mechanischen Eigenschaften von Matrix und Verstärkungsphase und über die Form der Verstärkungsphase [1]. Dieses Prinzip gilt nicht nur für mechanische Eigenschaften, sondern kann auch zur zielgerichteten Einstellung thermischer Eigenschaften herangezogen werden. Beispiele dafür sind Weltraumteleskopspiegel, die über einen großen Temperaturbereich kaum Wärmedehnung aufweisen und somit extreme Anforderungen an die optische Messgenauigkeit erfüllen [2] oder polymere Leiterplatten mit niedriger Wärmedehnung, woraus eine niedrige Zugspannung zwischen Leiterplatte und den auf ihr befestigten Mikrochips resultiert [3].

Die technische Umsetzung erfolgt dabei durch den Zusatz zur oder die Bildung von solchen Partikeln in einem Matrixwerkstoff, die niedrige oder negative Wärmedehnung aufweisen; im erstgenannten Beispiel, dem Teleskopspiegelträger, wird der Abkühlprozess eines Glases so gesteuert, dass sich in der Glasmatrix die negativ wärmedehnende Phase  $\beta$ -Eukryptit bildet [2], im zweitgenannten Beispiel werden dem polymeren Leiterplattenwerkstoff Zirkoniumwolframat-Füllstoffe hinzugegeben [3;4].

Hohe Temperaturen und Drücke stellen bei der Herstellung der Keramiken wesentliche Kostenfaktoren dar. Dem steht ein in den vergangenen 40 Jahren ständig weiterentwickeltes Werkstoff- und Prozesskonzept gegenüber, das diese Nachteile aufwiegen könnte: die Herstellung keramischer Werkstoffe mit Hilfe von präkeramischen Polymeren und partikulären Füllstoffen. Prozesstechnische Kernpunkte dieser Route sind die Verwendung thermoplastischer präkeramischer Polymere mit Füllstoffen, die über Formgebungsverfahren der Kunststoffverarbeitung wie Extrudieren, Faserziehen oder Warmpressen geformt, zu einem Duroplasten vernetzt und anschließend durch Pyrolyseprozesse in eine Verbundkeramik, die polymerabgeleitete Keramik oder PDC, umgewandelt werden. Die Pyrolysetemperaturen liegen dabei häufig deutlich unterhalb derjenigen konventioneller Sinterprozesse [5].

Die Verwendung von Füllstoffen mit negativem Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken ist eine Weiterentwicklung des

Konzepts der polymerabgeleiteten Keramiken. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, PDC-Werkstoffe mit niedriger oder negativer Wärmedehnung zu entwickeln und ihre wesentlichen Eigenschaften als Funktion ihrer Herstellungsbedingungen und der resultierenden Phasenzusammensetzungen zu erfassen. Als Füllstoffe mit negativer Wärmedehnung wurde der  $\beta$ -Eukryptit,  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, der sich nur entlang seiner c-Elementarzellenachse negativ dehnt und im Vergleich dazu Zirkoniumwolframat, ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, das sich entlang aller drei Elementarzellenachsen isotrop negativ dehnt, in Kombination mit einem Polymethylsilsesquioxan als präkeramisches Polymer verwendet. Die Charakterisierung der mittels Warmpressen hergestellten Proben erfolgte mittels Methoden der Festkörpercharakterisierung wie Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, thermoanalytische Verfahren, Verfahren der Porosimetrie und mechanischer Charakterisierung. Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten von PDC-Matrix und Füllstoffen entgegengerichtet sind, wurden Untersuchungen zu Eigenspannungen mittels Finite-Elemente-Modellierungen durchgeführt und mit experimentellen Daten verglichen. Abschließend wurde anhand von Foliengieß- und Substratbeschichtungsprozessen mit den entwickelten Werkstoffsystemen die Umsetzbarkeit in technische Anwendungen demonstriert.

## 2. Stand der Technik

### 2.1 Ursachen negativer Wärmedehnung

#### 2.1.1. Thermische Ausdehnung in Festkörpern

Unter dem Einfluß steigender Temperatur erfahren Festkörper Veränderungen ihrer geometrischen Abmessungen. Ursachen der Längen- und Volumenänderung sind Schwingungen der Atome, deren Amplitude sich mit zunehmender Temperatur vergrößert. Wenn die Schwingungen harmonisches Verhalten zeigen würden, wenn also die Amplituden um die Ausgangslagen der Atome gleich groß wären, gäbe es keinen Grund für eine Volumenausdehnung. Dieses idealisierte Modell entspricht jedoch nicht dem realen Atom-/Schwingungsverhalten. Aufgrund des unsymmetrischen (anharmonischen) Verlaufs des interatomaren Potentials werden die Amplituden bei Annäherung zweier Atome kleiner, sodass mit zunehmender Amplitude der Atomabstand ebenfalls zunimmt, s. Abbildung 2.1.

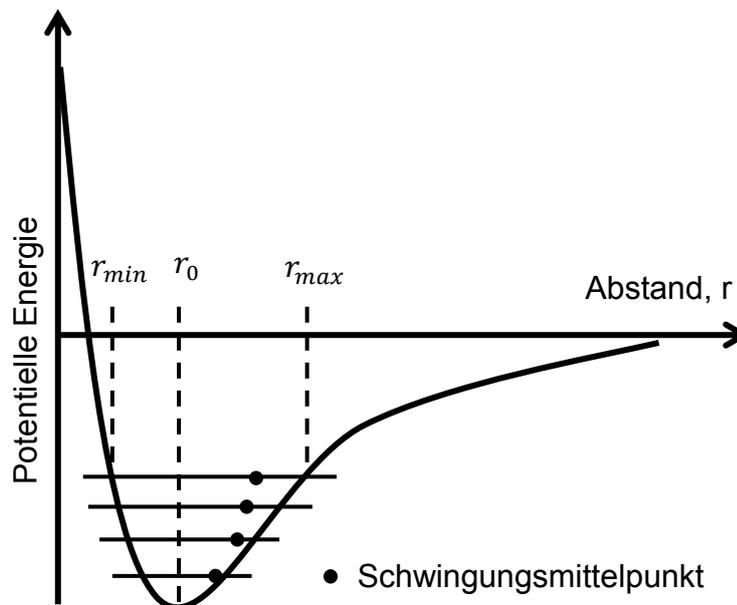


Abbildung 2.1 Anharmonischer Potentialverlauf zweier gebundener Atome nach [6].

Die thermische Ausdehnung von Festkörpern ist durch den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK)  $\alpha$  gekennzeichnet [7], Gl. (2.1):

$$\alpha = \frac{l_T - l_0}{l_0 (T - T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} \quad (2.1)$$

mit  $\alpha$  - linearer Ausdehnungskoeffizient;  $l_0$  - Ausgangslänge;  $l_T$  - Länge bei Temperatur  $T$ ;  $T$  - Temperatur und  $T_0$  - Ausgangstemperatur.

Dabei ist der Wert von  $\alpha$  temperaturabhängig. Bei 0 K ist  $\alpha$  definitionsgemäß gleich null und erhöht sich mit zunehmender Temperatur. Er wird in der Regel für einen bestimmten Temperaturbereich angegeben. Unter Voraussetzung völliger Isotropie

kann der Ausdehnungskoeffizient nicht nur auf Längen- sondern auch auf Volumenänderungen bezogen werden, s. Gl. 2.2 [7]:

$$V_T = V_0(1 + \beta\Delta T) \approx V_0^3(1 + 3\alpha\Delta T) \quad (2.2),$$

$V_0$  – Ausgangsvolumen;  $V_T$  - Volumen bei Temperatur  $T$  und  $\beta$  - kubischer Ausdehnungskoeffizient.

Allgemein gilt:  $\alpha$  ist umso kleiner, je größer die Schmelztemperatur des Festkörpers ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Amplitude eines schwingenden Atoms größer ist, wenn es nur schwach gebunden vorliegt, was wiederum zu einer geringeren Schmelztemperatur führt.

*Grüneisen* veröffentlichte für eine Vielzahl von Werkstoffen experimentell ermittelte Verhaltensschemata [8]. Seinen Beobachtungen zufolge, die er im Jahre 1926 zusammenfasste, ist bei einer Vielzahl an Werkstoffen bei Temperaturen  $> 90$  K das Verhältnis zwischen der Wärmekapazität und der Wärmeausdehnung konstant, wie es aus Gleichung (2.3) ersichtlich wird:

$$\beta = \gamma \cdot \frac{k \cdot C_m}{V} \quad (2.3)$$

$k$  - Kompressibilität;  $C_m$  – molare Wärmekapazität;  $V$  – Molvolumen;  $\gamma$  – Grüneisen-Parameter.

Der dimensionslose Grüneisen-Parameter  $\gamma$  beschreibt die Abhängigkeit der Frequenz ( $\nu_i$ ) der Gitterschwingungen (Phononen) in einem Kristall von der relativen temperaturabhängigen Volumenänderung:

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \quad (2.4)$$

Werkstoffe mit positiver Wärmedehnung besitzen typischerweise Grüneisen-Parameter von 1 bis 3. Das Auftreten negativer Werte der Grüneisen-Parameter wird später erklärt, wenn die Mechanismen des NTE-Verhalten betrachtet werden.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten keramischer Werkstoffe nehmen Werte an, die zwischen denen der polymeren und der metallischen Werkstoffe liegen. Ein verhältnismäßig niedriger WAK ist auf starke zwischenatomare Bindungen zurückzuführen, wie es oben bereits erläutert wurde. Typische WAK-Werte keramischer Werkstoffe liegen im Bereich von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Nicht-kristalline Keramiken und Keramiken mit kubischer Kristallstruktur besitzen richtungsunabhängige, kubische WAK. In allen anderen Fällen ist die Wärmeausdehnung anisotrop und kann sogar entlang der Kristall-Achsen einen WAK mit unterschiedlichem Vorzeichen aufweisen [1].

Bezüglich ihrer Wärmeausdehnung werden keramische Werkstoffe in vier Gruppen unterteilt [9]:

- Keramiken mit hoher Ausdehnung  $\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Keramiken mit mittlerer Ausdehnung  $2 < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Keramiken mit sehr niedriger Ausdehnung  $0 \leq \alpha \leq 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Keramiken mit negativer Wärmedehnung  $\alpha \leq 0$ .

Eine Kombination aus niedriger und isotroper Wärmedehnung ist besonders für solche Werkstoffe und Bauteile von Vorteil, die häufigen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Andernfalls sind diese spröden Materialien einer erhöhten Bruchgefahr ausgesetzt.

### 2.1.2. Mechanismen der negativen Wärmeausdehnung

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen beschrieben, die zur thermischen Kontraktion einiger Werkstoffe führen.

#### *Phasenübergang*

Die meisten Mechanismen der negativen Wärmedehnung beruhen auf Strukturphänomenen, die die Mechanismen der „normalen“ Wärmedehnung überlagern. Dabei kommt es selten zur Reduzierung der mittleren Bindungslänge bei Temperaturzunahme, falls doch, dann häufig nur in einem engen Temperaturintervall [10].

Der folgende Ausdruck beschreibt den Zusammenhang zwischen Bindungslänge ( $r$ ) und Bindungsordnung (bond valence  $v$ ) mit  $r_0$ , die eine Konstante für eine gegebene E-X Elementkombination darstellt. Die dabei auftretenden Einzelbindungen sind äquivalent der Zahl der Bindungselektronen, die in der Bindung verteilt sind [11].

$$v = \exp \left[ \frac{r-r_0}{0,37} \right] \quad (2.5).$$

Gemäß dieser Gleichung sinkt die Bindungskraft exponentiell mit steigender Bindungslänge. Daraus wird ersichtlich, dass die durchschnittliche Bindungslänge in einem unverzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaeder immer kürzer als in einem verzerrten Oktaeder sein wird. Das ist darauf zurückzuführen, dass Anion-Anion Abstoßungen minimiert werden, während die geometrische Struktur der Polyeder regelmäßiger wird.

Als Beispiel für diesen Effekt dient  $\text{PbTiO}_3$  [12]. Bei Raumtemperatur besteht dieser ferroelektrische Werkstoff aus verzerrten  $[\text{PbO}_{12}]$ - und  $[\text{TiO}_6]$ -Polyedern und hat eine tetragonale Struktur. Wenn eine Temperatur von  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht ist, erfolgt die Umwandlung in die kubische Struktur simultan mit dem Übergang vom ferroelektrischen in den paraelektrischen Zustand. Die Polyeder „normalisieren“ sich, wenn die Phasenumwandlungstemperatur erreicht ist. Dieser Effekt trägt zur Volumenabnahme unter Temperaturzunahme bei. Das tetragonale Gitter zeigt thermische Ausdehnung entlang der a- und b-Achsen und Kontraktion entlang der c-Achse. Nach der Umwandlung in die kubische Struktur zeigt  $\text{PbTiO}_3$  die „normale“ Abhängigkeit zwischen Temperatur und Volumenänderung.

### Phononen

Phononen, auch Gitter- oder Netzwerkschwingungen eines Festkörpers, spielen eine wichtige Rolle bei der thermischen Ausdehnung. Obwohl im Allgemeinen die Schwingungsbewegungen als diejenigen Faktoren anerkannt waren, die zur Zunahme der Atomabstände und somit zur positiven thermischen Ausdehnung beitragen, wurde in den 1950er Jahren vermutet, dass die transversalen Schwingungen zur gegenteiligen Wirkung führen können [13].

In Abbildung 2.2 ist schematisch dargestellt, wie die longitudinale Schwingung einer Zwei-Koordinaten-Brücke M-O-M zur thermischen Ausdehnung führt. Jedoch verursacht die transversale Schwingung trotz der tatsächlichen Längenzunahme der M-O Brücke auch die Reduzierung des M-M Abstandes.

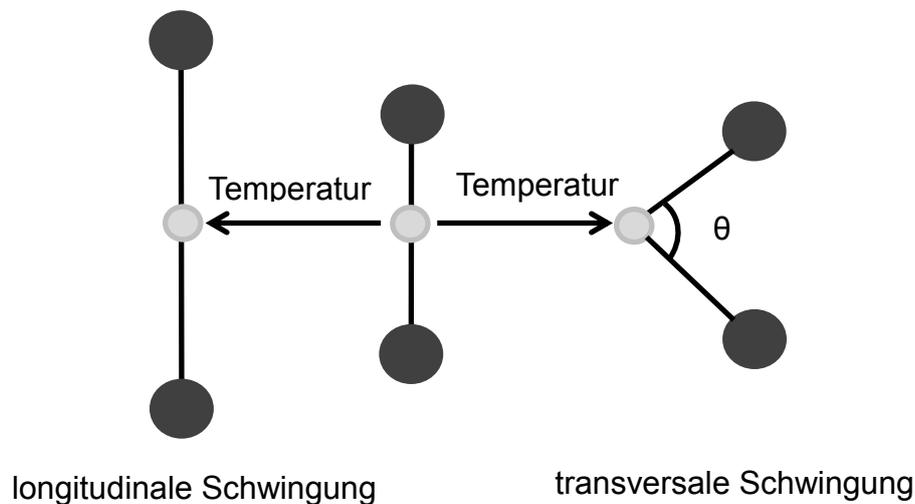


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung unterschiedlicher Schwingungstypen nach [14]

Um die Wärmedehnung eines Werkstoffes zu bewerten, müssen die Anteile der verschiedenen Schwingungsarten an der Gesamtschwingung bekannt sein. Der Gesamtschwingungsbetrag der Grüneisen-Funktion  $\gamma_{av}$  ergibt sich aus dem gewichteten Mittelwert aller  $\gamma_i$ .

$$\gamma_{av} = \frac{\sum_i c_i \gamma_i}{\sum_i c_i} \quad (2.6).$$

In Gleichung (2.6) steht  $c_i$  für die Beiträge der spezifischen Schwingungen zur gesamten Wärmekapazität  $C_v$  des betrachteten Festkörpers, wie sie in der folgenden Gleichung dargestellt ist, Gl. (2.7 [13]):

$$C_v = \sum_i c_i \quad (2.7).$$

Die transversalen Schwingungen werden vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen (z. B. 5 K oder 10 K) angeregt. Der Grüneisen-Parameter bei solchen Temperaturen kann stark vom jeweiligen Wert bei Raumtemperatur abweichen. Die

Schwingungsarten, deren Frequenz mit der Volumenreduktion abnimmt (die Werkstoffe „erweichen“), also die transversalen Schwingungen, tragen zum allgemeinen Wert von  $\gamma_{av}$  einen negativen Beitrag  $\gamma_i$  bei. Bei niedrigen Temperaturen dominiert dieser Wert bei der Berechnung des gesamten Grüneisen-Parameters, was in einer negativen Wärmeausdehnung resultiert.

***Mechanismus der Schwingungsmoden mit starren Einheiten (Rigid Unit Modes, RUM)***

Der oben beschriebene Mechanismus tritt in der Regel in einem engen Temperaturbereich und auch nur bei einer geringen Anzahl an Werkstoffen auf; deswegen ist er von begrenzter technischer Bedeutung. Es ist jedoch lange bekannt, dass  $\beta$ -Quarz eine negative Ausdehnung bei hohen Temperaturen besitzt. Das Model, das dieses Verhalten erklärt, wurde von Megaw vorgeschlagen [15], wo dieser Phasenübergang im Hinblick auf Rotationsbewegung von verhältnismäßig starren  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die über ihre Ecken miteinander verbunden sind, erklärt wurde. Später wurden diese Vorstellungen erweitert, woraus schließlich ein Model entwickelt werden konnte, dass das Auftreten der negativen Wärmeausdehnung vollständig erklärt [16;17].

Die schematische Darstellung einer solchen Struktur ist in Abbildung 2.3 vorgeschlagen. Die einzelnen Tetraeder und Oktaeder sind verhältnismäßig steif, eine Verzerrung wird durch die starken M-O-Bindungen und die kurzen O-O-Abstände verhindert. Diese Bindungen zeigen Gitterschwingungen mit niedrigerer Frequenz im Vergleich zu den sie aufbauenden Polyedern, und es treten die oben beschriebenen, transversalen Schwingungen auf. Aus energetischer Sicht ist die Rotation oder Beugung über M-O-M-Bindungen deutlich günstiger als die Verzerrung des Polyeders [18]. Abbildung 2.3 zeigt die Wirkung von Schwingungsmoden mit starren Einheiten (RUM), die durch „Zusammenfallen“ der Struktur zur negativen Wärmeausdehnung führt. Für die Rotation im M-O-M-Winkelgebilde nutzen die Polyeder die Freiräume in der Struktur, ohne die Bindungslänge oder -winkel innerhalb eines Polyeders zu beeinflussen. Der Mechanismus, bei dem diese kleinen Formänderungen der Einheiten durch die Kippbewegungen der Polyedern auftreten, wird als Schwingungsmodus mit quasi-starren Einheiten bezeichnet (quasi-rigid unit mode, qRUM) [16].

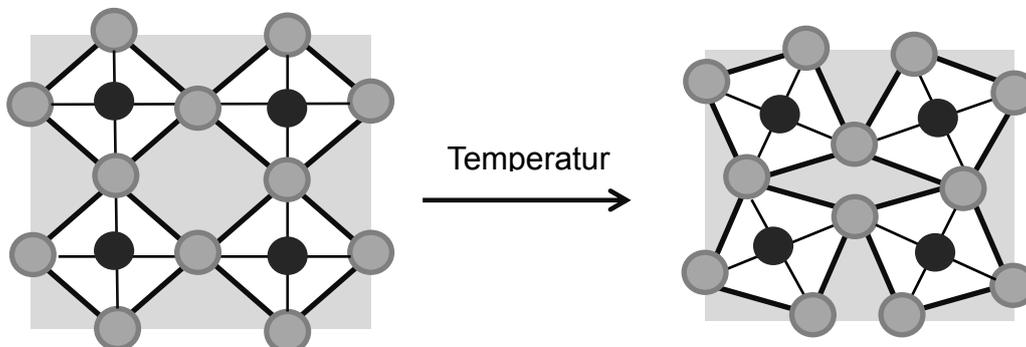


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Mechanismus der Schwingungsmoden mit starren Einheiten nach [19].

Die Strukturen mit starren Einheiten sind dafür bekannt, dass sich ihre Symmetrie durch Strukturänderungen während des Abkühlens verringert [20]. Ein Beispiel dafür ist der  $\beta$ - $\alpha$  Übergang in Quarz und Cristobalit, ein weiteres Beispiel die Umwandlung von  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  von der orthorhombischen Phase mit Wärmekontraktion zur monoklinen Phase mit positiver Wärmeausdehnung [21].

Die Anforderungen, die ein Festkörper erfüllen muss, um eine negative Wärmeausdehnung nach dem RUM-Modell zu besitzen, lassen sich wie folgt zusammenfassen [22]:

1. Das Auftreten fester M-O Bindungen, die selbst niedrige Ausdehnung zeigen; hohe Kovalenz der M-O-Bindung, z. B. bei  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ;
2. eine zweifach koordinierte Sauerstoffbindung – das Sauerstoffatom ist nur mit zwei Metallatomen mit einem Bindungswinkel von  $180^\circ$  verbunden;
3. Möglichkeit transversaler Schwingung im Gitter;
4. keine Phasenumwandlungen zu niedrigen Symmetrien;
5. keine Zwischengitterkationen.

### ***Effekt der Volumen-Magnetostriktion***

Mehrkomponentige metallische Werkstoffe mit negativer Wärmeausdehnung entstehen durch das Phänomen der Magnetostriktion, der Deformation magnetischer, insbesondere ferromagnetischer Stoffe infolge eines angelegten magnetischen Feldes.

Bei der Volumen-Magnetostriktion ist das Volumen aufgrund der Amplitudenvariation des magnetischen Moments veränderlich. Dieser Effekt wurde von Guillaume im Jahr 1897 für die metallische Legierung Invar (Fe-36Ni) entdeckt. Unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C = 500 \text{ K}$  besitzt diese Legierung einen sehr niedrigen WAK von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Später wurde derselbe Mechanismus auch für die Legierungen  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$  und  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  mit leicht negativer Wärmeausdehnung im Temperaturbereich von etwa 10 K bis 300 K beschrieben [23].

Bei diesen Werkstoffen beruht die gesamte thermische Ausdehnung aus zwei entgegenwirkenden Faktoren: 1. die positive Wärmedehnung wird durch Atomschwindungen hervorgerufen. Sie wird jedoch durch 2., die große Kontraktion, die durch Änderungen in der Magnetstruktur entstehen, übertroffen [24;25].

### ***Kontraktion des Atomradius***

Die größten bekannten Werte negativer Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden bislang mit diesem Mechanismus erklärt. Dieser Effekt bezieht sich auf die Variation des Atomradius in Abhängigkeit von seiner Valenz [26]. Wenn zwischen zwei Atomen Elektronen übertragen werden, wird das akzeptierende Atom größer und das abgebende Atom verringert seine Größe. Eine solche Elektronenübertragung kann beispielsweise temperaturinduziert im Sinne einer chemischen Reaktion erfolgen. Es kommt dann zu einer Volumenverringerng, wenn die Ausdehnung des Elektronen akzeptierenden Atoms im Vergleich zur Volumenabnahme des Elektronen

abgebenden Atoms relativ klein ist. Der Atomradius hängt nicht nur von der Valenz, sondern auch von der Art von Spin-Komplexen ab [27]. Für eine bestimmte Valenz und Koordinationszahl zeigen sog. High-Spin-Komplexe – das sind solche chemischen Verbindungen, die in Abhängigkeit ihrer Liganden über eine maximale Spin-Multiplizität verfügen, da die energetische Aufspaltung ihrer Orbitale eher gering ist – einen größeren Radius als Low-Spin-Komplexe (solche, die große energetische Aufspaltung der betreffenden Orbitale zeigen und daher eher nach der Hund'schen Regel besetzt werden [27]).

NTE Mechanismen, die sich aus der Kontraktion des Atomradius ergeben, wurden kürzlich in Perowskiten entdeckt. Ein Beispiel ist  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{NiO}_3$  [28], der einen WAK von  $-82 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von  $T = 320 \text{ K}$  bis  $380 \text{ K}$  besitzt. Dieser verhältnismäßig große WAK hätte dort einen großen praktischen Nutzen, wo die Kompensation der Wärmeausdehnung in einem bestimmten Werkstoff notwendig ist. Jedoch stehen einer Anwendung hohe Drücke für die Herstellung und somit hohe Kosten sowie eine große Hysterese der Wärmedehnung entgegen.

## 2.2. Werkstoffe mit negativer Wärmeausdehnung

### 2.2.1. Bekannte NTE-Materialien

Bei der Beschreibung der unterschiedlichen Mechanismen, die die NTE verursachen, wurden bereits einige Werkstoffbeispiele gegeben. Weitere bekannte Werkstoffe mit negativen WAK und entsprechendem Temperaturintervall sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Ausdehnungskoeffizienten und Temperaturintervalle ausgewählter NTE-Materialien

Werkstoff	WAK, $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Temperaturbereich, °C	Quelle
$\beta$ -Eukryptit	-10	25-500	[29]
$\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-10,3	50-200	[30]
$\beta$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-3,6	200-700	[30]
ZrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-7,1	120-230	[31]
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	0	302-727	[32]
Invar	0.01	<500	[25]
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{NiO}_3$	-82	47-100	[28]
ITQ-1	-12,1	50-500	[33]
ITQ-3	-11,4	50-500	[33]
SSZ-23	-10,3	50-500	[33]
Sc <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2,2	< -260	[34]
Sc <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-1,72	< -100	[21]
Y <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-7	< -260	[35]

Es ist anzumerken, dass der NTE-Effekt in der Regel nur in einem kleinen Temperaturbereich auftritt. Obwohl teilweise sehr große Werte erreicht werden, ist die Anwendbarkeit dieser Materialien als Werkstoffkomponente nicht immer gegeben.

Im folgenden Abschnitt werden solche Materialien detaillierter vorgestellt, die in den letzten Jahrzehnten ein großes technisches Potential zeigten. Der NTE-Effekt tritt in diesen Systemen aufgrund ihrer Strukturen mit steifen Polyedern auf.

### ***MO<sub>2</sub> System***

Das System mit der [MO<sub>2</sub>]- [MO<sub>4</sub>]-Struktur beinhaltet Silikate und Alumosilikate, deren Gitter aus fast perfekten [SiO<sub>4</sub>]-, [AlO<sub>4</sub>]- oder [PO<sub>4</sub>]-Tetraedern, die über ihre Ecken miteinander verbunden sind, besteht. Die meisten dieser Verbindungen beherbergen in ihrer Struktur einfache oder komplex aufgebaute Zwischengitterionen, die die Wärmeausdehnung der entsprechenden Verbindung erheblich beeinflussen. Strukturen ohne Zwischengittereinschlüsse neigen häufiger zum NTE-Verhalten [36;37].

Der RUM-Mechanismus wurde in SiO<sub>2</sub> entdeckt [15]. Bei den zugrundeliegenden Untersuchungen wurden Strukturen mit steifen Polyedern in den üblichen kristallinen Formen des SiO<sub>2</sub> bestätigt. Diese Erkenntnis regte weitere Forschungen auf dem Gebiet der Mechanismen der Schwingungsmoden mit starren Einheiten an. Amorphes SiO<sub>2</sub> zeigt NTE-Verhalten unterhalb Raumtemperatur. In kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen wie Quarz, Cristobalite und Tridymite wurden schwache negative Wärmedehnungen oberhalb von 1000 °C nachgewiesen. Auch für hoch silikatische Zeolite wie z. B. ITQ-1, ITQ-3 und SSZ-23 wurden sehr niedrige Werte der Wärmeausdehnung publiziert [33]. Auch Werkstoffe aus [AlO<sub>4/2</sub>]- und [PO<sub>4/2</sub>]-Tetraedern wie z. B. in AlPO<sub>4</sub> zeigen nach [38;39] eine negative Wärmeausdehnung. Bei einer der hexagonalen AlPO<sub>4</sub>-Kristallstrukturen wurde ein Ausdehnungskoeffizient von  $-11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  im Temperaturbereich von  $-260 \text{ °C} - 70 \text{ °C}$  gemessen.

Zu diesem System gehört auch der  $\beta$ -Eukryptit, dessen Aufbau und Ausdehnungsverhalten im Detail in Abschnitt 2.1.4 beschrieben wird.

### ***AMO<sub>5</sub>- (AOMO<sub>4</sub>) System***

Im System AMO<sub>5</sub> (AOMO<sub>4</sub>) sind zwei stöchiometrische Kombinationen möglich: entweder zwei Kationen mit einer Oxidationszahl –OZ– (Valenz) von +5 oder je ein Kation mit einer OZ von +4 und +6. Bislang wurde die Wärmeausdehnung nur bei A<sup>5+</sup>M<sup>5+</sup>O<sub>5</sub>-Verbindungen untersucht. Die Kristallstruktur ist aus starren [AO<sub>6</sub>]-Oktaedern aufgebaut, von denen jeder eine Ecke mit vier [MO<sub>4</sub>]-Tetraedern und zwei weiteren Oktaedern teilt, wobei ein Tetraeder ein Eckatom mit vier [MO<sub>6</sub>]-Oktaedern gemeinsam nutzt.

Als A-Atome können Nb, Ta, Mo oder V dienen; als M-Kationen treten P, V, As, S und Mo auf. Der Vertreter dieser Gruppe, der bisher am meisten erforscht wurde, ist

$\text{NbOPO}_4$ . Es gibt zwei Polymorphe dieses Materials, die beide aus  $[\text{NbO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind.

Der tetragonale Polymorph zeigt einen Phasenübergang bei 200 °C, wobei er seine Symmetrie von  $P4/nmm$  in der Tieftemperaturphase zu  $Pn/n$  in der Hochtemperaturphase ändert [40]. Nur die Hochtemperaturphase zeigt anisotrope negative Wärmeausdehnung, da entlang der a- und b-Achse nach dem Phasenübergang negative thermische Ausdehnung entsteht, während sich die c-Achse bei beiden Phasen mit Temperaturzunahme ausdehnt.

Die andere untersuchte, polymorphe Struktur von  $\text{NbOPO}_4$  ist bei Raumtemperatur monoklin ( $P2_1/c$ ) und wandelt sich bei 292 °C in eine orthorhombische Phase ( $Pnma$ ) um [40]. Die a-Achse zeigt im gesamten untersuchten Temperaturbereich und unabhängig von der Phasenumwandlung ausgeprägtes NTE-Verhalten, während die b- und c-Achsen nur in der orthorhombischen Struktur Kontraktion aufweisen.

### ***AM<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- und AM<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Systeme***

Diese beiden Systeme vereinen unter bestimmten Voraussetzungen die kubische Kristallstruktur mit isotroper negativer Wärmeausdehnung. Die Struktur von  $\text{AM}_2\text{O}_7$ -Verbindungen setzt sich aus  $[\text{AO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{M}_2\text{O}_7]$ -Polyedern zusammen, die über Sauerstoffatome an den Ecken miteinander verbunden sind. Die Tendenz zum NTE-Verhalten im  $\text{AM}_2\text{O}_7$ -System nimmt mit steigender Elementarzellen-Kantenlänge zu. Da das jedoch dem Mechanismus von Schwingungsmoden mit starren Einheiten widerspricht, deutet dieses Verhalten darauf hin, dass in diesem System quasi-starre Bindungen vorkommen (qRUM) müssen; die Kippbewegungen der Tetraeder und Oktaeder können ohne Änderungen der Polyederform nicht auftreten. Wenn sich Polyeder jedoch vergrößern, gelingt diese Formänderung durch reduzierte Anion-Anion-Abstände in den Polyedern leichter. Der Betrag der negativen Wärmeausdehnung ist daher deutlich von den leichteren Kippbewegungen der großen Polyeder abhängig.

Bei einigen Mitgliedern der beschreibenden  $\text{M}_2\text{O}_7$ -Familie, treten Phasenübergänge, die mit dem Zusammenbruch der Struktur verknüpft sind, auf. So zeigt beispielsweise  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  unterhalb von 160 °C positive Wärmedehnung. Bei Raumtemperatur besitzt die Hochtemperaturphase dieser Verbindung eine  $3 \times 3 \times 3$  Superstruktur, die sich mit Temperaturzunahme erst zu einem maximal möglichen Volumen ausdehnt und sich dann nach zwei Phasenübergängen (bei 70 °C und bei 160 °C) in eine einfache kubische Struktur umwandelt. Aufgrund der transversalen Schwingungen der V-O-V-Bindung weist  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  dann oberhalb von 160 °C einen Ausdehnungskoeffizienten von  $-7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf.

Auch die Materialien im  $\text{AM}_2\text{O}_8$ -System bestehen aus  $[\text{AO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{MO}_4]$ -Tetraedern. Bei  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  teilen die Tetraeder drei Sauerstoffatome mit benachbarten Oktaedern und ein Sauerstoffatom koordiniert nicht an ein Zirkoniumatom. In  $\text{AM}_2\text{O}_7$ -System baut dieses Sauerstoffatom eine Bindung zwischen den Tetraedern auf.

Andere Mitglieder der beschriebenen Systeme, bei denen NTE-Verhalten nachgewiesen wurde, sind  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  [41],  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$  und  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  [42].

### **Cyanide**

Cyanide zeigen die bis dato niedrigsten WAK-Werte aller bekannten Materialien, deren NTE-Verhalten durch RUM gesichert beschrieben wurde. So besitzt  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  als ein Vertreter dieser Werkstoffgruppe im Temperaturbereich von  $-250\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$  einen WAK von  $-16,9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  [43].

Verbindungen mit Cyanidbrücken besitzen ein kubisches Kristallgitter, das starre Polyeder enthält. Der Unterschied zu oben beschriebenen Strukturen besteht darin, dass die M-O-M Bindungen durch Cyanid-Metall-Brücken M-(CN)-M ersetzt sind. Solche M-(CN)-M Bindungen können eine lokale negative Ausdehnung verursachen. Zwei Atome der (CN)-Gruppe zeigen transversale Schwingungen, deren Erscheinung und Zusammenwirkung bereits für M-O-M Bindung erklärt wurde. In diesem Fall sind zwei Wirkungen möglich: die Verschiebung der C- und N-Atome weg von der M-M-Achse in entgegengesetzte Richtungen (mittlere Darstellung in Abbildung 2.4) und die Verschiebung in die gleiche Richtung (rechte Darstellung in Abbildung 2.4). In beiden Fällen werden zwei Metallatome (große dunkel-graue Kugeln oben und unten in Abbildung 2.4) zusammengezogen [44].

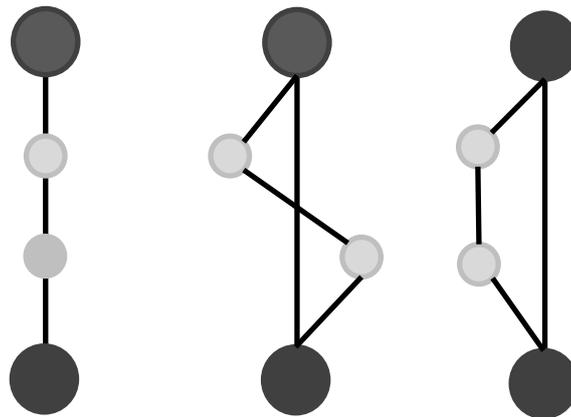


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung transversaler Schwingungen bei zweiatomiger Verknüpfung nach [19].

### **2.2.2. Der $\beta$ -Eukryptit**

#### ***Einordnung der untersuchten Strukturen bei Raumtemperatur***

Der  $\beta$ -Eukryptit gehört zum System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$  und besitzt die Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  [6]. Erstmals von *Winkler* über das Flussverfahren hergestellt, galt  $\beta$ -Eukryptit als identisch zur natürlich vorkommenden Variante des  $\text{LiAlSiO}_4$  [45]. Später wurde festgestellt, dass  $\beta$ -Eukryptit ausschließlich in synthetischer Form vorkommt und sich vom natürlichen  $\alpha$ -Eukryptit durch seine Symmetrie, seinen Strukturtyp, seine Dichte und seine optischen Eigenschaften

unterscheidet [46]. Beim Erhitzen auf oberhalb 848 °C wandelt sich  $\alpha$ -Eukryptit rekonstruktiv in die  $\beta$ -Modifikation um [47]. Beim Abkühlen und wiederholten Aufheizen und Halten bei Temperaturen oberhalb dieser Umwandlungstemperatur wurden keine Spuren der Rückumwandlung beobachtet.

*Buenger* identifizierte die Struktur des  $\beta$ -Eukryptits als gestopften Hochquarz-Abkömmling, der sich durch den Ersatz der Hälfte von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  und ladungskompensierende  $\text{Li}^+$  ableitet [48]. Im allgemeinen Fall können die gestopften  $\text{SiO}_2$ -Strukturen auch durch den Ersatz des  $\text{Si}^{4+}$  durch andere, dreiwertige Kationen sogar  $\text{Ga}^{3+}$ , entstehen. Der Ladungsausgleich erfolgt über den Einbau von Alkali- und Erdalkali-Ionen oder von Übergangsmetallionen in die strukturellen Hohlräume [49]. Der Einschluss der Alkaliionen stabilisiert den  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ -Strukturtyp bei Raumtemperatur, während der reine  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  seinen Stabilitätsbereich weit oberhalb dieser Temperatur aufweist [50]. Bei der Li-Variante können auch die restlichen 50 % der  $\text{Si}^{4+}$ -Kationen durch vierwertige Kationen, z. B.  $\text{Ge}^{4+}$ , ersetzt werden, jedoch entstehen dabei die Kristallstrukturen des Phenakit-Typs, die als isomorphe Strukturen zum  $\alpha$ -Eukryptit beschrieben werden [49].

Die räumliche Struktur des  $\beta$ -Eukryptit wird aus über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpften  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern gebildet (Abbildung 2.5). Jedes Sauerstoffion gehört als Ecke des Tetraeders gleichzeitig zu einer der beiden vorkommenden Tetraederarten. Die Tetraeder sind in abwechselnder Reihenfolge schraubenförmig um die c-Achse angeordnet und bilden die Strukturkanäle, in denen Li-Ionen eingebaut sind. Die Si- und Al-Schichten folgen aufeinander in der Struktur senkrecht zur c-Achse.

Entlang der c-Achse lassen sich zwei Kanalarten unterscheiden. So werden in den Zentralkanälen, die sich in den Ecken des Kristalls befinden, die  $\text{Li}^+$ -Ionen etwa auf der Höhe der Al-Kationen koordiniert, während sich die  $\text{Li}^+$ -Ionen in den restlichen Nebenanälen auf Höhe der Si-Ionen befinden. Zu einer Zelle gehören je ein Hauptkanal und drei Nebenanäle, d. h. es befinden sich in den Si-Schichten dreimal so viele Li-Ionen wie in den Al-Schichten; dies ist auf die unterschiedlichen Kationengrößen von  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  zurückzuführen. Der Einbau der  $\text{Li}^+$ -Ionen in die Kanäle bewirkt  $\text{Li}^+$ -Kationenleitfähigkeit im  $\beta$ -Eukryptit [51;52].

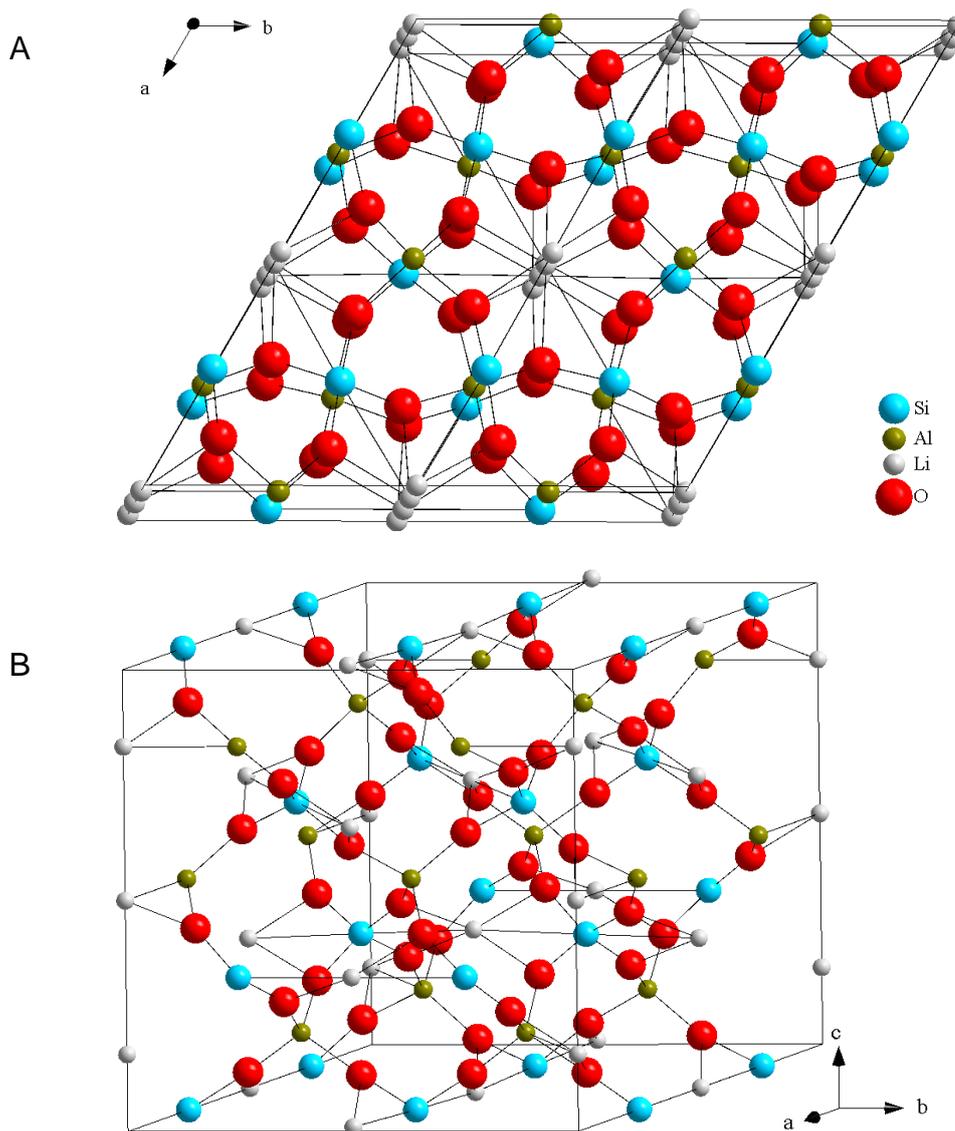


Abbildung 2.5 Raumtemperatur-Kristallstruktur des  $\beta$ -Eukryptits mit geordneter Kristallstruktur: A - Darstellung als angeschrägte Grundfläche (Perspektive: angeschrägte  $a$ ,  $b$ -Achse); B - dreidimensionale Darstellung (selbstgewählte Perspektive, angelehnt an die Parallelperspektive).

Resultierend aus der Li-, Al- und Si-Anordnung wird beim geordneten  $\beta$ -Eukryptit eine Überstruktur festgestellt. Das Beugungsbild des  $\beta$ -Eukryptit beinhaltet neben Hauptreflexen der  $\text{SiO}_2$ -artigen Subzelle auch  $a$ - und  $c$ -Überstrukturreflexe, was bereits von *Winkler* beschrieben wurden [45]. Diese zusätzlichen Reflexe deuten auf die Verdopplung der Achsenlänge im Vergleich zu  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ -Struktur mit  $a = 2a_0$  und  $c = 2c_0$  ( $a_0$ ,  $c_0$  - Elementarzellen-Konstanten von  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ ) hin.

Bei  $\beta$ -Eukryptit wurde auch eine zweite Strukturvariante gefunden, die als ungeordnete Form bezeichnet wird. Die meisten Untersuchungen fokussierten bislang auf die geordnete Form. Aus der Ergebnisheterogenität der oben aufgeführten Literaturdaten lässt sich jedoch herauslesen, dass sich die Eigenschaften der

„ungeordneten“ Form des  $\beta$ -Eukryptits mit der Änderung des Orientierungsgrades ebenfalls ändern.

In der Struktur des ungeordneten  $\beta$ -Eukryptits liegen die Si-, Al- und Li-Ionen unregelmäßig verteilt vor und die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Schichten sind nicht mehr alternierend angeordnet. Die Li-Besetzung ist in allen Kanälen statistisch identisch. Daraus resultiert die Abnahme der Verzerrung der koordinierenden  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder und ihre Größenverringern im Vergleich zur geordneten Struktur [52]. Die in röntgenographischen Untersuchungen gefundenen Überstrukturreflexe werden durch die Unordnung abgebaut, was zur Achsentranslation mit  $a/2$  und  $c/2$  führt. Deswegen ist die Elementarzelle des ungeordneten  $\beta$ -Eukryptits mit derjenigen von  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  vergleichbar. Die ungeordnete Struktur entsteht irreversibel bei einer mehrstündigen bis mehrtägigen thermischen Behandlung bei  $1300\text{ °C}$  [53].

Die Kristallstruktur wird hingegen als teilgeordnet bezeichnet, wenn die statistische Verteilung der  $\text{Li}^+$ -Ionen und gleichzeitig geordnete Verteilung von Al- und Si-Ionen vorliegen. Solch eine Struktur kann bei der thermischen Behandlung eines aus Glas auskristallisierten ungeordneten  $\beta$ -Eukryptits oder bei mehrstündiger Wärmebehandlung des geordneten  $\beta$ -Eukryptits entstehen [54].

Die beschriebenen Modifikationen des  $\beta$ -Eukryptits lassen sich nach [54] in drei Ordnungstypen einteilen. Typ I ist der  $\beta$ -Quarzstruktur am nächsten. Die Abmessungen dieses Ordnungstyps sind der des Quarzes nahezu identisch. Zwischen  $600\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  wandelt sich diese Struktur irreversibel in die zweite Form (Typ II) um. Wiederum unterscheidet sich der zweite Ordnungstyp, der erstmals von Winkler im Jahre 1948 hergestellt wurde [45], durch die gegenüber Hochquarz verdoppelte  $c$ -Gitterkonstante. Typ III ist durch die Verdopplung sowohl der  $c$ -Gitterkonstante als auch der  $a$ -Gitterkonstante charakterisiert. Wie von vielen Autoren berichtet, wandelt sich diese Struktur bei einer Temperaturbehandlung [51] oder durch Elektronenbeschuss [55] irreversibel in Typ II um.

Die Elementarzellenparameter des  $\beta$ -Eukryptits wurden in zahlreichen Arbeiten gründlich untersucht. Anhand der dabei ermittelten Daten ist es möglich, durch Vergleich der erhaltenen Metrik eine Aussage über die strukturelle Anordnung der synthetisierten Phase zu treffen. Obwohl die direkte Vergleichbarkeit der Gitterkonstanten durch systematische Fehler, beispielsweise durch Messfehler oder durch weniger korrekte Annahmen bei der Rietveld-Analyse erschwert ist, wirken sich derartige Fehler auf beide Konstanten gleichermaßen aus, so dass das  $a/c$ -Verhältnis davon unberührt bleibt. Deswegen ist das Verhältnis der hexagonalen Gitterkonstanten  $a/c$  besser dazu geeignet, als Maß für den Vergleich synthetisierter Phasen zu dienen [56]. Zur Vereinfachung des Vergleiches können deshalb die Werte bei den Ordnungstypen, bei denen keine Überstrukturreflexe vorliegen, für die Berechnungen des  $a/c$ -Verhältnisses verdoppelt werden.

Typ I zeigt das größte, Typ III das kleinste  $a/c$  Verhältnis. Diesbezüglich kann dieser Wert für die Charakterisierung der Ordnung in der jeweiligen Phase angewandt werden.

### ***Verhalten der Kristallstruktur bei höheren Temperaturen***

Im Temperaturbereich zwischen 380 °C und 500 °C bildet sich aus dem geordneten  $\beta$ -Eukryptit eine Hochtemperaturphase, jedoch sind die Angaben zur tatsächlichen Umwandlungstemperatur stark voneinander abweichend [51;53;57].

Die Intensität der Überstrukturreflexe der  $a$ -Achse nimmt bis zur Umwandlungstemperatur von 460 °C kontinuierlich ab, bis sie bei der Hochtemperaturphase verschwinden [51]. Dies ist die Folge des Abbaus der Achsenverdopplung; somit liegt bei erhöhten Temperaturen nur eine Kanalart vor.

Bei den temperaturabhängigen Messungen der Elementarzellenparameter zwischen 298 K und 1473 K lässt sich feststellen, dass die Struktur anisotrop auf die Temperaturänderung reagiert. Während entlang der Strukturkanäle eine starke Kontraktion stattfindet, dehnt sie sich senkrecht dazu aus. Dementsprechend ergibt sich in einem  $\beta$ -Eukryptit-Einkristall ein negativer WAK parallel zu den Li-Ketten, deren Beitrag doppelt so groß ist wie der positive WAK senkrecht dazu.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Struktur des  $\beta$ -Eukryptits mit steigender Temperatur zu einer Zunahme seines Unordnungsgrades neigt. Keiner der beschriebenen Übergänge konnte mittels thermoanalytischer Methoden (hier: DTA) beobachtet werden [57].

Eine erste Erklärung der negativen Wärmedehnung des  $\beta$ -Eukryptit wurde von Schulz vorgeschlagen und der zunehmenden Li-Besetzung in oktaedrisch koordinierten Zwischenpositionen in den Kanälen zugeschrieben [51]. Schulz nimmt an, dass sich Li-Ionen mit steigender Temperatur teilweise von  $^{IV}Li$ - auf  $^{VI}Li$ -Koordinationsplätze bewegen. Durch die Besetzung der  $^{VI}Li$ -Plätze werden die Sauerstoffpositionen so verändert, dass die Li-O-Abstände zunehmen, woraus ein Längenanstieg der  $a$ -Achse und eine Verkleinerung der  $c$ -Achse und folglich des Zellenvolumens resultiert. Die Größenordnung dieser Veränderungen hängt von der Zahl der  $^{VI}Li$ -Atome ab und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Ausdehnungskoeffizienten sind entlang der  $a$ - und der  $c$ -Achsen sehr unterschiedlich und betragen entlang der  $a$ -Achse  $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , hingegen nur  $-17,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  senkrecht dazu [29].

Dieses Modell wurde später auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten kritisch betrachtet. *Khosrovani et al.* haben die starke stabile negative Ausdehnung des  $\beta$ -Eukryptits bis zu sehr niedrigen Temperaturen (10 K bis 250 K) beobachtet, was den Annahmen von Schulz widerspricht [58]. Der von Schulz vorgeschlagene Mechanismus kann die negative Ausdehnung wesentlich unterhalb Raumtemperatur nicht erklären; ein neues Modell sollte entwickelt werden, um das thermische Verhalten zu erklären.

Als Ursache für die negative Wärmedehnung bei  $\beta$ -Eukryptit wird von vielen Autoren das Auftreten der transversalen thermischen Bewegungen von Sauerstoff in der Al-O-Si-Brücke oder Kippbewegungen der  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder angenommen [57;58]. Damit bleibt die Wärmekontraktion des  $\beta$ -Eukryptits bislang jedoch nicht vollständig verstanden und kann gleichzeitig mehrere Mechanismen wie Umordnung der Li-Ionen, die Veränderung der Si-O-Abstände und die Bewegungen der  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder einschließen.

Die Anisotropie des thermischen Verhaltens hat unzureichende mechanische Eigenschaften gesinterter Werkstoffproben zur Folge. Beim Abkühlen nach dem Sintern entstehen hohe Zugspannungen entlang der a-Achse. Falls diese Spannungen die Festigkeit der Kristallite überschreiten, führt dies zur Rissbildung in Sinterkörpern. Hingegen zeigt  $\beta$ -Eukryptit den Effekt der Rissausheilung, wenn er bis 800 °C erhitzt wird. Dabei wurde eine Zunahme der Festigkeit und des Elastizitätsmodells beobachtet [29].

Der Einfluss solcher Parameter wie Porosität, Sinterdauer und Sintertemperatur auf den resultierenden WAK und die mechanischen Eigenschaften wurde von *Ogiwara et al.* betrachtet [59]. Mit steigender Sinterdauer erfahren Festigkeit und E-Modul einen signifikanten Rückgang, der durch Abnahme des WAK von geringfügig positiven zu stark negativen Werten begleitet wird. Diese gleichzeitig auftretenden Effekte wurden auf den Einfluss von Mikrorissen zurückgeführt. Die Anwesenheit einer Glasphase im  $\beta$ -Eukryptit lieferte einen zusätzlichen Beitrag zur Entstehung thermischer Spannungen. Außer der Anisotropie des thermischen Verhaltens entlang der c-Achse und senkrecht dazu traten auf der Phasengrenze zwischen Glas- und kristalliner Phase Spannungen, bedingt durch den WAK-Unterschied von  $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , von etwa 1,5 GPa auf. Außerdem wurden die Rissentstehung und Risswachstum auch von einer solchen Werkstoffeigenschaft wie einer kleinen kritischen Kristallitgröße des  $\beta$ -Eukryptits, d. h. die minimale Korngröße, bei der die thermischen Restspannungen zum Riss führen, unterstützt. Beim polykristallinen  $\beta$ -Eukryptit beträgt dieser Wert 2,8  $\mu\text{m}$ , was einen vergleichsweise niedrigen Wert darstellt [60]. Daraus folgt, dass eine zunehmende Korngröße eine Erhöhung der Anzahl an Mikrorissen verursacht.

Mikrorisse spielen auch bei den Werten des WAK eine wichtige Rolle. Mit der Ausdehnung bzw. Kontraktion von  $\alpha_a = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_c = -17,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sollte der Volumenausdehnungskoeffizient bei geringfügig negativen Werten liegen ( $-0,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [60]). An gepressten Proben stöchiometrischer Zusammensetzung wurden jedoch WAK von  $-6,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $-4,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gemessen [9;61]. Dahingegen besitzen zu 99 % dichte Proben mit einem Glasanteil von 20 Vol.-% einen WAK von  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Der Glasanteil ist hoch genug, um die Erhöhung des WAK-Wertes bis auf größer null hervorzurufen. Nach der Mischungsregel kann dies nur in dem Fall auftreten, wenn  $\beta$ -Eukryptit selbst einen WAK nahe dem theoretischen Wert von  $-0,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aufweist [59]. Die mechanischen Eigenschaften stehen somit in engem Zusammenhang mit den WAK und reduzieren den Rückgang der Ausdehnung.

### Phasenübergänge im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$

Die Verwandtschaft der Struktur  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$  mit der des Quarzes deutet auf eine Variabilität des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes hin. Im Phasendiagramm tritt ein Mischkristallgebiet auf, wobei sich der hexagonale Mischkristallbereich bis etwa zur molaren Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$  ausdehnt [6]. Diese Struktur wird als Hochquarz-Mischkristall (HQMK) bezeichnet. Wenn  $x \geq 3,5$  ist, wandelt sich der HQMK in einen tetragonalen Keatitmischkristall (KMK) um, wobei die Zusammensetzung des  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  der des  $\beta$ -Spodumen entspricht [62]. Die Umwandlung findet im Temperaturbereich zwischen  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und  $950\text{ }^\circ\text{C}$  statt und die tatsächliche Umwandlungstemperatur ist vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt abhängig. Die Temperaturabnahme erfolgt bei einem höheren  $\text{SiO}_2$ -Anteil sowie nach einer längeren Wärmebehandlung [63].

Die KMK-Phase darf nicht direkt aus der Glasphase auskristallisieren, die metastabile HQMK Zwischenphase wird für die Bildung der KMK immer benötigt. Die Umwandlung ist irreversibel und rekonstruktiv [64]. Die Umwandlung ist dennoch mit einer sehr geringen negativen Reaktionsenthalpie verbunden. Als Triebkraft dieser Umwandlung dient der Abbau von inneren Spannungen durch die Vergrößerung des Si/Al-Li-Abstandes [62]. In dieser Struktur sind  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Bausteine statistisch verteilt und  $\text{Li}^+$ -Ionen liegen in den Kanälen und sind tetraedrisch von Sauerstoffionen koordiniert [65].

Der vom steigenden  $\text{SiO}_2$ -Anteil verursachte Übergang in der Reihe  $\beta$ -Eukryptit  $\rightarrow$   $\text{SiO}_2$ -Mischkristall  $\rightarrow$  Keatitmischkristall führt zu markanten Veränderungen des thermischen Verhaltens (Abbildung 2.6).

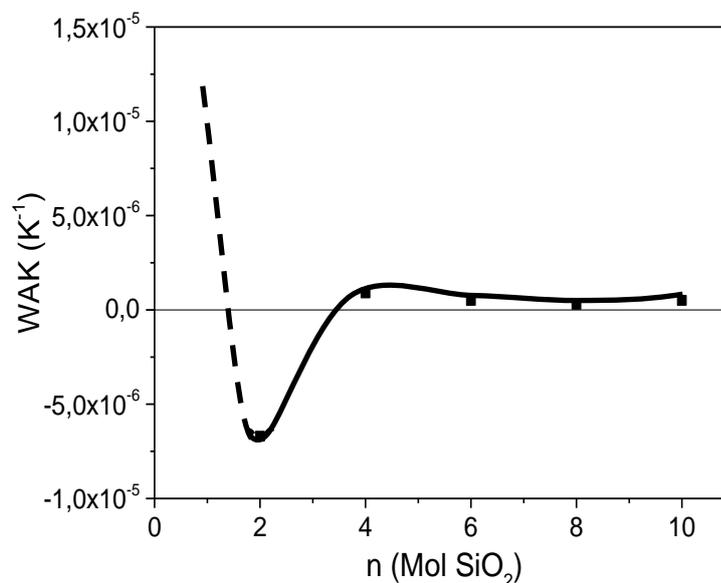


Abbildung 2.6 Abhängigkeit des WAK im  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ -System vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil nach [6;66]

Der WAK reagiert empfindlich auf die Zunahme von  $x$  in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$  im Bereich von  $x = 2 \dots 4$  und steigt von negativen Werten bis auf geringfügig positive Werte an oder liegt bei nahe null. Bei weiteren Variationen des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes zeigten sich keine starken Unterschiede im WAK [6;66]. Die Verbindungen mit bis  $x = 10$  erfahren eine Nullausdehnung bzw. leicht positive Werte (bis  $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Eine direkte Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wurde nicht festgestellt. Außerdem wird bei Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils die Anwesenheit von Quarz und Cristobalit aus Dilatometrieurven sichtbar, was auf die Löslichkeitsgrenze im KMK hindeutet. In Abbildung 2.6 beträgt der mittlere WAK von  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ -Verbindungen mit einem konstantem Verhältnis  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  [6].

### 2.2.3. Zirkoniumwolframat

Über die Synthese von  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  wurde erstmals im Jahre 1959 berichtet, als eine vorher nicht bekannte Phase bei Versuchen zur Zirkoniumstabilisierung durch Zugabe von Kationen mit einer Valenz von  $> 2$  entdeckt wurde, wenn  $\text{W}^{8+}$ -Atome hinzugefügt wurden [67]. Das Phasendiagramm im System  $\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  wurde im Jahre 1967 publiziert und zeigt, dass  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  nur im Temperaturbereich von  $1105 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1257 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist [68]. Bei höheren Temperaturen schmilzt das Wolframat inkongruent zu  $\text{ZrO}_2$  und flüssigem  $\text{WO}_3$ . *Chang et al.* berichten, dass diese Verbindung als Einzelphase erst nach 24 h Haltezeit bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  vorkommt. Bei Raumtemperatur kann dieser Werkstoff nur im metastabilen Zustand durch Abschrecken erhalten werden. Beim Aufheizen auf oberhalb von  $777 \text{ }^\circ\text{C}$  zerfällt  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  in das Gemisch seiner Ausgangsoxide [68].

Über das NTE-Verhalten von Zirkoniumwolframat wurde erstmals in einer Publikation von *Martinek et al.* [30] im Temperaturbereich von  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  berichtet. Die Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}-200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  ( $200 \text{ }^\circ\text{C}-700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) betragen nach [30]  $-10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $-3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Etwa 30 Jahre später haben *Mary et al.* einen Wert von  $-8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für den bis dato noch nicht untersuchten Temperaturbereich von  $-272 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $777 \text{ }^\circ\text{C}$  publiziert, der durch XRD-Messungen und Neutronenstreuung erhalten wurde [69].

Diese Eigenschaften des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  resultieren aus dem oben beschriebenen Mechanismus der Schwingungsmoden mit starren Einheiten (Abbildung 2.7). Die Struktur von Zirkoniumwolframat besteht aus  $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{WO}_4]$ -Tetraedern. Drei der vier Sauerstoffatome des  $[\text{WO}_4]$ -Tetraeders dienen als Bindung zum  $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaeder mit Zirkonium als Zentralatom. Jede der  $\text{WO}_4$ -Einheiten besitzt ein freies, an einem Zirkoniumatom nicht koordiniertes Sauerstoffatom.

Die Tetraeder der  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Struktur sind bei Raumtemperatur paarweise entlang der dreizähligen Symmetrieachse der kubischen Elementarzelle in Form einer asymmetrischen W-O-W Brücke angeordnet. Diese Geometrie resultiert aus der

kurzen W-O Bindung (1,7 Å). Der Abstand zwischen diesem Sauerstoffatom und dem Wolframatom im benachbarten Tetraeder ist mit 2,4 Å deutlich länger.

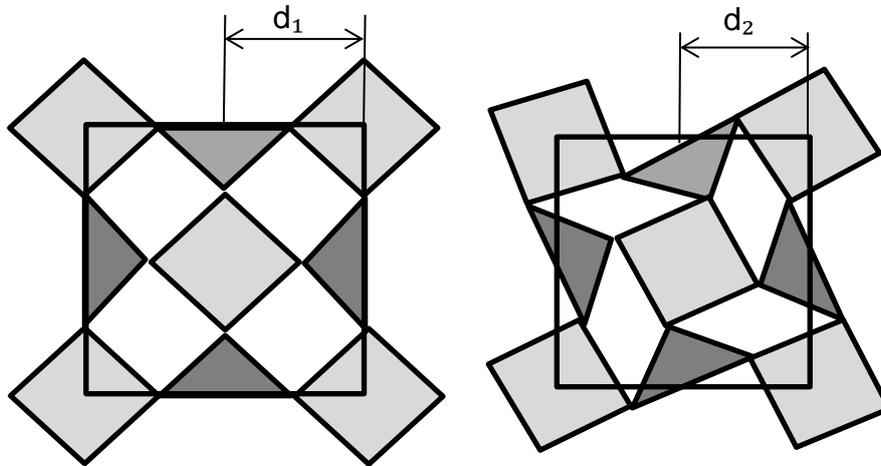


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des RUM Mechanismus in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nach [14]

### ***α-β Phasenübergang***

Zirkoniumwolframat besitzt über seinen gesamten Stabilitätsbereich eine kubische Struktur, jedoch findet bei 150 °C - 180 °C ein Phasenübergang von α-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (P2<sub>1</sub>3) zu β-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Pa-3) statt [65]. Diese Transformation wurde bei der Detailanalyse entsprechender Röntgendiffraktogramme durch das Fehlen der Reflexe bei (221), (310), (410) und (422) identifiziert [70].

Wie auch bei anderen Mitgliedern der AM<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Familie werden bei Zirkoniumwolframat dynamische Sauerstoffumordnungsprozesse bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen beobachtet. Es wird vermutet, dass diese Auswirkungen für die Reduzierung des Ordnungsgrades bei der α-β Umwandlung verantwortlich sind [71].

Die Umwandlung ist mit der Orientierung von [WO<sub>4</sub>]-Tetraeder entlang der dreizähligen Symmetrieachsen verbunden. Die Tetraeder sind bei Raumtemperatur geordnet und zeigen alle in bestimmte Richtungen. In der Hochtemperaturphase werden diese Richtungen dynamisch umgeordnet. Der Phasenübergang umfasst eine formale Richtungsumkehrung der W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Gruppen.

Es wurden zwei Mechanismen zur Erklärung dieser Umkehrung vorgeschlagen [72]. Abbildung 2.8(a) zeigt einen „gekoppelten S<sub>N</sub>2“-Mechanismus, wobei es zur Ausbildung einer W<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> Bindung und zur Spaltung der W<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> Bindung und lokaler Inversion der Tetraeder kommt. Dieser Prozess läuft durch den Kristall oder setzt sich über lokale Prozesse fort und kann wie folgt formuliert werden (Gl. 2.8):



Die Alternative zu diesem Weg ist der in Abbildung 2.8 (b) vorgestellte Mechanismus, bei dem die benachbarten Tetraeder als Ganzes rotieren können; dies führt zum gegenseitigen Austausch zwischen allen Sauerstoffplätzen.

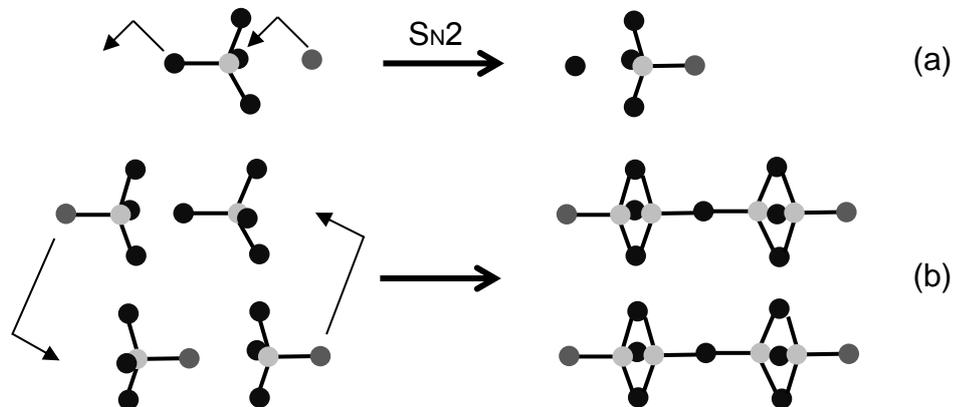


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung zweier möglicher Mechanismen des Sauerstoffaustausches nach [32]

### ***$\alpha$ - $\gamma$ Phasenübergang***

Der zweite Phasenübergang von  $ZrW_2O_8$  erfolgt druckinduziert. Der Übergang der kubischen in die orthorhombische Struktur ( $P2_12_12_1$ ) des  $\gamma$ - $ZrW_2O_8$  beginnt, wenn ein Druck von mehr als 0,21 GPa auf das Material einwirkt. Wenn der Druck diesen Wert nicht überschreitet, erreicht das Volumenverhältnis der  $\alpha$ - zur  $\gamma$ -Phase einen Wert von bis zu 34 % : 66 % [73]. Bei 0,4 GPa findet bei bis zu 50 % des Materials dieser Phasenübergang statt. Die vollständige Umwandlung wird bei 6 GPa beobachtet. Es gibt keine signifikanten Veränderungen der  $ZrO_2$ - und  $WO_3$ -Anteile, was darauf hindeutet, dass die  $\gamma$ -Phase nicht zerfällt.

Die Hochdruckform des  $ZrW_2O_8$  steht in enger Verbindung mit der kubischen Phase bei Raumtemperatur. Die relative Volumenabnahme während des  $\alpha$ - $\gamma$  Übergangs beträgt 5 %. Dieser Unterschied wird erstens durch eine signifikante Reduzierung des W-O Abstands verursacht, was zur Zunahme der Bindekraft dieser Wechselwirkung führt. Zweitens ist die Lage der  $WO_4$ -Gruppen in  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  auf die dreizähligen Symmetrieachsen beschränkt. Während des Phasenüberganges sind alle dreizähligen Symmetrieachsen zerstört und der W-O-W Bindungswinkel kann von  $180^\circ$  abweichen. Deswegen ist eine dichtere Packung von  $WO_4$ -Gruppen möglich.

Die beschriebenen Strukturänderungen führen zur Verringerung der Flexibilität des Gefüges. Folglich ist der Ausdehnungskoeffizient der  $\gamma$ -Phase deutlich höher und weist nur bis  $-27^\circ\text{C}$  einen mittleren Wert von  $-3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und somit eine negative Ausdehnung auf. Bei Temperaturen nahe  $0^\circ\text{C}$  überschreitet der WAK der  $\gamma$ -Phase die Null-Ausdehnung und der Wert steigt weiter, bis zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$  eine Umwandlung stattfindet, die von einem Volumensprung und einem Sprung im Ordnungsparameter begleitet wird, was auf eine Umwandlung erster Ordnung hindeutet. Oberhalb der Phasenumwandlung zeigt der Ausdehnungskoeffizient wieder negative Werte [74].

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeigt mit zunehmendem Druck eine deutliche Volumenreduzierung, bis bei 1 GPa der minimale Wert erreicht wird. Wenn der Druck weiter bis auf 1,3 GPa erhöht wird, beginnt die Amorphisierung. Die Reflexe im Röntgendiffraktogramm verbreitern sich bei Drücken > 1,8 GPa und nur die Hauptreflexe sind sichtbar, bis bei 4 GPa einzelne Reflexe nicht mehr unterschieden werden können [73]. Nach Rückgang des Drucks bleibt die amorphisierte  $\gamma$ -Phase bei Raumtemperatur stabil.

Der  $\alpha$ - $\gamma$  Übergang hat sich als reversibel gezeigt und kann durch Halten bei Temperaturen oberhalb 120 °C aufgehoben werden. Weiter wurde berichtet, dass bei Proben, die bei relativ niedrigem Druck (bis 0,6 GPa) in  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> umgewandelt wurden, nach einer 7-tägigen Haltezeit bei Raumtemperatur eine Relaxation stattfindet, wobei sich ihre Phasenzusammensetzung in ein Phasengemisch aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit einem Volumenverhältnis von entsprechend 36:64 ändert.

### ***Syntheseverfahren zur Herstellung von Zirkoniuimwolfram***

Die Verfahren zur Herstellung des ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> können in zwei Gruppen eingeteilt werden: *Festkörpersynthese* und *nasschemische Synthese*. Bei der Festkörpersynthese reagieren die Ausgangsstoffe ohne Zugabe eines Lösungsmittels in der festen Phase. Hierzu werden Wolfram- und Zirkoniumquelle in stöchiometrischem Verhältnis miteinander gemischt (molares Verhältnis W:Zr = 2:1). Zwei Variationen dieser Methode werden durch die Wahl der Ausgangswerkstoffe unterschieden: Es können Oxide oder Salze als Ausgangsstoffe verwendet werden. Bei dem am häufigsten angewandten Verfahren werden WO<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> eingesetzt. Auf solche Weise wurde ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> von *Graham et al.* erstmals erhalten [67]. Die Wärmebehandlung erfolgt bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur von ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; es wurde jedoch berichtet, dass die vollständige Reaktion bei 1200 °C eine Dauer von 24 Stunden benötigt [68], anderenfalls verbleiben Ausgangsoxide im Bereich weniger Prozent unumgesetzt. Zur Verwendung von W- und Zr-Salzen als Ausgangsstoffe gibt es nur wenige Hinweise in der Literatur [75]. Als W- und Zr-Quelle wurden Ammoniummetawolfram und Zirkoniumoxidnitrid verwendet; weitere Behandlungsschritte erfolgten analog der direkten Synthese aus den Oxiden.

Obwohl häufiger angewandt, besitzt die Festkörpersynthese einige wichtige Nachteile:

- W- und Zr-Verbindungen werden im festen Zustand gemischt, die Diffusionswege sind länger;
- hohe Temperaturen sind zur Initiierung der Festkörperreaktion(en) notwendig;
- zusätzliches Mahlen und Mischen ist notwendig, um eine homogene Verteilung der Ausgangsstoffe zu erhalten;
- hohe Synthesetemperaturen können zur Teilverflüchtigung der Wolfram-Komponente führen;
- aufgrund der hohen Herstellungstemperaturen beträgt die Partikelgröße des fertigen Produktes einige Mikrometer.

Der Oberbegriff „nasschemische Synthese“ vereint einige Herstellungsmethoden wie die Verbrennungssynthese [75;76], die Sol-Gel-Verfahren [75;77;78], Fällungsreaktionen [79] und Fällungsreaktionen mit anschließender hydrothormaler Alterung [75;80]. Bei Anwendung dieser Methodik werden die Reaktanden vor dem Mischen in geeigneten Lösungsmitteln gelöst. Der Vorteil bei einigen dieser Methoden ist die Möglichkeit, das fertige Produkt bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu erhalten. So erlauben beispielsweise die hydrothermale Alterung und einige Sol-Gel-Methoden die Kristallisation des Precursors bei 600 °C. Diese wesentliche Reduktion der Prozesstemperaturen verhindert das Partikelgrößenwachstum, wodurch es möglich ist, Teilchen in Submikrometer-Größe zu erhalten. Die Temperatursenkung verlangt jedoch längere Haltezeiten, was eine längere Synthesedauer von 1 – 3 Wochen zur Folge haben kann [81]. Fällungsreaktionen mit hydrothormaler Alterung ermöglichen, diese Haltezeit wesentlich zu reduzieren. Zusätzliche Schwierigkeiten werden hierbei jedoch von den notwendigen, extrem sauren Bedingungen verursacht [80]. Bei allen diesen Methoden werden kostenintensive Ausgangsstoffe benötigt und die Synthese ist durch mehrere nacheinander liegende Schritte komplexer als die Feststoffsynthese.

#### **2.2.4. Partikelverstärkte Verbundwerkstoffe mit steuerbarer Wärmeausdehnung**

Nach der Entdeckung einiger NTE-Systeme wurde schnell klar, dass diese Werkstoffe viele neue Einsatzmöglichkeiten bieten. Besonders interessant und vielversprechend sind sie für die gezielte Einstellung der Wärmeausdehnung in Verbundwerkstoffen. Partikelverstärkte Verbundwerkstoffe sind in vielen Bereichen bereits Stand der Technik.

In diesem Abschnitt wird über solche Verbundwerkstoffe berichtet, in denen  $\beta$ -Eukryptit oder Zirkoniumwolframat als Füllstoffe Anwendung finden.

##### ***Verbundwerkstoffe mit $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff***

Füllstoffe mit NTE-Eigenschaften können in Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen die hohen Ausdehnungskoeffizienten der Metallkomponente(n) ausgleichen. Gleichzeitig ermöglicht die Variation der relativen Anteile, den hohen Elastizitätsmodul der metallischen Matrix beizubehalten. Zwei Metalle, die in Kombination mit NTE-Füllern häufig verwendet werden, sind Kupfer und Aluminium.

Aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit ( $380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [7]) und elektrischen Leitfähigkeit ( $\geq 5,96 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  [7]) ist Kupfer ein attraktiver Werkstoff für den Einsatz in Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen in der Elektronik-Branche. Hindernisse für neuartige Anwendungen sind jedoch seine hohe Wärmedehnung und hohe Dichte. Diese zwei Parameter können mithilfe der NTE-Füllstoffe gesteuert werden. Dabei muss auf die gleichgerichtete Abnahme dieser beiden Eigenschaften geachtet werden, um das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu Wärmedehnung so hoch wie möglich zu

halten. Der Volumenanteil des Kupfers muss so gewählt werden, dass die Matrix stets den Füllstoff umhüllt und so die Wege für die Elektronenbewegung sichert.

Verbundwerkstoffe mit  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff erlauben es, den WAK von  $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zu reduzieren. Unterschiedliche Werte beziehen sich nicht nur auf verschiedene Zusammensetzungen, sondern auch auf die spätere Wärmebehandlung. Mit zunehmender Anzahl an Wärmebehandlungszyklen verringerte sich der WAK des Verbundwerkstoffs [82]. Dabei eliminierte das Aufheizen die mechanischen Spannungen, die aufgrund des großen Unterschieds der WAK der Verbundwerkstoffkomponenten während der Abkühlung auftraten. Da die Kupfer-Matrix bereits bei niedrigeren Belastungen zur Zwillingbildung neigt, konnten thermische Spannungen in diesem Verbundwerkstoff durch Verzwillingung der Matrix abgebaut werden [83]. Da keine chemische Reaktion zwischen der Cu-Matrix und dem  $\beta$ -Eukryptit erfolgt, wurden eher moderate mechanische Eigenschaften beobachtet. Das daraus resultierende Fehlen der Grenzflächenkomponente des Verbundes erleichterte andererseits die Vorhersage des resultierenden WAK.

Die umgekehrte Situation wurde für Verbundwerkstoffe aus Aluminium, Aluminiumborat-Whiskern und  $\beta$ -Eukryptit berichtet [84]. Aluminiumborat-Whisker ( $\text{ABO}_W$ ) sorgen für hohe Festigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul des Verbunds, der Einsatz von  $\beta$ -Eukryptits kann den WAK nahezu halbieren. Bei einem Volumenanteil von 40 % für  $\beta$ -Eukryptit und  $\text{ABO}_W$  mit einem Volumenverhältnis von  $\beta$ -Eukryptit :  $\text{ABO}_W$  von 2:1 konnte der WAK-Ausgangswert von  $23,78 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gesenkt werden, wobei die Festigkeit des Verbundwerkstoffes erhalten blieb. Aber auf der Oberfläche der  $\beta$ -Eukryptit-Teilchen bildeten sich im Verlaufe der Reaktion zwischen dem NTE-Füllstoff und der Al-Matrix gleichzeitig  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [85]. Diese Reaktionsprodukte haben eine positive Wärmedehnung und reduzieren zudem den Anteil von  $\beta$ -Eukryptit. Deswegen konnten nach längerer Haltedauer bei  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  die berechneten WAK-Werte nicht erhalten bleiben. Um die Bildung dieser Beimischungen zu verhindern, wurden die  $\beta$ -Eukryptit-Teilchen mit ZnO beschichtet [86].

$\beta$ -Eukryptit wird auch oft in Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen verwendet; häufig werden dem Versatz die gewünschten Mengen der ausgewählten Oxide zugemischt [87]. Bei der Herstellung solcher Keramik-Matrix-Komposite wird das Erniedrigen des WAK von Beeinträchtigungen der mechanischen Eigenschaften begleitet. *Garcia-Moreno et al.* berichteten für das System  $\beta$ -Eukryptit/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dass es möglich ist, zusammensetzungsabhängig eine theoretische Dichte von 100 % zu erreichen und den WAK nahe null zu halten, jedoch nur bei niedrigeren Volumenanteilen der Matrix. Wenn anstelle konventionellen Sinterns das Spark Plasma Sintern (SPS) angewandt wird, können die gleichen Werte der Wärmedehnung und gleichzeitig verbesserte mechanische Eigenschaften bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Die Bildung weiterer, unerwünschter Phasen konnte so im System  $\beta$ -Eukryptit/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermieden werden.

Auch das System  $\beta$ -Eukryptit/SiC bietet die Möglichkeit, bei bestimmten Phasenanteilen eine Null-Dehnung zu erreichen [88]. Das Dehnungsverhalten dieses Systems zeichnet sich durch zwei Abschnitte als Funktion der Temperatur aus: während des ersten Abschnitts zeigt die Probe eine thermisch induzierte Kontraktion, im zweiten Abschnitt erfolgt die Ausdehnung. Ziel war es, durch die Komponentenanpassung den Größenunterschied zwischen beiden Abschnitten zu reduzieren. Bei  $\beta$ -Eukryptit/SiC wurden die besten Ergebnisse mit einer Zusammensetzung von 73/27 Vol.-% erhalten, wenn der WAK im Temperaturbereich von  $-150\text{ °C} - 150\text{ °C}$   $-0,28 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  und zwischen  $-150\text{ °C}$  und  $450\text{ °C}$   $0,32 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  betragen soll.

Im Vergleich zu den theoretischen Werten wurden niedrigere Werten der mechanischen Eigenschaften erhalten: So liegt der E-Modul bei bis zu 102 GPa, wobei der theoretisch berechnete Wert zwischen 150 GPa – 165 GPa liegt. Es scheint möglich, die Dichte und die mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe des Sinterhilfsmittels  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erhöhen [89]. Die Proben mit Füller zu Matrix Verhältnis 78:21 und 1 Vol.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zeigten einen E-Modul von 150 GPa sowie thermische Null-Ausdehnung.

Ein weiteres Beispiel ist mit einem Verbundwerkstoff aus 3 mol-% yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), dem 55 Ma.-% oder 65 Ma.-%  $\beta$ -Eukryptit zugegeben und der durch Schlickerguss und Sintern verarbeitet wurde, gegeben [90;91]. Dieser Werkstoff zeigte einen sehr niedrigen WAK von  $1,45 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  bzw.  $-0,52 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  und eine vergleichsweise hohe Biegefestigkeit von 220 MPa bei einem Füllstoffanteil von 55 Ma.-%. Die Autoren erklären diese Eigenschaften mit der Mikrostruktur, in der die  $\beta$ -Eukryptit-Körner mit niedriger Wärmedehnung durch die kontinuierliche YSZ-Matrix umhüllt sind. Jedoch wurde Destabilisierung des tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  und seine Umwandlung in die monokline Phase festgestellt, was die mechanischen Eigenschaften deutlich senkte. Es wurde jedoch auch gefunden, dass eine hohe Verdichtung die niedrige Wärmeausdehnung verhindern kann. Untersuchungen der Elementarzellenparameter von  $\beta$ -Eukryptit in hochdichten (bis 99,3 %) Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Gemisch als Matrix zeigten, dass die Ausdehnungskoeffizienten entlang der a- und c-Achsen zwischen Raumtemperatur und  $600\text{ °C}$  drastisch verändert wurden [60]. Da die Ausdehnung entlang der c-Achse bis nahe Null zunahm und der Ausdehnungskoeffizient entlang der a-Achse mit  $5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  gleich groß blieb, zeigte der  $\beta$ -Eukryptit einen gesamten Ausdehnungskoeffizienten von  $3,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1} - 3,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  je nach Matrixzusammensetzung und Volumenanteil. Es zeigte sich, dass große Druckspannungen entlang der c-Achse zum Verlust des NTE-Verhaltens führen können, wenn der Füllstoff in einer hochdichten Oxidmatrix eingebettet ist. Dadurch konnten auch die theoretischen Werte des WAK nicht erreicht werden und die Wärmeausdehnung blieb mit  $> 5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  hoch.

### ***Verbundwerkstoffe mit $ZrW_2O_8$ als Füllstoff***

$ZrW_2O_8$  erweckte großes technisches Interesse, als die negative Wärmedehnung dieses Werkstoffes zwischen  $-272^\circ\text{C}$  und  $777^\circ\text{C}$  berichtet wurde. Es wurde jedoch schnell klar, dass bei der Herstellung die Zersetzung in die Ausgangsoxide verhindert werden muss, wenn diese Komponente in Verbundwerkstoffen Anwendung finden soll. Deshalb wurden solche Werkstoffkomponenten-Kombinationen ausgewählt, die eine Prozesstemperatur deutlich unterhalb von  $777^\circ\text{C}$  (Metalle, Polymere) oder deutlich oberhalb  $1100^\circ\text{C}$  (Keramiken) benötigen.

Die Herstellung von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen mit Zirkoniumwolframat wird durch den Einsatz von metallischen Nanopulver erleichtert. Diese Vorgehensweise ermöglicht den Einsatz, beispielsweise von Kupfer in Pulverform. Aufgrund seiner niedrigeren Schmelztemperatur werden hohe Sinteraktivitäten bei sehr niedrigen Temperaturen von  $500^\circ\text{C}$  erreicht; die Schmelztemperatur von Kupfer liegt bei  $1084^\circ\text{C}$  [92;93]. Als weitere metallische Matrixwerkstoffe wurden Aluminiumlegierungen [94;95], Stähle [96] und Silberlegierungen [97] eingesetzt. Der WAK kann in großen Bereichen variiert und sehr gut vorhergesagt werden: Proben mit 43 Vol.-%  $ZrW_2O_8$  zeigen einen zweifach niedrigeren WAK als reines Kupfer. Bei einem Kupferanteil von  $> 60$  Vol.-% blieb der Phasenübergang des Wolframats bei  $150^\circ\text{C}$ - $170^\circ\text{C}$  im Ausdehnungsverhalten unbemerkt.

Positive Ergebnisse wurden auch für das System  $ZrW_2O_8/\text{Ag}$  erhalten, jedoch limitieren die hohen Silber-Kosten ein breites Anwendungsspektrum eines solchen Verbundwerkstoffs in der Elektronik-Branche [97].

Bei Untersuchungen der Metall-Matrix-Verbunde ( $ZrW_2O_8/\text{Cu}$  und  $ZrW_2O_8/\text{Al}$ ) wurde die Notwendigkeit der thermischen Nachbehandlung festgestellt. Thermische Spannungen, die aufgrund des Unterschieds der Wärmedehnung von Metall und Matrix während der Abkühlung auftreten, übersteigen den für den Phasenübergang notwendigen Druck, sodass der Verbundwerkstoff bei Raumtemperatur nicht die  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ -Phase mit dem erwünschten, sehr niedrigen WAK, sondern die  $\gamma$ - $ZrW_2O_8$  enthält, die, wie oben beschrieben, bei Raumtemperatur einen positiven WAK aufweist. Deswegen zeigen die erhaltenen Verbundwerkstoffe eine deutlich höhere Wärmedehnung als erwartet. Die Wärmebehandlung ist folglich notwendig, um die Rückumwandlung zu induzieren. Die Restspannungen können nur durch die plastische Verformung der Matrix abgebaut werden, weshalb eine Temperatur oberhalb der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung gewählt werden sollte. Diese Untersuchungen zeigten auch, dass während des Haltens bei  $200^\circ\text{C}$  mechanische Spannungen abgebaut werden und der  $\gamma$ - $ZrW_2O_8$ -Anteil reduziert wird. Nach weiteren Temperaturerhöhungen blieb der Verbundwerkstoff stabil; Änderungen der Ausdehnung konnten nicht mehr festgestellt werden [94].

Aufgrund ihrer niedrigen Prozesstemperaturen sind Polymere als Matrixwerkstoffe gut geeignet. Es muss jedoch auf die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften wegen des großen Unterschieds der thermischen Ausdehnung geachtet werden. So

betragen die WAK für Epoxidharze bis zu  $200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , der WAK von  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  beträgt hingegen  $-8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [4]. Polymer/Zirkoniumwolframat-Verbundwerkstoffe wurden mit Phenolharz [98–101], mit aromatischen Polyimiden [102] oder mit Cyanat-esterharz [103] als Matrixwerkstoffe hergestellt.

Aufgrund des großen WAK-Unterschieds verursachen selbst kleine Zugaben von NTE-Füllstoffen zu polymeren Matrices eine signifikante Veränderung des resultierenden WAK. Dies ermöglicht eine präzise Einstellung der Wärmeausdehnung des Verbundwerkstoffes. Es muss jedoch strikt auf die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften wegen thermischer Spannungen an der Grenzfläche zwischen Füller und Matrix geachtet werden. Zahlreiche Untersuchungen mittels FEM-Modellierung solcher Composite wurden vorgenommen, um die Prozesse an der Grenzfläche zu beschreiben. Detaillierte Vorstellungen über die Entwicklung mechanischer Spannungen, ihrer Verhinderung oder ihres Abbaus könnten der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dienen [4;104;105]. Bislang bleibt jedoch unklar, warum Polymer-Matrix-Verbundwerkstoffe stets niedrigere WAK als ihr berechneter Wert aufweisen; die Ursachen werden häufig auf die Interface zurückgeführt [106].

In [100] wird berichtet, dass die Modifizierung der Grenzfläche bei Polymer-Matrix-Verbundwerkstoffen zum Auftreten von Polymer-Füllstoff-Adhäsionen führen kann. Dabei könnte sich  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  mit der Hauptkette des Polymers verbinden, was als zusätzlicher Faktor bei der Senkung der Ausdehnung des Verbundwerkstoffs wirken könnte.

Die Kombination aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  - diese könnte zahlreiche Anwendungen in optischen, elektrischen und Energiegeräten finden [107] - wurde bislang am häufigsten untersucht. Der Grund dafür ist der folgende: Das Phasendiagramm  $\text{ZrO}_2$ - $\text{WO}_3$  zeigt, dass keine Zwischenphase von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  existiert, weswegen der Verbundwerkstoff durch Aufheizen hergestellt werden kann, ohne dass chemische Reaktionen zwischen beiden Phasen während dieses Prozesses auftreten. Der Verbundwerkstoff kann entweder in situ durch Zugabe von überschüssigen Mengen an Zirkoniumoxid zum Ausgangsgemisch der  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Synthese [108;109] oder nach Synthese des Füllstoff  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  hergestellt werden [107;110;111]. Die erste Möglichkeit führt zu einer homogenen Verteilung der Wolframatphase. Da die Herstellungstemperaturen deutlich unter der Schmelztemperatur von  $\text{ZrO}_2$  liegen, verbleibt das  $\text{ZrO}_2$  bei konventionellem Sintern als loses Pulver zwischen den  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Körnern. Solch ein Gefüge hat deutlich geringere mechanische Festigkeiten und E-Moduln zur Folge [111].

In einigen Studien wurde Aluminiumoxid als Sinterhilfsmittel eingesetzt. Durch die Bildung einer flüssigen Phase konnten theoretische Werkstoffdichten von bis zu 90 % erreicht werden. Im Verlaufe der Reaktion zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{WO}_3$  entstanden die flüssigen Phasen  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$  und/oder  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ; eine tatsächliche Phasen-

charakterisierung erfolgte aufgrund des geringen Anteils dieser Phase(n) bislang nicht [108].

Der Unterschied der WAK von  $ZrO_2$  und  $ZrW_2O_8$  im Vergleich zu anderen hier vorgestellten Systemen ist vergleichsweise gering ( $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Dies ermöglicht eine präzisere Kontrolle des WAK des erzielten Verbundwerkstoffs. Es wurde von vielen Autoren gezeigt, dass bei etwa 39 Vol.-% Füllstoffanteil Verbundwerkstoffe mit Null-Dehnung erhalten werden können [108;109]. Wie bereits erwähnt wurde, halbiert  $ZrW_2O_8$  während des  $\alpha$ - $\beta$  Phasenüberganges seinen WAK. Da bei  $ZrO_2$  keine Phasenübergänge stattfinden und der WAK über den gesamten Temperaturbereich stabil ist, wird auch der WAK des Verbundwerkstoffes positiver. Dieser Effekt eliminiert sich mit steigendem Matrixanteil und der WAK wird über den gesamten Messbereich stabil.

### 2.3. Polymerabgeleitete Keramiken

Die rasch steigenden Anforderungen an technische Werkstoffe führten in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts dazu, dass neue Werkstoffe mit hoher Temperaturbeständigkeit, niedriger Masse und hoher Beständigkeit gegen Einwirkungen aus der Umgebung entwickelt wurden. Diese Aktivitäten halten aufgrund des hohen Einsparpotenzials bei Material und Kosten nach wie vor an; Treiber bei den Konstruktionswerkstoffen ist der Leichtbau [112].

Besondere Prozessrouten bedienen sich hybridorganischer Vorstufen bei der Herstellung keramischer Werkstoffe. Die Entwicklung von Prozessen unter Nutzung dieser sogenannter Precursoren oder präkeramischen Polymere führte zur Nutzung von Formgebungsverfahren der kunststoffverarbeitenden Industrie [113] und ermöglicht es, komplexe Si-C-O, Si-(E)-C-O, Si-C-N, Si-(E)-C-N (E = B, Al, Ti etc.) Systeme mit Verbundwerkstoffcharakter herzustellen, die nicht oder nur sehr aufwendig über andere Methoden zugänglich sind. Die Prozessabfolge beinhaltet die Formgebung, die Vernetzung der oft als Oligomere eingesetzten präkeramischen Polymere, die Pyrolyse – oft unter Ausschluss von Luftsauerstoff oder in reaktiver Atmosphäre – und postthermale Nachbearbeitungsschritte. Die auf solche Weise erhaltenen Werkstoffe werden als polymerabgeleitete Keramiken, im englischen Sprachraum als polymer derived ceramic, PDCs, bezeichnet.

Die Herstellung nicht-oxidischer Keramiken aus präkeramischen Polymeren wurde erstmalig Anfang der 60er Jahre in Veröffentlichungen von *Ainger und Herbert* [114] sowie *Chantrell und Popper* [115] vorgeschlagen. Erste praktische Ergebnisse bei der Synthese von SiC-Fasern aus Polycarbosilanen wurden von *Verbeek et al.* [116] und fast gleichzeitig von *Yajima et al.* [117;118] berichtet. Dank der Beteiligung großer Konzerne als Industriepartner an diesen Untersuchungen wurde ein großes Interesse an diesem Forschungsfeld geweckt, das bis heute anhält. Seitdem gibt es viele Entwicklungen neuer Werkstoffsysteme aus der Familie der präkeramischen

Polymere. Bedeutende Verbesserungen wurden bei der Herstellung von Werkstoffen im System Si-C-N-B-O erzielt. Die Herstellung über die Polymerpyrolyse wurde erfolgreich für die Werkstoffsysteme SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, B<sub>4</sub>C umgesetzt. Ergänzende Untersuchungen zeigten, dass sie auch zur Darstellung von Werkstoffen wie AlB<sub>12</sub>, CaB<sub>6</sub>, TiC, BP, TiB<sub>2</sub>, SiB<sub>6</sub>, TiN genutzt werden können [119;119].

### 2.3.1. Siliciumhaltige präkeramische Polymere

Die molekulare Struktur und der Typ des präkeramischen Polymers beeinflussen nicht nur die Zusammensetzung der resultierenden Keramik, sondern auch die Phasenanteile, ihre Verteilung und das daraus resultierende Gefüge [113]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein siliciumhaltiges Polymer aus der Gruppe der Polysilsesquioxane verwendet; die tiefergehende Literaturrecherche konzentriert sich daher auf diese präkeramischen Polymere.

Zunächst wird kurz dargelegt, welche Eigenschaften ein idealisiertes präkeramisches Polymer aufweisen sollte, um für die thermische Zersetzung effektiv einsetzbar zu sein [120]. Dies sind:

- eine ausreichend hohe Molmasse, um Verflüchtigung niedrigmolekularer Komponenten zu minimieren;
- geeignete rheologische Eigenschaften und Löslichkeit für die Formungsprozesse;
- latente Reaktivität (Anwesenheit funktioneller Gruppen), um in den duroplastischen Zustand überführt werden zu können.

Siliciumhaltige Polymere sind aus monomeren Einheiten aufgebaut. Si kann mit Si-, C- und N-haltigen Einheiten verbunden sein, wobei eine Vielzahl an Polymeren entstehen kann. Darüber hinaus wurden Polymere entwickelt, die als zusätzliche Komponenten solche Elemente wie B, P, Ti oder Al enthalten [121]. Allgemein werden siliciumhaltige Polymere als [(R)(R')SiX]<sub>n</sub> und [(R')SiX<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> mit R, R' = H, Alkyl, Aryl, Arenyl usw. dargestellt [122]. Die Entwicklung neuer Polymere ist durch Veränderung der X-Gruppe oder durch Variation der organischen Substituenten R bzw. R' möglich. Die Gruppe der siliciumhaltigen Polymere lässt sich entsprechend ihrer funktionellen Grundstruktur in unterschiedliche Klassen unterteilen: Polysilane (X = SiR<sub>2</sub>) [118], Poly(carbosilane) (X = CH<sub>2</sub>) [123;124], Poly(siloxane) (X = O) [125;126] und Poly(silazanes) (X = NH) [127;128]. Solche Modifikationen ermöglichen die Steuerung der Zusammensetzung der PDCs über das Si:C Verhältnis und erlauben es, die Stabilität und Löslichkeit der Polymere und ihre elektrischen, optischen und rheologischen Eigenschaften zu beeinflussen; daneben können der Kohlenstoffanteil und die keramische Ausbeute gesteuert werden [129]. Die Veränderung der R- und R'-Gruppen ermöglicht die Modifizierung des Polymers und des Vernetzungsprozesses.

Die chemische Struktur, Molekülgröße und Molekülgrößenverteilung eines siliciumhaltigen Polymers sind von der Natur der Ausgangskomponenten und ihren Verarbeitungsparametern abhängig. Generell werden in großindustriellen Prozessen als Ausgangsstoffe chloro-siliciumorganische Verbindungen eingesetzt, z. B. Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan. Die Chlorsilane sind vergleichsweise günstig und verfügbar, da sie Haupt- und Nebenprodukte der Siliciumproduktion sind [113]. Die meisten Silicone werden nach der Müller-Rochow-Synthese hergestellt, die eine unmittelbare Reaktion zwischen organischen Halogeniden und Siliciummetall in Gegenwart eines Elektronentransferkatalysators darstellt [130]. Dabei sind die Dimethyldichlorsilane die Hauptprodukte, aber Methyltrichlorsilane und Trimethylchlorsilane fallen in kleineren Mengen als Nebenprodukte an.

Die grundlegende Reaktion für die Synthese der präkeramischen Polymere ist die Wurtz-Synthese, die hauptsächlich die Dechlorierung der Silanmischung aus den verschiedenen chlorierten Silanmonomeren in Gegenwart eines Katalysators umfasst [5]. Die resultierende Zusammensetzung wird durch die Zugabe von Katalysatoren gesteuert. Die Herstellung der Polysilane und Polycarbosilane schließt Reaktionen mit Li/Na/K (für die Umwandlung der Polysilane in Polycarbosilane siehe Kumada-Umwandlung [131]) ein, für die Herstellung der Polysiloxane und -silsesquioxane wird Wasser und für die Herstellung der Polysilazane werden Ammoniak und/oder Amine benötigt [132].

### **2.3.2. Der Weg zur polymerabgeleiteten Keramik**

Die Herstellung polymerabgeleiteter Keramiken umfasst im Allgemeinen drei Schritte [121]:

1. die Vernetzung präkeramischer Polymere zum dreidimensionalen Netzwerk;
2. die Umwandlung hochmolekularer Verbindungen aus Schritt 1 in amorphe Keramiken durch thermische Behandlung, häufig unter Luftausschluss oder in Gegenwart einer reaktiven Atmosphäre;
3. die Kristallisation thermodynamisch stabiler Phasen.

Edukte, Zwischen- und Endprodukte sowie die notwendigen Prozessschritte der thermischen Umwandlung zur Keramik sind in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

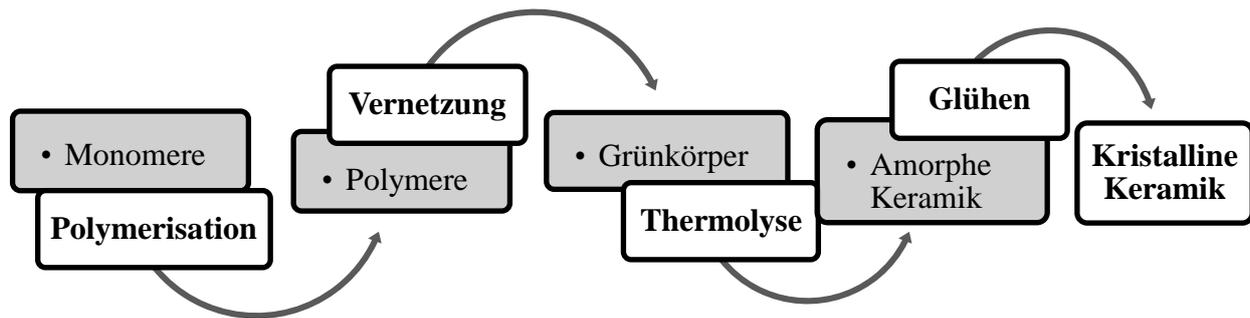


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung der Edukte/Produkte und der Schritte der thermischen Umwandlungen siliciumhaltiger Polymere zu polymerabgeleiteten Keramiken nach [132].

Die Vernetzung ist einer der ersten Schritte bei der Herstellung der PDCs. Die polymeren Precursoren werden bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (100 °C – 400 °C) in einen unschmelzbaren organischen/anorganischen Hybridwerkstoff umgewandelt. Diese Umwandlung hin zu hochmolekularen, hoch vernetzten, duroplastischen Einheiten unter Erhalt der äußeren, makroskopischen Form des Werkstoffs beugt dem Verlust niedrigmolekularer Komponenten vor, was zur Reduzierung des Masseverlusts bei der nachgelagerten Pyrolyse und somit zu hohen keramischen Ausbeuten führt [133].

Der sich anschließende, thermische Prozess, etwa im Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C, trägt unter Entweichen eines großen Anteils der organischen Gruppen zur Umwandlung vom Polymer in die Keramik bei. Daraus resultiert eine amorphe Keramik [134]. Obwohl dieser komplexe Prozess mit einer Vielzahl von Teilschritten mittels verschiedener Spektroskopie und Festkörpercharakterisierungsverfahren (z. B. Festkörper-NMR-, FTIR- und Raman-Spektroskopie; Thermoanalyse) untersucht wurde, konnte noch kein umfassendes Bild der involvierten Mechanismen gezeichnet werden.

Eine grundlegende Einschränkung bei der Polymer-Pyrolyse liegt in der Schrumpfung und Rissbildung der Formkörper, die durch die Dichteerhöhung bei der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung verursacht werden. Präkeramische Polymere besitzen in der Regel Dichten von etwa  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , während die daraus hergestellten Keramiken Dichten von  $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bis  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  aufweisen können. So ist z. B. bei einer keramischen Ausbeute von 60 % und einer Dichte der resultierenden Keramik von  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  eine lineare Schwindung des dichten Körpers von 35 % zu erwarten [135]. Solch hohe Schwindungen werden in der Regel nicht beobachtet. Vielmehr werden bei der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung Spannungen induziert, die zu Defekten und Rissen, häufig einhergehend mit einer hohen Porosität, führen und somit das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten limitieren.

Aus diesem Grund wurden in den ersten Arbeiten über präkeramische Polymere nur Bauteile mit geringen Abmessungen wie z. B. Fasern hergestellt [118]. Eine end-

konturnahe Fertigung keramischer Formkörper konnte nur durch Zugabe von Füllstoffpartikeln ermöglicht werden, die das Ausmaß der Schwindung während der Pyrolyse deutlich reduzieren oder gänzlich kompensieren [5]. Solche Füllstoffe werden nach ihrem Verhalten während der Pyrolyse in zwei Gruppen eingeteilt. Die passiven oder inerten Füllstoffe wirken nur als Platzhalter und sind nicht in die Reaktionen während der Pyrolyse involviert, weswegen ihre Größe und Zusammensetzung nahezu unverändert bleibt [136]. Aktive Füller reagieren hingegen mit den freigesetzten organischen Spaltprodukten der polymeren Matrix oder der Pyrolyseatmosphäre und ändern dabei ihre Phasenzusammensetzung und somit diejenige der resultierenden Keramik. Dieses Verfahren der füllergesteuerten Reaktionspyrolyse (AFCOP - Active Filler Controlled Pyrolysis) wurde von *Greil et al.* entwickelt [122].

Inerte Füllstoffe wurden bereits von *Yajima* eingesetzt [137], um dichte SiC-Keramiken mit Polycarbosilanen als sog. *low-loss* Binder herzustellen. Bei Pyrolysetemperaturen von 700 °C bis 1400 °C wurden keine Reaktionen zwischen Füllstoff und Matrix beobachtet. Durch die zusätzliche Infiltration der pyrolysierten Formkörper mit Polycarbosilanen war es möglich, die Festigkeit (3-Punkt-Biegefestigkeit) von 50 MPa auf 250 MPa zu erhöhen. Die Schwindung der erhaltenen Keramiken lag bei null, jedoch ist die Nullschwindung beim Einsatz inerter Füllstoffe nur mit porösem Gefüge erreichbar, wie es später durch die Modellierung von Dimensionsänderungen bei der Polymer-Pyrolyse von *Greil et al.* festgestellt wurde [135]. Weitere mögliche passive Füllstoffe sind z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, dies jedoch stets mit dem Blick auf den Temperaturbereich der Pyrolyse und den Ausschluss chemischer Reaktionen der Füller.

Im Unterschied dazu können durch den Einsatz von aktiven Füllern die Schwindung und die Porosität sogar kompensiert werden. Am häufigsten werden metallische oder intermetallische Pulver eingesetzt, z. B. Al, B, C, Cr, Mo, Nb, Si, Ti, V, Zr,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ . Da die erhaltenen Keramiken aus polymerabgeleiteter Matrix und den Reaktionsprodukten der Füller bestehen, können durch die Variation der Füllstoffe, der Reaktionsatmosphäre, des Füllstoffgehalts und des Precursorgehalts ihre Zusammensetzungen in sehr weiten Grenzen gesteuert werden [5]. Außerdem werden die Füller für das gezielte Einstellen gewünschter Eigenschaften wie die mechanische Festigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit oder magnetische Eigenschaften genutzt [138;139].

Die Möglichkeit der endkonturnahen Fertigung wurde für beide, inerte und aktive Füllstoffe, nachgewiesen. Jedoch wird bei aktiven Füllern ein niedriger Füllstoffanteil benötigt, um Nullschwindung zu erreichen [140].

### 2.3.3. Mögliche Anwendungen

Zurzeit gibt es verschiedene Vorschläge für Anwendungen polymerabgeleiteter Keramiken, bei denen wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Keramiken

genutzt werden. Diese Vorteile umfassen die Verwendung kostengünstiger Fertigungsverfahren, die sonst nur bei der Polymerverarbeitung eingesetzt werden, z. B. das Warmpressen, den Spritzguss, die Schäumung, das Tauchbeschichten, Spin- und Spraytechnologien, niedrige Umwandlungstemperaturen sowie die Steuerung der Mikrostruktur und somit der Eigenschaften durch die Zusammensetzung und die Parameter der thermischen Behandlung [113].

Die große Auswahl an präkeramischen Polymeren und der vergleichsweise geringe technologische Aufwand machen die keramischen Vorstufen für die Herstellung von Beschichtungen attraktiv. Polymerabgeleitete amorphe oder kristalline keramische Beschichtungen können auf Kohlenstoffsubstraten, porösen nichtoxidischen Keramiken, feuerfesten Metallen für den Schutz gegen Korrosion, Oxidierung und Verschleiß aufgetragen werden. Infolge ihrer ausgezeichneten Eigenschaften bei höheren Temperaturen wie hohe thermische Stabilität und Belastbarkeit, hoher Oxidations- und Thermoschockwiderstand und ausgezeichnete Kriechbeständigkeit eignen sich die polymerabgeleiteten Keramiken als Wärmedämm- und Barrierschichten [141;142]. Aufgrund der hohen Anzahl an Publikationen zu Beschichtungen mit präkeramischen Polymeren sollen hier nur einige Beispiele wiedergegeben werden.

Abhängig von Schichtdicke und Substratgeometrie können unterschiedliche Methoden angewandt werden: Dünne Schichten auf planaren Substraten sind mit Spin-Coating gut umsetzbar. Das Tauchbeschichtungsverfahren erlaubt durch die Einstellung der Schlickerviskosität und der Ziehgeschwindigkeit die Herstellung dickerer Schichten. Außerdem können über die Tauchbeschichtung Substrate mit komplexen Formen zuverlässig beschichtet werden [143;144]. Im PDC-System SiOC haben solche Schichten ihre Eignung als Schutzschicht gegen Stahloxidation bewiesen. Die Schichtdicke lässt sich auch durch die Zugabe der Füllstoffen steuern, z. B. werden bei ungefüllten Polymeren Schichten von 1,2  $\mu\text{m}$  Dicke erhalten [142], während die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  die Herstellung von 100  $\mu\text{m}$  dicken Schichten ermöglicht [141]. Dabei wurde eine Zwischenschicht aus einem ungefüllten Polymer vor dem Auftragen einer partikelbeladenen Schicht appliziert, um die Haftung zwischen Schutzschicht und Substratoberfläche zu verbessern [141;145]. Die Kombination der beiden Schichten ergab eine dichte rissfreie schützende Oxidationsschicht.

In den letzten Jahren stieg die Bedeutung poröser und zellulärer Werkstoffe. Präkeramische Polymere eignen sich hervorragend für die Herstellung von keramischen Schäumen [146] oder von Membranen [147]. Die Vielfalt verfügbarer Methoden wie direktes Aufschäumen, Replika-Verfahren oder Verfahren mit Opferwerkstoffen erlaubt es, zelluläre Strukturen mit Porengrößen im Bereich von Nanometern bis einigen Millimetern herzustellen [146]. Werkstoffe mit hierarchischer Porosität (im Mikro-, Meso- und Makroporenbereich) sowie Membranen mit hoher Durchlässigkeit können sogar während einer Reaktion hergestellt werden [148]. Auch in diesem Fall können mit Hilfe ausgewählter Füllstoffe und geeigneten Pyrolyse-

parameter z. B. die spezifische Oberfläche und die elektrische Leitfähigkeit gesteuert werden. Präkeramische Polymere sind dabei gut geeignet, z. B. den Thermoschockwiderstand von Schäumen zu erhöhen [149]. Die bislang vorgeschlagenen Anwendungen für polymerabgeleitete Keramikschaume sind Gastrennung, Verstärkung von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen, Filtration, Wärmerückgewinnung in Wärmetauschern und die Nutzung als Komponenten in Festoxid-Brennstoffzellen [150–152].

Die rheologischen Eigenschaften der präkeramischen Polymere können in weiten Bereichen modifiziert werden. Das erlaubt, sie für solche Prozesse wie das Folien gießen und zur Herstellung von Laminatstrukturen zu verwenden. Die Polymerbestandteile wirken bei niedrigen Temperaturen als Binder und Plastifizierer, wodurch die Zugabe weiterer Bindemittel nicht notwendig ist. Die Wahl der aktiven Füllstoffe führt zur Entstehung neuer keramischer Phasen während des Sintervorgangs, woraus ein weiterer Vorteil, nämlich die Reduzierung der Porosität, resultiert [153;154].

### 3. Experimentelle Durchführung

#### 3.1. Herstellung der Probenkörper

##### 3.1.1. Synthese des $\beta$ -Eukryptits

Gemäß Zielstellung dieser Arbeit sollen Probenkörper mit Füllstoffen, die eine negative Wärmedehnung besitzen, hergestellt und umfassend charakterisiert werden. Da solche Füllstoffe kommerziell nicht bezogen werden konnten, wurden diese mittels unterschiedlicher Syntheseverfahren hergestellt und charakterisiert. In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung von  $\beta$ -Eukryptit und von Zirkoniumwolframat je nach einer Festkörper- und einer Sol-Gel-Synthesemethode beschrieben.

##### *Festkörpersynthese (FKS) von $\beta$ -Eukryptit nach [155]*

Die Ausgangsstoffe Lithiumcarbonat, Aluminiumhydroxid und Siliciumdioxid (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland, Tabelle 3.1) wurden im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:2 unter Zugabe von Iso-Propanol gemischt und im Anschluss für 3 h in einer Planetenkugelmühle unter Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln mit einer Drehzahl von  $250 \text{ min}^{-1}$  homogenisiert. Danach wurden die gemischten Edukte für 48 h an Luft bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels getrocknet. Die abschließende Wärmebehandlung ist zusammenfassend für die Festkörpersynthese und für die Sol-Gel-Synthese unten beschrieben.

Tabelle 3.1 Ausgangsstoffe für die Festkörpersynthese des  $\beta$ -Eukryptits

Bezeichnung	Hersteller	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Lithiumcarbonat	Merck KGaA, Deutschland	2,1
Aluminiumhydroxid	Merck KGaA, Deutschland	2,42
Kolloidales Siliciumdioxid	Merck KGaA, Deutschland	(Schüttdichte) 0,2 – 1,43

##### *Sol-Gel-Synthese von $\beta$ -Eukryptit (SGS) nach [155]*

Die zu Beginn benötigte Lithiumformiat-Lösung (10 Mol.-%) wurde durch Lösen von Lithiumcarbonate in Ameisensäure und Verdünnen des erhaltenen Formiats mit destilliertem Wasser hergestellt, (Gl. 3.1):



Aluminiumhydroxid wurde nach Gleichung 3.2 erhalten. Dafür wurde zu einer 0,044 mol wässrigen Aluminiumnitrat-Nonahydrat-Lösung 0,13 mol Ammoniaklösung hinzugegeben:



Für die genaue Ermittlung des Anteils an Aluminiumhydroxid wurde das getrocknete Xerogel gravimetrisch untersucht. Dafür wurde eine kleine Menge desselben in einem Muffelofen auf 1200 °C aufgeheizt und über 30 min gehalten. Das Aluminiumhydroxid entwässert dabei vollständig zu Aluminiumoxid, siehe (Gl. 3.3):



Der Anteil an Aluminiumhydroxid in den eingesetzten kleinen Probenmengen des Xerogels wurde über Auswaage des Aluminiumoxides und das stöchiometrische Verhältnis beider Verbindungen berechnet (Massenverhältnis:  $2 \text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,53\text{g}/1\text{g}$ ).

Die 10%-ige Aluminiumformiat-Lösung wurde durch Lösen von 0,044 mol Aluminiumhydroxid in 0,13 mol Ameisensäure und anschließendem Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt, (Gl. 3.4):



Anschließend wurden jeweils 0,044 mol Metall-Formiat-Lösung in einem Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt, mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt und 0,044 mol Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugegeben. Die zuerst inhomogene Mischung wurde nach 30 min Rührzeit zur homogenen Lösung. Als letzter Schritt wurde die Lösung über mehrere Stunden bei 80 °C langsam gerührt, wobei die Gelbildung stattfand. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2 Ausgangsstoffe für Sol-Gel-Synthese des  $\beta$ -Eukryptits

Bezeichnung	Hersteller	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
<b>Lithiumcarbonat</b>	Merck KGaA, Deutschland	2,1
<b>Aluminiumnitrat-Nonahydrat</b>	Sigma-Aldrich, USA	1,25
<b>Ammoniaklösung (25 %)</b>	Sigma-Aldrich, USA	0,91
<b>Ameisensäure (98 – 100 %)</b>	Merck KGaA, Deutschland	1,22
<b>Tetraethylorthosilicat (TEOS)</b>	Merck KGaA, Deutschland	0,94

### ***Wärmebehandlung***

Die Wärmebehandlung der aus beiden Syntheserouten erhaltenen Pulver wurde in zwei Schritten durchgeführt. Während des ersten Schrittes wurden die Reste der Lösungsmittel entfernt. Die Pulver wurden dazu mit  $3 \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf 700 °C erhitzt und über 4 h gehalten.

Nach diesem ersten Trockenschritt wurden die Pulver gepresst, um Messungen des WAK mittels Dilatometrie zu ermöglichen. Vor dem Pressen wurden die Pulver durch

Siebe mit einer Maschenweite von 200  $\mu\text{m}$  gesiebt. Die Formgebung zu Tabletten mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 2 mm erfolgte mittels einer Presse (Model PW 30, Fa. Weber, Deutschland) mit einem Pressdruck von 200 MPa und einer Haltedauer von 30 s.

Die Kalzination - der zweite Schritt der thermischen Nachbehandlung - erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen, um den Einfluss der Kalzinationstemperatur auf die Phasenausbildung charakterisieren zu können. Die losen Pulver und die gepressten Proben wurden in einem Korundtiegel mit  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1300 °C aufgeheizt und über 4 h bei Maximumtemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit dem Ofen.

### 3.1.2. Synthese des Zirkoniumwolframats

#### *Festkörpersynthese von Zirkoniumwolframats (FKS) nach [156]*

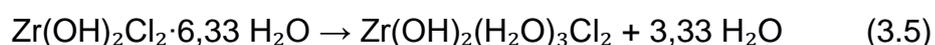
Gemäß  $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ -Phasendiagramm wird für die Bildung von  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  das stöchiometrische Verhältnis beider Komponenten von 1:2 ( $\text{ZrO}_2\text{:WO}_3$ ) benötigt [68]. Die Ausgangsoxide (Tabelle 3.3) wurden entsprechend diesem Verhältnis eingewogen und das Gemisch wurde in einer Planetenkugelmühle unter Zugabe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mahlkugeln über 10 h bei  $300 \text{ min}^{-1}$  homogenisiert. Diese Vorbehandlung sorgt für die Reduzierung der Partikelgrößen und somit für kleinere Diffusionswege bei der anschließenden Synthese.

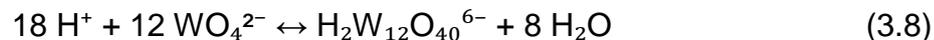
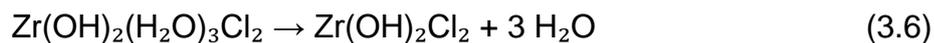
Tabelle 3.3 Ausgangswerkstoffe für die Festkörpersynthese des Zirkoniumwolframates

Bezeichnung	Hersteller	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Zirkoniumoxid	Sigma-Aldrich, USA	5,89
Wolframoxid	Sigma-Aldrich, USA	7,16

#### *Sol-Gel-Synthese von Zirkoniumwolframats (SGS) nach [156]*

Die Sol-Gel Synthese begann mit der Vorbereitung der Metallionen-Quellen. Die benötigten Chemikalien sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die Metallsalze  $\text{ZrOCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Zirkoniumoxychlorid) und  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Ammoniummetawolframats) wurden in destilliertem Wasser gelöst und anschließend bis zur Bildung zweier homogener Precursorlösungen mit Magnetrührern gerührt. Die Hydrolysereaktionen des Zirkoniumoxychlorids in Wasser sind in Gleichungen (Gl. 3.5) bis (Gl. 3.7) dargestellt. Gleichung (Gl. 3.8) verdeutlicht die Gleichgewichtsreaktion des Ammoniummetawolframats in Wasser, (Gl. 3.8):





Vor dem Zusammenmischen beider Metallsalzlösungen wurde Zitronensäure zur zirkoniumhaltigen Lösung gegeben. Zitronensäure (Molverhältnis Zr : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 1:5) wirkt als Komplexbildner für die Metallionen, sodass die Bildung einer homogenen und stabilen Vorläuferlösung gewährleistet werden konnte. Der Aufbau der Säure trägt zur Bildung des dreidimensionalen Netzwerks mit -OH und -COOH-Gruppen bei. Dieses Netzwerk sorgt später für die Aufrechterhaltung eines fließfähigen Sol-Gel-artigen Zustandes, was für die Homogenität und Weiterverarbeitbarkeit wichtig ist.

Im Anschluss wurden beide Lösungen unter Rühren vereint; es bildete sich ein Lyosol, in dem die Edukte homogen verteilt vorlagen. Danach wurde mit einer schrittweisen Zugabe der Ammoniaklösung ein pH-Wert zwischen 6 und 7 eingestellt. Das Lyosol wurde über 24 h im Trockenschrank bei 80 °C ausgelagert, wobei Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zur Bildung eines hochviskosen Gel-Netzwerkes (Lyogel) führten.

Im letzten Syntheseschritt wurde das Lyogel bei 800 °C über 12 h im Muffelofen behandelt. Dabei wurden alle organischen Bestandteile entfernt und das Gel in ein pulverartiges Oxidgemisch (ZrO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub>) umgewandelt.

Tabelle 3.4 Ausgangsstoffe für die Sol-Gel-Synthese des Zirkoniumwolframats

Bezeichnung	Hersteller	Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )
Zirkon(IV)-oxychlorid Oktahydrat	Sigma-Aldrich, USA	1,91
Ammoniummetawolframats	Sigma-Aldrich, USA	2,3
Zitronensäure (99 %)	Brauns-Heitmann, Deutschland	1,66
Ammoniaklösung (25 %)	Sigma-Aldrich, USA	0,91

### ***Mechanische und thermische Nachbehandlung***

Um Proben für Messungen des WAK herzustellen, wurden beide erhaltenen Pulvergemische mit 150 MPa bzw. 200 MPa für 30 s gepresst. Die so erhaltenen Tabletten hatten einen Durchmesser von 30 mm und eine Höhe von 3 mm.

Die gepressten und die pulverförmigen Proben wurden nach dem gleichen Schema wärmebehandelt. Zuerst erfolgte die Erhitzung mit 3 K·min<sup>-1</sup> auf 1180 °C, was dem Stabilitätsbereich des Zirkoniumwolframates entspricht und seine Bildung aus den

Edukten sichert. Nach einer Haltedauer von 2 h bzw. 4 h wurden die Platintiegel mit den Proben in flüssigen Stickstoff getaucht, um die Zersetzung in das korrespondierende Oxidgemisch zwischen 777 °C und 1110 °C zu verhindern.

### 3.2. Herstellung der Verbundwerkstoffe

#### 3.2.1. Vorbereitung der Ausgangspulver

Als Matrixvorstufe wurde in dieser Arbeit ein präkeramisches Polymer vom Typ Methylpolysiloxan eingesetzt, das unter dem kommerziellen Namen Silres MK (Wacker, Burghausen, Deutschland) bezogen wurde. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3.5 aufgelistet. Es ist ein lösemittelfreies, festes Silikonharz niedriger mittlerer Molmasse, das in Pulverform vorliegt. Dieses Polymer benötigt ohne Katalysator eine Vernetzungstemperatur von etwa 200 °C, dementsprechend wurde der folgende Herstellungsprozess gewählt.

Tabelle 3.5 Daten über den Matrixwerkstoff

Bezeichnung	Hersteller	Chemische Zusammensetzung (Ma.-%)	Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )
Silres MK	Wacker Chemie, Deutschland	30,8 Si; 52,7 O; 13,2 C; 3,3 H	1,15

Es wurden folgende Pulvergemische für die Herstellung der Verbundwerkstoffe vorbereitet:

1.  $\beta$ -Eukryptit (LAS-System) gesiebt durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 200  $\mu\text{m}$  und Silres MK,
2.  $\beta$ -Eukryptit (LAS-System) gesiebt durch Sieb mit einer Maschenweite von 40  $\mu\text{m}$  und Silres MK,
3. Zirkoniumwolframat (ZWO-System) gesiebt durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 200  $\mu\text{m}$  und Silres MK.

Es wurden je drei Ansätze mit 40, 50 und 60 Vol.-% NTE-Füllstoffen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Ausgangspulver in Massen- und Volumenanteilen sind in Anhang I.A aufgelistet.

Die Mischung der Ausgangskomponenten bei den Pulvergemischen 1 und 3 erfolgte in einem Überkopfmischer mit Hilfe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln als Mischhilfsmittel über 2 h. Die Homogenisierung der Pulver mit einer maximalen Partikelgröße von 40  $\mu\text{m}$  (Mischung 2) wurde in einer Planetenkugelmühle über 2 h bei  $150 \text{ min}^{-1}$  ebenfalls unter Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln durchgeführt.

### 3.2.2. Formgebung

Die Neigung zur Porenbildung während der Vernetzung des Polymers MK erschwerte die Weiterverarbeitung der erhaltenen Werkstoffe. Durch die Abspaltung von Wasser bei der Kondensationsvernetzung bildeten sich Blasen im Formkörper, die die Dichte und die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussten. Um dichte Körper zu erhalten, muss MK unter Druck vernetzt werden. Dazu wurden die Polymer-Füllstoff-Gemische in einer Laborpresse mit einem integrierten Heizelement (P/O Weber, Remshalden, Deutschland) zu Tabletten mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 2,5 mm – 3 mm verpresst. Der Zeit-Temperatur-Verlauf ist in

Abbildung 3.1 dargestellt. Zu Beginn des Aufheizprozesses wurde ein Druck von 5 MPa aufgebracht. Bei Erreichen der Zieltemperatur von 200 °C wurde der Pressdruck auf 35 MPa für das LAS-System und auf 10 MPa für das ZWO-System erhöht und über weitere 60 min gehalten. Der anfangs niedrige Pressdruck resultiert aus Erfahrungswerten. Ohne diese Anpassung vernetzten die Ausgangswerkstoffe nicht miteinander und das geschmolzene präkeramische Polymer lief aus der Form heraus.

Im Anschluss wurden die Proben aus der Presse herausgenommen und in der Pressform abgekühlt.

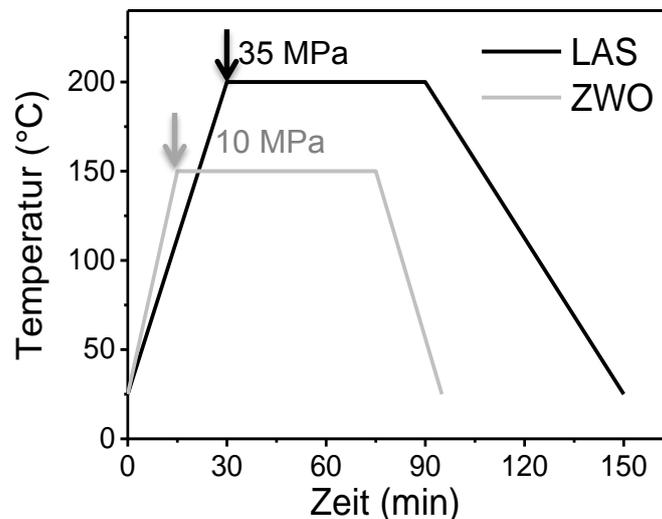


Abbildung 3.1 Zeit-Temperatur-Verlauf beim Warmpressen der Verbundwerkstoffe

### 3.2.3. Pyrolyse

Die vernetzten Tabletten wurden zu Biegestäbchen oder zu Proben mit der für die Dilatometrie benötigten Größe geschnitten und anschließend pyrolysiert. Die Pyrolyse erfolgte in einem Hochtemperatur-Rohröfen (Carbolite Gero, Neuhausen, Deutschland) in Argon und in Stickstoff. Die Proben wurden mit  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgeheizt

und mit  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  abgekühlt. Die Pyrolysetemperatur variierte zwischen  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Haltedauer von 1 h.

### 3.3. Herstellung von Dickschichten

Alle Schlicker für die Herstellung der Dickschichten wurden mit 50 Vol.-% des Füllstoffes hergestellt. Als Füllstoff wurde entweder reines  $\beta$ -Eukryptit (LAS-Tape) oder  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (ZWO-Tape) verwendet oder der gewünschte Volumenanteil der Füllstoffphase wurde durch Kombination von  $\beta$ -Eukryptit und Siliciumkarbid (Euk+SiC) eingestellt.

Als zusätzlicher Füllstoff kam SiC-Pulver (SiC-SM07 ESK-SIC GmbH, Kempen, Deutschland) mit einem  $d_{50}$ -Wert der Partikelgrößen zwischen  $1,3 \mu\text{m}$  und  $1,7 \mu\text{m}$  zur Anwendung. Die Einführung des zweiten Füllstoffes diente dazu, die Eigenspannungen im Verbundwerkstoff zu reduzieren und dadurch seine mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Während der summarische Füllstoff-Volumenanteil auf 50 % festgesetzt wurde, wurden die relativen Anteile der unterschiedlichen Füllstoffe variiert. Neben Dickschichten mit reinem  $\beta$ -Eukryptit bzw. reinem SiC als Füller wurden Zusammensetzungen mit  $\text{LiAlSiO}_4$  : SiC-Volumenverhältnissen von 1:2, 1:1, 2:1 hergestellt und untersucht. Als Vernetzungskatalysatoren wurden Ölsäure (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) für den Temperaturbereich  $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und Aluminiumacetylacetonat ( $\text{Al}(\text{acac})_3$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$ , Merck, Deutschland) für den Temperaturbereich  $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet.

Zunächst wurde das Polymer in Isopropanol gelöst. Nach der vollständigen Lösung erfolgt die Füller- und Katalysatorzugabe. Anschließend wurde der Schlicker über 18 h homogenisiert. Die Schlicker wurden in einem Glasgefäß unter permanentem Rühren mithilfe eines Magnetrührers hergestellt. Der Rührprozess wurde bis zum Schlickerauftrag fortgeführt, um Sedimentationseffekte auszuschließen. Die Schlicker des Systems Euk+SiC wurden zusätzlich über 15 min bei  $2000 \text{ min}^{-1}$  in einem Planetenzentrifugalmischer vom Typ ThinkyMixer (ARE-250, Thinky Corporation, Tokyo, Japan) behandelt.

Im Anschluss an die Schlickerherstellung erfolgte der Schlickerauftrag mittels Handraketel auf eine bis  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  hitzebeständige Trägerfolie, die auf einer Glasplatte fixiert wurde. Die anschließende Trocknung erfolgte zunächst bei Raumtemperatur über 144 h. Nach dem Schneiden auf die gewünschte Größe wurden zusätzliche Vernetzungsschritte im Trockenschrank bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  bei den einstoff-gefüllten Systemen und zusätzlich bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bei den hybrid-gefüllten Systemen (Euk+SiC) durchgeführt. Die Pyrolyse wurde in Argon im Temperaturbereich von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Haltedauer bei Maximumtemperatur von 1 h durchgeführt. Das allgemeine Prozessschema der Dickschichtherstellung ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

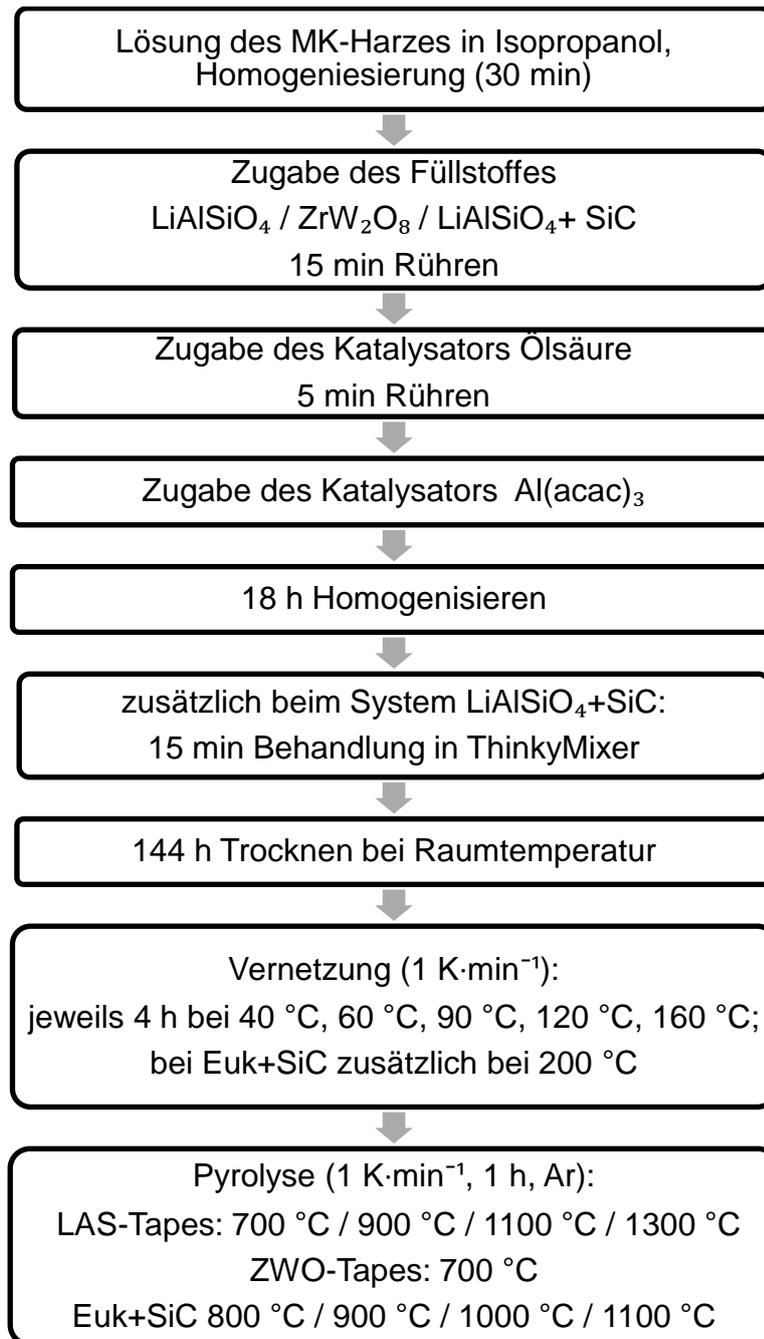


Abbildung 3.2 Prozessschema der Dickschichtherstellung

### 3.4. Herstellung von PDC Schichten

Für Beschichtungen mit den hergestellten Schlickern wurden drei verschiedene Substrate mit unterschiedlicher thermischer Ausdehnung gewählt, da der große Unterschied zwischen den WAK der Substrate und der Schichten sich als Hindernis für die Haftung herausstellte. Die ausgewählten Substrate sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

Tabelle 3.6 Substrate für die Beschichtungen

Substrat	Hersteller	WAK ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
Stahl 1.4301	Thyssen-Krupp, Deutschland	18
Glasplatte ( $\text{SiO}_2$ )	Ted Pella, USA	0,55
Aluminiumoxid	Kerafol, Deutschland	7

Zur Herstellung der Beschichtungsschlicker wurde Silres MK in Isopropanol mit einem Massenverhältnis Polymer:Lösungsmittel von 1:1 gelöst und solange mit einem Magnetrührer gerührt, bis die Lösung homogen erschien. Danach wurde die gewünschte Menge des Füllstoffes zugegeben.  $\text{Al}(\text{acac})_3$  wurde als Katalysator zugegeben und die Lösung wurde über weitere 2 h gemischt, bis die notwendige Viskosität durch Verdampfen des Lösungsmittels und eine augenscheinlich homogene Verteilung der Partikeln erreicht wurde.

Bei der Herstellung des Schlickers mit Zirkoniumwolframat konnte aufgrund der hohen Dichte des Füllstoffes die Sedimentation ohne ein zusätzliches Hilfsmittel nicht verhindert werden. Deswegen wurden der Lösung 0,3 Ma.-% eines kolloidalen Siliciumdioxids zugegeben. In diesem Fall wurden nach der vollständigen Homogenisierung innerhalb einer Dauer von zwei Stunden während des Beschichtungsprozesses keine Sedimentationsprozesse beobachtet.

Die hohe Wärmedehnung von Stahl erlaubte es nicht, die Beschichtungen direkt auf dem Substrat aufzutragen. In Vorversuchen zur Ermittlung der Pyrolyseparameter wurden keine intakten Schichten erhalten. Deshalb wurde zwischen dem Stahlsubstrat und der  $\beta$ -Eukryptit-haltigen Schicht eine keramische Zwischenschicht aufgebracht. Dazu wurde Aluminiumoxid (Almatis, Ludwigshafen, Deutschland) als Füllstoff verwendet. Der Füllstoffgehalt betrug 50 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; der Herstellungsprozess bei diesem Schlicker war zum oben beschriebenen Herstellungsprozess der Beschichtungssysteme identisch.

Die Oberfläche der Keramik- und Stahlplatten wurden vor der Tauchbeschichtung mit SiC-Schleifpapier mit einer Körnung von 30  $\mu\text{m}$  aufgeraut und mit Aceton entfettet. Der Tauchbeschichtungsprozess erfolgte manuell. Die Eintauchzeiten vor dem Herausziehen der Proben aus dem Beschichtungssystem betragen für alle Proben 10 s; die Ziehgeschwindigkeit lag bei 1  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Proben über 24 h bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend über 2 h bei 110 °C in Umluftofen vernetzt. Die abschließende Wärmebehandlung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gefüllten Beschichtungen, die als Anpassungsschicht dienten, erfolgte an Luft im Kammerofen bei 800 °C über 1 h.

Nachdem die Beschichtungen pyrolysiert wurden, konnte eine NTE-füllerhaltige Schicht aufgebracht werden. Dabei blieben die Beschichtungsbedingungen und die

Ausführung des Trocknungsprozesses unverändert. Die Pyrolyse wurde in einem Hochtemperatur-Rohröfen in Argon bei 800 °C über 1 h durchgeführt.

### 3.5. Charakterisierungsmethoden

#### 3.5.1. Rheologie

Voraussetzung für die Ausbildung homogener Schichten bei Beschichtungsprozessen oder bei der Herstellung von Dickschichten ist die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungssysteme. Diese erlauben es, u. a. Sedimentationseffekte zu beurteilen bzw. zu minimieren. Zur Messung der Fließeigenschaften der Beschichtungssysteme wurde ein Rheometer mit Platte-Platte-Messanordnung verwendet. Die Probe wird bei diesem System zwischen zwei Platten mit dem Abstand  $h$  geschert. Die untere Platte bleibt unbeweglich, während die obere Platte durch die angelegte Kraft  $F$  bewegt wird. Das Drehmoment, das zur Aufrechterhaltung der Geschwindigkeit benötigt wird, wird gemessen und zur Ermittlung der Schubspannung und Viskosität eingesetzt.

Aus der auf die bewegliche Platte wirkende Kraft  $F$  und der Scherfläche  $A$  kann die Schubspannung  $\tau$  definiert werden (Gl. 3.9):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.9).$$

Durch diese Spannung entsteht in der gescherten Flüssigkeit ein Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Schichtenströmung. Aus der Geschwindigkeitsdifferenz  $dv$  und der differentiellen Dicke einer einzelnen Strömungsschicht  $dh$  wird ein Quotient definiert, der als Schergeschwindigkeit oder Scherrate  $\dot{\gamma}$  bezeichnet wird (Gl. 3.10):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad (3.10).$$

Der Widerstand, den eine gescherte Flüssigkeit der Bewegung der Platte entgegensetzt, ist der angelegten Scherrate proportional. Dieser Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate ist bei den meisten Flüssigkeiten linear und wird vom Newtonschen Viskositätsgesetz beschrieben (Gl. 3.11):

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.11).$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  ergibt die Viskosität des zu untersuchenden Systems [157;158].

Die Viskosität der in dieser Arbeit verwandten Schlicker und Beschichtungssysteme wurde mit einem Rotationsviskosimeter mit Normzylinder des Typs Physica MCR 301 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) untersucht. Die Messungen wurden einheitlich mit einer Steigerung der Drehzahl von 0,01 s<sup>-1</sup> bis 1000 s<sup>-1</sup> durchgeführt.

### 3.5.2. Thermische Analyse

#### *Simultane thermische Analyse (STA)*

Die Analysenapparatur, die in dieser Arbeit verwendet wurde, erlaubte die gleichzeitige Erfassung der Masseänderungen (Thermogravimetrie, TG) und der entstandenen oder benötigten Reaktionswärme verschiedener Teilprozesse, die über die Differenz der Wärmeänderung zwischen der zu untersuchenden Probe und einem Referenzmaterial (Differenz-Thermoanalyse, DTA) als Funktion der Temperatur oder der Zeit erfasst wurden [159]. Die Thermoanalyse spielt eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung der präkeramischen Polymere; sie ermöglicht die Beurteilung von vernetzungs- und pyrolysebegleitenden Masseverlusten und von den zugehörigen chemischen oder sorptiven Reaktionen. Die Kombination von TG und DTA erlaubt somit, Informationen über thermische Umwandlungsprozesse der Polymer-Keramik-Umwandlungen temperaturabhängig zu erfassen und häufig in Kombination mit weiteren analytischen Verfahren wie der Infrarotspektroskopie oder der Festkörper-NMR-Spektroskopie mechanistische Vorstellungen dieser Teilprozesse zu entwickeln [159].

TG-/DTA-Messungen wurden in einer Simultan-Thermoanalysenapparatur vom Typ STA 449 C (Fa. Netzsch, Selb) durchgeführt, um das Pyrolyseverhalten gefüllter Polymere zu untersuchen. Die Messungen erfolgten unter Argon und unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und mit einer Gasdurchflussmenge von  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  bis zu einer Temperatur von  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als DTA-Referenzwerkstoff wurde Aluminiumoxid verwendet.

#### *Dilatometrie*

Die Dilatometriemethode zeichnet sich als die am häufigsten angewandte Methode zur Erfassung der thermischen Längenänderung bei ein- und mehrphasigen Probekörpern aus. Dazu werden stabförmige Proben mit rundem oder rechteckigem Querschnitt eingesetzt. Es stehen zwei Messprinzipien zur Verfügung: Bei den optischen Dilatometern wird die Längenänderung mit einem Lichtstrahl berührungslos gemessen; bei den mechanisch erfassenden Dilatometern erfasst ein induktiver Wegaufnehmer die temperaturabhängig auftretenden Längenänderungen [159]. Um die Position der Probe festzulegen, wird auf die Kopffläche der Probe eine Kraft angelegt, ohne mechanische Veränderungen an der Probe zu verursachen. Die Temperatur innerhalb des Probenraums wird mittels eines Thermoelements in der Nähe der Probe gemessen.

Die Eigendehnung des aus Probenhalter und Schubstange bestehenden Messsystems wird anhand von Kalibriermessungen ausgeglichen, wobei das gewünschte Temperaturprogramm mit einem Kalibrierstandard aus demselben Werkstoff ausgeführt wird. Für Keramiken mit negativem WAK wird zwar ein Messsystem aus Quarzglas empfohlen, da dessen Eigendehnung im Vergleich zu anderen Standards sehr niedrig ist ( $\text{WAK Quarzglas} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6]). Die Proben in dieser Arbeit wurden jedoch mit einem Aluminiumoxid-Messsystem gemessen, da

während der Messungen mit der Quarzglasschubstange Wechselwirkungen des Probenmaterials mit dem Messsystem beobachtet wurden.

Die warmgepressten Tabletten und vernetzten Dickschichten wurden zu Probekörpern mit Abmessungen von 25 mm x 5 mm x 2,5 mm konfektioniert und nach den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Parametern pyrolysiert. Anschließend wurden die an den Probenhalter und die Endplatte kontaktierenden Oberflächen mit SiC-Schleifpapier bis zur Planparallelität nachbearbeitet.

Die dilatometrischen Untersuchungen wurden mittels eines horizontalen Schubstangendilatometers, Model DIL 402 C (Netzsch, Selb, Deutschland) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1300 °C für die Charakterisierung des Syntheseverlaufs unpyrolysierter Proben und bis 800 °C bzw. 1000 °C bei bereits pyrolysierten Proben mit einer Aufheizrate von 5 K·min<sup>-1</sup> in Argon durchgeführt. Die Auswertung und die Berechnung des WAK erfolgten mit der Software Proteus (Netzsch, Selb, Deutschland).

### 3.5.3. Massenspektrometrie (MS)

Das Grundprinzip dieses Verfahrens besteht darin, dass aus einer anorganischen oder organischen Probe ein Ionenstrahl erzeugt wird. Die entstandenen Ionen werden nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt und die berechneten relativen Anteile der Ionen bestimmter Massen werden entsprechenden  $m/z$ -Werten zugeschrieben. Die Ergebnisse werden graphisch in einem Massenspektrum dargestellt, in dem die Signalintensität auf der Ordinate gegen  $m/z$  auf der Abszisse aufgetragen werden. Die höchste Intensität in einem Massenspektrum wird auf 100 % relative Intensität normiert und der entsprechende Peak wird als Basis-Peak bezeichnet. In der Massenspektrometrie ist es üblich, die aufgenommenen Peakprofile in Form von Strichspektren (Histogrammen) darzustellen. Rauschen unterhalb einer benutzerdefinierten Schwelle wird subtrahiert und die Position des Peaks wird aus seinem Schwerpunkt heraus festgestellt [160–162]. Der gemessene Massenwert enthält Information über die Elementzusammensetzung des gemessenen Ions. Zugehörige Softwarepakete zur Auswertung erlauben es, mögliche Elementenkombinationen iterativ zusammenzustellen.

Die minimale Energiezufuhr für den Erhalt eines positiven Ions aus einem neutralen Atom oder Molekül ist gleich der Energie, die zur Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital benötigt wird. Es gibt viele geeignete Verfahren wie Photo- und Laserionisation, Feldionisation, chemische Ionisation usw. In der Praxis werden am häufigsten Geräte mit Elektronenionisation (EI, auch Elektronenstoßionisation) eingesetzt. Bei dieser Methode wird ein Elektronenstrahl von einer Glühkathode zu einer Anode senkrecht zum Molekülstrom der Probe beschleunigt. Die zur Abspaltung eines Elektrons notwendige Energie wird bei der Wechselwirkung

zwischen Elektronen und Molekülen von der Probe aufgenommen, wobei ein positives Ion gebildet wird. Daneben sind auch folgende Reaktionen möglich: Abspaltung von zwei oder mehr Elektronen, Bildung eines negativen Ions, Bildung eines Ionenpaares und Bildung von positiven oder negativen Fragmentationen durch Dissoziation [161].

Als Vorbereitung für die EI muss das Molekül in eine hochverdünnte Gasphase überführt werden, d. h. bimolekulare Wechselwirkungen während der Lebensdauer dieser geladenen Teilchen müssen durch hinreichend lange mittlere freie Weglängen ausgeschlossen werden. Deswegen ist für diese Messungen ein Druck im Bereich von  $10^{-4}$  Pa und kleiner erforderlich.

Häufig wird bei MS-Messungen zwischen Glühkatode und Anode eine Potentialdifferenz von 70 V angelegt, d. h. die Elektronen erhalten eine kinetische Energie von 70 eV. Dieser Wert erlaubt die Aufnahme von sehr gut reproduzierbaren Spektren und die Schwankungen der Elektronenenergien beeinflussen die Ionen- ausbeute nur geringfügig.

In dieser Arbeit wurden EI-Spektren mittels des Sektorfeld-Massenspektrometers MAT 95 der Firma Finnigan (Bremen, Deutschland) aufgenommen. Es wurde eine kinetische Energie von 70 eV eingebracht und mit einem Unterdruck von  $10^{-8}$  Pa gearbeitet. Das Temperaturprogramm bestand aus drei Schritten: Über 30 s lang wurde bei 20 °C gehalten, innerhalb der folgenden 60 s wurde die Probe auf 200 °C erhitzt und über weitere 120 s bei dieser Temperatur gehalten. Es wurden reines Silikonharz Silres MK ohne vorangehende Wärmebehandlung, das bei 200 °C vernetzte Silres MK und die vernetzten und gemahlten Verbundwerkstoffe LAS40, LAS50 und LAS60 untersucht. Alle zu messenden Pulver wurden vor der Messung in einem Achatmörser zerkleinert. Zur Erleichterung des Vergleiches wurden die Spektren während der Messung bei annähernd gleichen Temperaturen erfasst: 0,74 min (~60 °C); 1,24 min (~ 150 °C) und 1,5 min (~ 200 °C).

#### **3.5.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Untersuchungen von Beugungsprozessen von Röntgenstrahlung an kristallinen oder teilkristallinen Probekörpern zählen zu den am häufigsten eingesetzten Standard-Charakterisierungsmethoden des Strukturaufbaus und der Phasenzusammensetzung von Werkstoffen. Dabei können qualitative und quantitative Phasenanalysen, die Ermittlung von Texturen und Korngrößen, die Art, Anzahl und Verteilung von Strukturdefekten und die Beurteilung von mechanischen Spannungen erfasst werden [163].

Die analytische Auswertung der Röntgendiffraktometrie beruht auf der Bragg'schen Gleichung (Gl. 3.12), die die Bedingung für die Interferenz zweier Wellen bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Gitteratomen beschreibt. Die Phasendifferenz

dieser unter einem Winkel  $\theta$  einfallenden Teilwellen, die an den benachbarten und parallelen Netzebenen mit dem Abstand  $d$  reflektiert werden, ist ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung [163]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.12).$$

Während der Messung werden die Intensitäten der gebeugten Strahlung in einem vorher festgelegten Winkelbereich aufgenommen. Abgesehen von gerätebedingten Einflüssen wird das Intensitätsprofil der Anordnung der Atome im Kristall bestimmt. Durch die Berechnung der Netzebenenabstände nach der Braggschen Gleichung und die Zuordnung der beobachteten Röntgeninterferenzen zu bestimmten Ebenen im Kristall ist es möglich, die Interferenzlinienlagen den kristallinen Phasen zuzuordnen. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich mit in Datenbanken gesammelten, standardisierten Diffraktogrammen [164].

Die quantitative Phasenanalyse wird dadurch ermöglicht, dass der Mengenanteil der jeweiligen Phasen der Intensität ihrer Interferenz proportional ist. Zur Auswertung wird eine computerunterstützte, als Rietveld-Verfeinerung bekannte Methode herangezogen. Dabei wird eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem Pulverdiffraktogramm und einem anhand eines Strukturmodells, Instrumenten-, Beugungs- und Probeneffekten berechneten Pulverdiffraktogramms unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate angestrebt [165].

Als Alternative zur Rietveld-Methode wurde der Pawley-Fit entwickelt, bei dem die Verfeinerung der Reflexintensitäten unter Verwendung bekannter Gitterkonstanten durchgeführt wird und alle Intensitäten als unabhängig verfeinerbare Parameter behandelt werden [166]. Diese Methode wird unter anderem eingesetzt, wenn thermischinduzierte Längenänderungen mittels röntgenografischer Verfahren ermittelt werden. Bei diesem Verfahren wird die Änderung der atomaren Abstände in Abhängigkeit von der Temperatur über die Auswertung der Verschiebung der Röntgenbeugungsreflexe bestimmt [159]. Solche Messungen sind für Einkristalle und Einstoffsysteme besonders geeignet.

Die Analysen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erfolgten in dieser Arbeit mit einem Diffraktometer von Typ Epyrean (PANalytical GmbH, Kassel, Deutschland) mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung. Die Proben wurden dazu fein gemahlen und auf einem Proben-träger präpariert. Für die Messung der Längenausdehnung wurden temperaturabhängige Messungen von 50 °C bis 800 °C in 50-K-Schritten durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von  $2\theta = 10^\circ$  bis  $2\theta = 100^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,014^\circ$ , mit einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mittels des HighScore Plus Softwarepakets (PANalytical, Almelo, Niederlande) und der Topas Software (Bruker, Karlsruhe, Deutschland). Zur Erfassung der gerätebedingten Einflüsse auf die

Linienprofile wurde ein  $\text{LaB}_6$ -Standard mit höchstem Kristallinitätsgrad mit den gewählten Messbedingungen gemessen und mittels der Topas Software wurden die grundlegenden Parameter (Instrumentenprofil, Wellenlängenprofil) verfeinert. Bei der anschließenden Bewertung der Messungen wurden die erzielten Verbesserungen aufgenommen, um die Qualität der Verfeinerung weiter zu erhöhen [167]. Die Gitterparameter der  $\beta$ -Eukryptit-Zelle wurden von der Software während der Rietveld-Verfeinerung ermittelt und für die Berechnung des a/c-Verhältnisses eingesetzt.

### 3.5.5. Morphologische Untersuchungen

#### *Rasterelektronenmikroskopie*

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgt die Bildgebung durch das Abrastern einer Festkörperprobe mit einem gebündelten Elektronenstrahl. Dabei wird eine Elektronenwolke aus einer Kathode emittiert. Der durch ein elektronenoptisches System gerichtete Primärstrahl wird zur Probenoberfläche geschickt und tastet diese zeilenweise ab. Nach Kontakt mit der Oberfläche dringen die Elektronen des Primärstrahls bis zu einer bestimmten Tiefe in die Oberfläche der Probe ein und werden elastisch oder unelastisch gestreut. In der Probe werden auf solcher Weise verschiedene Wechselwirkungen angeregt und Sekundärsignale erzeugt, die von entsprechenden Detektoren erfasst werden. Die Topographie der Probe kann mit Hilfe der Sekundärelektronen wiedergegeben werden. Die Kombination mit weiteren Analysenverfahren wie z. B. der energiedispersiven Elektronenstrahl-Mikroanalyse, EDX, erlaubt, die chemische Zusammensetzung definierter Bereiche zu erfassen. Anhand von Materialkontrastbildern, die durch Rückstreuelektronen erzeugt werden, können Materialunterschiede optisch erfasst werden, während die Nutzung der entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlen die Elementbestimmung mittels EDX ermöglicht [159;164].

Mittels REM wurden pulverartige NTE-Füllstoffe direkt nach der Synthese (aufgestreut auf einen klebenden, elektrisch leitfähigen Probenhalter) sowie die gepressten Proben untersucht. Die gepressten Probenkörper wurden dafür in aushärtendes Polymerharz eingebettet, mit SiC-Papier geschliffen und anschließend auf eine Rauheit von 3  $\mu\text{m}$  poliert. Da die untersuchten Keramiken nicht leitend sind, wurden sie vor der Messung mit Gold besputtert (K550 Sputter Coater, Quorum Emitech, Quorum Technologies Ltd., Lewes, UK). Die präparierten Proben wurden mit einem XL30 FEG ESEM (FEI/Philips, Hillsboto, USA) mit eingebautem EDX-Analysesystem (DX-4, EDAX Business Unit, Ametek GmbH Wiesbaden, Deutschland) untersucht. Die REM-Abbildungen wurden mit Beschleunigungsspannungen zwischen 10 kV und 25 kV aufgenommen.

#### *Dichte- und Porositätsmessung*

Bei porösen Stoffen wird zwischen drei Dichten unterschieden. Die Rohdichte  $\rho$  bezieht sich auf das gesamte Volumen der Körper, einschließlich offener und

geschlossener Porosität und wurde geometrisch bestimmt. Die Skelettdichte  $\rho_p$  bezieht sich auf das Volumen der Probekörper ohne das Volumen der offenen Poren, und die Reindichte  $\rho_0$  bezieht sich auf das Volumen des reinen Feststoffes abzüglich aller Poren [159;168]. Zur Bestimmung der letztgenannten Größe ist ein Verfahren mit einer Auflösung kleiner als die Größe der erwarteten Poren notwendig: Die Dichte wurde mittels Heliumpyknometrie (kovalenter Durchmesser  $\varnothing_{He} = 0,056 \text{ nm}$ ) bestimmt.

Die wichtigsten Bestandteile des Gerätes sind zwei miteinander verbundene Messzylinder mit bekannten Volumina. Das Messgas wird in den ersten Zylinder mit dem Volumen  $V_{PK}$  gefüllt, der die Einwaage der Probenmasse enthält. Nach dem Auffüllen wird der Druck  $P_1$  im Zylinder gemessen. Danach wird das Gas in den zweiten leeren Zylinder mit dem Volumen  $V_{Ref}$  überführt und dort wird der Druck  $P_2$  bestimmt. Aus diesen vorhandenen Werten wird das Probenvolumen nach Gleichung 3.13 wie folgt berechnet [168]:

$$V_{Probe} = V_{PK} - V_{Ref} \cdot \frac{P_2}{P_1 - P_2} \quad (3.13).$$

Die Vermessung gepresster Proben ergibt dabei die Skelettdichte, und die Vermessung pulverförmiger/gemahlener Proben ermöglichte die Bestimmung der Reindichte. Diese Untersuchungen wurden mit einem He-Pyknometer vom Typ AccuPyc 1330 TC (Micromeritics, Aachen, Deutschland) durchgeführt. Jeder Messwert wurde aus je 10 Messzyklen ermittelt.

Die offene (oP) und die geschlossene (gP) Porosität wurden nach folgenden Gleichungen (Gl. 3.14 und Gl. 3.15) berechnet:

$$oP = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) \cdot 100\% \quad (3.14)$$

und

$$gP = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_0}\right) \cdot 100\% \quad (3.15).$$

### **Partikelgrößenmessung**

Die hier angewandte Methode der Partikelgrößenmessung basiert auf dem Prinzip der Laserbeugung. Hinter den mit parallel monochromatischem Licht bestrahlten Partikeln entstehen Beugungsbilder in Form konzentrischer Ringe. Die Größe der Ringe ist nach dem Mie-Theorem invers proportional zur Partikelgröße [169]. Die Streutheorie gilt streng nur für sphärische Teilchen, weshalb diese Messungen Werte der Äquivalenzdurchmesser von Kugeln gleicher Streuintensitätsverteilung liefern [159;170]. Ein wichtiger Schritt für die Messvorbereitung ist die Dispergierung des Pulvers, die nass oder trocken erfolgen kann. In jedem Fall müssen Sedimentationsprozesse verhindert werden.

Als Kennwerte zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung wurden in dieser Arbeit zwei Größen herangezogen: der Medianwert und die spezifische Oberfläche. Als Medianwert  $x_{50}$  wird die Partikelgröße, die unterhalb von 50 % der Partikelmenge liegt, bezeichnet [171]. Die spezifische Oberfläche  $s_v$  ist als massen- oder volumenbezogene Oberfläche definiert. Dieser Kennwert erfasst die gesamte Oberfläche inklusive der inneren Hohlräume; deshalb wird dieser neben der Feinheit des Pulvers auch durch deren Partikelform maßgeblich beeinflusst [172].

Für diese Arbeit wurden die Messungen mit einem Mastersizer 2000 (Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland) durchgeführt<sup>1</sup>.

### ***Mikrocomputertomografie ( $\mu$ -CT)***

Die Computertomografie stellt zurzeit die einzige Verfahrensgruppe dar, mit der ein Bauteil zerstörungsfrei erfasst und dreidimensional vollständig abgebildet werden kann. Sie basiert auf Neutronen- oder Röntgenstrahlung, die die Probe durchstrahlt. Dabei erfolgt eine Strahlschwächung als Funktion der Materialdichte, die wiederum zur Erfassung unterschiedlicher Intensitäten am Detektor führt. Das zu untersuchende Objekt wird dazu auf einem Drehprobentisch zwischen einer Röntgenquelle und einem Detektor aufgestellt. Von der Probe wird eine Serie zweidimensionaler Bilder aufgenommen, während die Probe in kleinen Schritten ( $< 1^\circ$ ) um  $360^\circ$  gedreht wird. Diese Projektionen enthalten winkelabhängige Information über die Position und die Dichte absorbierender Objekte innerhalb einer Probe. Die gewonnenen Messdaten werden mittels eines Softwarealgorithmus schichtweise rekonstruiert und zu einem dreidimensionalen Objekt gestapelt. Das so erhaltene Volumen gibt die Probenbeschaffenheit wieder und kann mit weiteren Algorithmen morphometrisch, z. B. nach Form, Größe und Ausrichtung von Poren analysiert werden [173;174]. Zusammenhänge bestehen hierbei u. a. zwischen der Probengröße, der Auflösung und dem Messprozedere.

In dieser Arbeit wurden pyrolysierte Proben des LAS-Systems mit einem Mikrocomputertomograph vom Typ nanotom (phoenix|x-ray, Wunstorf, Deutschland) analysiert.

### **3.5.6. Wärmeleitfähigkeit**

Für den Wärmetransport in Werkstoffen sind drei Prozesse verantwortlich: die Wärmeleitung, die Wärmestrahlung und der Wärmetransport durch Konvektion. Bei niedrigen Temperaturen ist in kompakten Werkstoffen in erster Linie die Wärmeleitung für die Wärmeleitung verantwortlich, wobei der Anteil der

---

<sup>1</sup> Dr. Andreas Schlinkert gilt mein Dank für die Durchführung der Partikelgrößenmessungen an seinem Labor in FVST/IVT.

Wärmestrahlung mit steigender Temperatur zunimmt. Der Beitrag der Konvektion ist bei nicht- oder wenigporösen Festkörpern vernachlässigbar.

In einem Medium mit einem Temperaturgefälle  $dT/dx$  fließt in der Zeit  $t$  senkrecht zur Fläche  $F$  die Wärmemenge  $Q$ , die durch das Fourie-Gesetz beschrieben wird, (Gl. 3.16):

$$\frac{Q}{t} = k \cdot F \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3.16).$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  stellt die Wärmeleitfähigkeit dar und beschreibt, wie viel Energie zur Aufrechterhaltung eines festen Temperaturgradienten  $dT/dx$  notwendig ist [6;159]. Die Gleichung gilt aber nur für einen zeitlich konstanten Wärmestrom (stationäre Wärmeleitung), deswegen ist sie für die Beschreibung dynamischer Wärmetransportvorgänge (instationäre Wärmeleitung) nicht anwendbar. Falls während des Wärmetransports eine zusätzliche Temperaturänderung auftritt, kann die folgende Differentialgleichung (Gl. 3.17) eingesetzt werden:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (3.17).$$

Dabei wird der Proportionalitätsfaktor  $a$  als Temperaturleitfähigkeit bezeichnet. Er beschreibt, wie schnell ein Material auf einen äußeren Temperaturwechsel reagiert [159]. Die folgende Gleichung (Gl. 3.18) charakterisiert den Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit:

$$a = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (3.18).$$

Dieser Zusammenhang, der die Temperaturleitfähigkeit als den Quotienten aus Wärmeleitfähigkeit  $k$  und Dichte  $\rho$  multipliziert mit der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  definiert, wird als Grundlage einiger Messmethoden eingesetzt. Die spezifische Wärmekapazität gibt die Wärmemenge an, die einem Kilogramm eines Werkstoffes zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung um eine definierte Temperatureinheit zu bewirken (Gl. 3.19):

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (3.19).$$

Die Methoden zur experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit werden in stationär und instationär unterteilt. In dieser Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit der Werkstoffe mit einem direkten, instationären Verfahren – der Laserflash-Methode – gemessen. Dabei wird eine scheibenförmige Probe mittels eines kurzen Laserpulses unter festgelegten Umgebungsbedingungen erhitzt. Die eingebrachte Wärme verbreitet sich dabei über das Probenvolumen und auf der Rückseite der Probe wird der zeitliche Temperaturverlauf (Thermogramm) mit einem Infrarot-

Detektor gemessen und aufgezeichnet. Eine numerische Analyse des Thermogramms liefert die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  [6;159].

Die Messungen wurden für den reinen  $\beta$ -Eukryptit und für die Verbundwerkstoffe mit den Zusammensetzungen LAS50 und ZWO50 durchgeführt. Zur Messung wurden aus den gepressten bzw. warmgepressten Werkstoffen rechteckige Proben mit einer Kantenlänge von 10,5 mm geschnitten. Die nachfolgende Wärmebehandlung wurde entsprechend des in Abschn. 3.2.3 durchgeführten Pyrolyseregimes durchgeführt. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mittels einer Laser-Flash-Anlage vom Typ Netzsch LFA 427 (Selb, Deutschland) in 100-K-Schritten von Raumtemperatur bis 800 °C bei der LAS-Probe und bis 700°C bei ZWO50 gemessen.

Die anderen Kennwerte, die zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit benötigt werden, sind die Dichte und die Wärmekapazität. Für die Berechnungen wurden die mittels He-Pyknometrie erhaltenen Dichten verwendet. Die Wärmekapazitäten wurde mit dem Dynamischen Differenzkalorimeter Netzsch DSC 404 C Pegasus (Selb, Deutschland) ermittelt<sup>2</sup>.

### 3.5.7. Mechanische Eigenschaften

#### *Dreipunktbiegung*

Die Festigkeit keramischer Werkstoffe wird aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Zugbeanspruchung durch Biegeversuche bestimmt. Für die Durchführung des Biegeversuches existieren zwei Versuchsanordnungen: die Dreipunktbiegung und die Vierpunktbiegung. Bei der Dreipunktbiegung wird eine zylindrische oder balkenförmige Probe auf zwei Auflagerrollen gelegt und durch eine mittig aufgebrachte Kraft belastet. Das größte Biegemoment entsteht dabei direkt an der Einwirkstelle der Einzelkraft  $F$ . Im Unterschied dazu wirken bei der Vierpunktbiegung zwei im Abstand von den Auflagern angreifende Kräfte auf die Biegeprobe ein. Das Biegemoment bleibt bei dieser Beanspruchung zwischen den beiden Kräfteeinwirkstellen konstant. Der Vorteil besteht darin, dass Inhomogenitäten in der Probe, die als Fehler die Bruchauslösung beeinflussen, weniger stark ins Gewicht fallen und die Messwerte der Vierpunktbiegung zuverlässiger sind [159;164].

In dieser Arbeit wurden die Festigkeiten aufgrund der Probengröße und Verfügbarkeit der Methodik mittels Dreipunktbiegeversuch ermittelt. Nach DIN EN 843-1 wurden balkenförmige Proben mit einem Querschnitt von 2,5 mm x 2,5 mm ( $\pm 0,2$ ) und einer minimalen Länge von 25 mm hergestellt. Die Proben wiesen diese Abmessungen im Zustand „as-fired“, d. h. unmittelbar nach der Entnahme aus dem Ofen auf. Die Messungen erfolgten ohne weitere Oberflächenbearbeitung. Der

---

<sup>2</sup> Für die Durchführung der Temperaturleitfähigkeitsmessungen gilt mein Dank Herrn Dr. J. Al-Karawi und Herrn Dr. J. Sauerherring von FVST/ISUT.

Abstand zwischen den Auflagerrollen betrug 20 mm, eine dritte Rolle mit dem gleichen Durchmesser wurde in der Mitte oberhalb und parallel zu den beiden Auflagerrollen angeordnet [175]. Bei den Biegestäbchen, die aus den Dickschichten, vgl. Abschn. 3.3, gewonnen wurden, betrug die Probenhöhen je nach den erzielten Schichtdicken bis zu 2 mm.

Zur Messung der Biegefestigkeiten wurde eine Universalprüfmaschine (Zwick/Roell 2100, Zwick GmbH & Co.KG, Ulm, Deutschland) eingesetzt. Vor den Messungen wurde eine Vorspannung von 10 N auf die Proben aufgebracht und die Probekörper wurden mit einer Geschwindigkeit von  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  beansprucht.

Die Biegefestigkeit  $\sigma_f$  der Probekörper wurde mithilfe der erhaltenen Daten nach Gleichung (Gl. 3.20) berechnet:

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (3.20).$$

Dabei ist F – die Kraft beim Bruch, b und h – die Breite und die Höhe des Probekörpers, l – der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflagerrollen.

Aufgrund des wenigen verfügbaren Probenmaterials wurden die Mittelwerte für  $\sigma_f$  aus je nur drei Messungen ermittelt.

### ***Mikrohärte***

Während beim vorher beschriebenen Biegeversuch der Widerstand gegen Volumenänderung betrachtet wurde, werden bei der Härteprüfung der Widerstand des Körpers gegen einen eindringenden Messkörper und die entstehende Kontaktbeanspruchung gemessen. Härten von Keramiken werden meist bei kleinen Kräften gemessen, wobei keine plastischen Verformungen auftreten und die Entstehung des Härteeindrucks von Rissbildung begleitet sein kann [7;164].

Die Mikrohärteprüfung der vorbereiteten Proben (siehe Abschnitt 3.5.5: Vorbereitung der Proben für REM) wurde nach dem Vickers-Verfahren mit einem Axiophot 2-Lichtmikroskop (Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) und mit dem Mikrohärteprüfgerät MHT-10 (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) mit einer Prüfkraft von 100 N und einer Belastungsdauer von 30 s durchgeführt.

Die Härtewerte HV wurden nach der folgenden Gleichung (Gl. 3.21) berechnet [164]:

$$HV = 0,102 \frac{F}{A} \quad (3.21),$$

wobei F die Prüfkraft in [N] und A die Eindruckoberfläche in [mm<sup>2</sup>] darstellen. Die Umrechnung der Härteangaben von HV in Gigapascal erfolgt durch die Multiplikation des Härtewertes mit dem Faktor 0,009807 [176].

### 3.6. Modellierung der Eigenspannungen

#### 3.6.1. Grundlagen der Methode

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Finite Elemente Methode (FEM) als numerisches Berechnungsverfahren zur Lösungsermittlung der gestellten Randwertaufgabe genutzt.

Das Prinzip dieser mathematisch-numerischen Lösungsmethode besteht darin, dass eine untersuchte Struktur in endlich viele, kleine Elemente (Finite Elemente) zerlegt wird. Das Verformungsverhalten dieser einfachen Elemente ist bekannt und kann durch relativ einfache Funktionen beschrieben werden. Die Elemente sind über Knoten verbunden und die Gesamtsteifigkeit der Struktur wird durch die Verknüpfungsbedingungen der Elemente an den Knoten aufgebaut. Die gesamte Verformung des Bauteils wird über die Verschiebung jedes einzelnen Knotens näherungsweise beschrieben [177;178].

Zur Lösung eines physikalischen Problems mit Hilfe der FEM müssen definierte Schrittfolgen vorgenommen werden. Sie werden in die drei Abschnitte *Preprocessing*, *Solution* und *Postprocessing* aufgeteilt, wobei nur der erste und der dritte Schritt vom Anwender selbst durchgeführt werden muss; die Lösung selbst wird von dem Rechner generiert.

Als Preprocessing werden die Teilschritte bezeichnet, die zur Generierung eines berechenbaren Modells benötigt werden. Das reale Bauteil wird idealisiert und daraus eine vereinfachte Modelgeometrie erzeugt. Zur Vereinfachung des Modells und zur Verkürzung der Rechenzeit können 2D Modelle herangezogen werden. Auch die Nutzung von Symmetrioperationen kann die Bearbeitungszeit gravierend verkürzen.

Im nächsten Schritt wird das Model in eine endliche Anzahl von Unterbereichen aufgeteilt. Dazu werden von den FEM-Softwarepaketen zahlreiche Elementtypen angeboten. Für die Analyse stehen lineare Volumenelemente mit einem Polynom erster Ordnung für eine Interpolation, aber auch quadratische Elemente mit einem Polynom zweiter Ordnung für Interpolationen zur Verfügung, wobei die Elemente eine Tetraeder-, Prismen- oder Hexaederform annehmen können. Diese Polyedertypen sind mit der Trägergeometrie verknüpft, die für das Aufbauen des FE-Netzes im Bauteil angewandt werden.

Bei der Methode der finiten Elemente ist der Grad des Polynoms der verwendeten Elemente entscheidend für die Genauigkeit der Ergebnisse. Durch die Zunahme der Anzahl der Elemente im FE-Modell nimmt jedoch auch die Anzahl der Ansatzfunktionen zu, infolgedessen die Spannungen besser wiedergegeben werden können.

Das Netz muss dort verdichtet werden, wo detailliertere Informationen notwendig sind. Hierzu wird auf den entsprechenden Linienbereichen vom Nutzer die

Abschnittsanzahl vorgegeben und die Netzbildung erfolgt unter Vorbehalt dieser Bedingungen automatisch durch die ausgewählte Software.

Als nächstes wird das Verhalten des Modells beschrieben. Dabei werden die Werkstoffeigenschaften angegeben und entsprechenden Modelbestandteilen zugeschrieben. Auch Randbedingungen werden dem Modell vorgegeben. Nach diesen Vorarbeiten kann die Berechnung durchgeführt werden. Lösungen der Gleichungssysteme und Ermittlung aller Knotenverschiebungen und –verdrehungen erfolgen ohne direkte Beeinflussung durch den Nutzer. Als erstes wird untersucht, ob das Modell formal richtig ist. Während des zweiten Schrittes werden Spannungen, Dehnungen und Reaktionskräfte berechnet. Nach Abschluss der Berechnung können die erhaltenen Ergebnisse im Postprozessor gesichtet werden. Die Knotenverschiebungen, -verdrehungen, Spannungen und Dehnungen lassen sich sowohl graphisch als Plots als auch in Form von Zahlenwerten einlesen und darstellen und für die weitere Verwendung speichern.

Ein wichtiger Teil des Postprocessings ist die Ergebnisbeurteilung des Modells. Außer einer Plausibilitätskontrolle aufgrund der eigenen Erfahrung können Verifizierung und Validierung durch einen Vergleich mit experimentell erhaltenen Werten bzw. mit Kontrollrechnungen von Hand vorgenommen werden. Durch das Einsetzen anfänglich verschiedener, stark vereinfachter Modelle lässt sich außerdem das allgemeine Verhalten sowie die Richtigkeit der Basisannahmen gut überprüfen. Zur genaueren Analyse kann dann folgend ein detaillierteres Modell erstellt werden [178–180].

### **3.6.2. Definition der Eigenspannungen**

Mechanische Spannungsfelder, die in einem abgeschlossenen System ohne Wirkung äußerer Kräfte und Momente oder Temperaturdifferenzen vorhanden und das Ergebnis eines beliebigen mechanischen Prozesses sind, der Verformung bewirken kann, werden als Eigenspannungen bezeichnet. Die wichtigsten Einflussfaktoren der Eigenspannungen sind zum einen die Prozesse, denen eine Probe oder ein Bauteil unterzogen wurde und zum anderen die Werkstoffeigenschaften, die unter Einwirkung mechanischer Lasten zur Verformung führen können [181;182].

Die Ursachen der Eigenspannungen werden in zwei Gruppen eingeteilt: intrinsische (betrifft Werkstoff, Struktur und Form) und extrinsische (umfasst die Werkstoffverarbeitung und den Einfluss von Werkzeugen) Ursachen. Die Wirkung von Eigenspannungen auf Mikrostruktur, Gefüge und Bauteil wird in Makro- und Mikrobereiche gegliedert. Nach der Größenordnung der Eigenspannungsverteilung wird in Spannungen I., II. und III. Art unterteilt. Eigenspannungen I. Art sind homogen über größere Werkstoffbereiche verteilt (Makro eigenspannungen); Eigenspannungen II. Art sind über einzelne Kristalle homogen verteilt (Mikro eigenspannungen) und Eigen-

spannungen III. Art sind im atomaren Bereich homogen verteilt (Nanoeigen-  
spannungen) [182].

Ein grundlegender Mechanismus, der makroskopische und mikroskopische Eigen-  
spannungen und damit einhergehende Verformungen hervorrufen kann, ist die nicht  
übereinstimmende Wärmeausdehnung von Bauteilkomponenten, z. B. die einzelnen  
Phasen eines Verbundwerkstoffes.

Werden bei Temperaturänderung in einem Bauteil Ausdehnung oder Kontraktion  
verhindert, so entstehen thermisch induzierte, mechanische Spannungen, die häufig  
als Wärmespannungen bezeichnet werden. Wird z. B. der Abkühlverlauf eines  
zweikomponentigen Verbundwerkstoffs mit den WAK  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  mit  $\alpha_1 > \alpha_2$   
betrachtet, so entstehen in der Werkstoffkomponente mit  $\alpha_1$  Zugkräfte, während  $\alpha_2$   
zur Entstehung von Druckkräften in der zugehörigen Komponente führt. Ist nun das  
Temperaturintervall groß genug, um durch die entstehenden Druck- und Zugkräfte  
plastische Verformung des Bauteils zu verursachen, so ist der Werkstoff nach der  
vollständigen Abkühlung nicht spannungsfrei [182;183].

Bei solchen Verbundwerkstoffen, deren Komponenten sehr unterschiedliche oder  
sogar entgegengerichtete Wärmeausdehnungen aufweisen, sind thermisch  
induzierte Eigenspannungen nicht zu vermeiden. Nicht nur der resultierende WAK  
des Verbundwerkstoffes wird von dieser WAK-Differenz beeinflusst; die induzierte  
plastische Verformung kann die Festigkeit, die Elastizität und die Wärmeleitfähigkeit  
des Werkstoffs reduzieren [184]. Die Unterschiede in der Ausdehnung können  
außerdem zu Problemen wie Rissbildung, Kontaktverlust und Bruch im Bereich der  
Korngrenzen führen [106]. Um Verbundwerkstoffe sicher in Anwendungen zu  
bringen, muss folglich den Eigenspannungen die entsprechende Aufmerksamkeit  
gewidmet werden.

Ohne Rücksicht auf die Umgebungsbedingungen ist die Größenordnung der  
Eigenspannungen in Verbundstrukturen von vier Parametern abhängig: die  
Temperaturdifferenz, die WAK der Komponenten eines Verbundwerkstoffs, die  
Elastizitätsmoduln der Komponenten und die Volumenanteile der Komponenten  
[185].

Eines der einfachsten Modelle zur Beurteilung von Eigenspannungen in Keramiken  
und Glaskeramiken ist das Model von Selsing [186]. Dabei wird angenommen, dass  
Einschlüsse sphärisch und isotropisch in der Matrix verteilt sind und dass sich die sie  
umgebenden Spannungsfelder nicht überlappen, was nur bei niedrigen Volumen-  
anteilen einer zweiten Komponente (<10 %) möglich ist. Die Spannungen lassen sich  
dann nach der folgenden Gleichung berechnen, (Gl. 3.22):

$$\sigma_{therm} = \Delta\alpha\Delta T \left[ \frac{1+\nu_m}{2E_m} + (1 - 2\nu_p)/E_p \right]^{-1} \quad (3.22),$$

wobei  $\Delta\alpha$  der Unterschied zwischen den WAK der beiden Phasen darstellt,  $\Delta T$  ist der Kühlbereich und  $E$  und  $\nu$  sind der Elastizitätsmodul und die Poissonzahl von Matrix- (Index  $m$ ) und verstärkender (Index  $p$ ) Phase.

Bei partikelverstärkten Verbundwerkstoffen kommt es unter dem Einfluss von Eigenspannungen zu Mikrorissbildung. Das Modell von Selsing [186] beschreibt dazu zwei mögliche Rissausbreitungsmodi:

1. Wenn der WAK des Füllstoffes größer als derjenige WAK der Matrix ist, entstehen in der Matrix radiale Zugspannungen und tangentielle Druckspannungen. Der Riss verläuft bei diesem Beanspruchungsbild am Füllstoffpartikel vorbei.
2. Wenn Druckeigenspannungen am Füllstoffpartikel entstehen, entwickeln sich in der Matrix radiale Druckspannungen und tangentielle Zugspannungen. Der sich ausbreitende Riss ist dann in der Matrix dem Partikel entgegen ausgerichtet und seine Ausbreitung kann einen Bruch des Partikels verursachen [187].

In faserverstärkten Verbundwerkstoffen beeinflussen Normalspannungen die Faser/Matrix-Grenzflächenhaftung und einen damit einhergehenden Faserauszug, der den am häufigsten auftretenden Versagensmechanismus darstellt. In Laminaten können Eigenspannungen die Entstehung von Mikrorissen verursachen. Diese entwickeln sich in den Querrissen innerhalb der Laminatschichten, die als Initiierungspunkte für eine Delamination dienen und zum endgültigen Versagen eines solchen Bauteils führen können. Außerdem können die unterschiedlichen Werte der Eigenspannungen zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  auch eine Delamination der Schichten eines Kreuzlagenlaminates auslösen [181].

Zusammenfassend wird festgehalten, dass der Beitrag der Eigenspannungen zum allgemeinen Spannungsprofil eines Bauteils nicht vernachlässigt werden darf. Daraus würden unabhängig von der Art des Verbundwerkstoffs oder des Werkstoffverbundes mangelhafte Beurteilungen der Gesamtbeanspruchungsprofile und somit ein größeres Versagensrisiko des Werkstoffs resultieren. In der folgenden Beschreibung liegt der Fokus auf partikelhaltigen Verbundwerkstoffen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden.

### **3.6.3. Modellkonfiguration in ABAQUS/CAE**

Die FE-Modellierung der NTE-Verbundwerkstoffe, die in dieser Arbeit untersucht wurden, erfolgte mittels des Softwarepakets ABAQUS/CAE 6.14 (Simulia Inc., France).

Zur Simulation der Eigenspannungen in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen wurden bereits mehrere Modelle beschrieben, die die reale Werkstoffstruktur vereinfacht darstellen [188–190]. In dieser Arbeit wurde ein Modell mit einem und ein

Modell mit drei (1,5x2) in der Matrix eingebetteten Teilchen genutzt, wie dies in [3] für FE-Modellierungen der Prozesse auf der Interphase eines Komposits unter Variation von Eigenschaften des Füllstoffes bereits demonstriert wurde. Dabei wurden der WAK, die Poissonzahl und der Elastizitätsmodul variiert.

Die eingesetzten FE-Modelle umfassen ein oder drei sphärische Partikel in einer zylindrischen Matrix. Dabei zeigt sich für die Geometrie und Belastung des zu untersuchenden Gebildes eine solche Symmetrie, wodurch nur ein Viertel dieses Konstrukts bearbeitet werden muss (

Abbildung 3.3). Der resultierende, zweidimensionale Ausschnitt wird durch Rotation um eine definierte Achse in ein dreidimensionales Model umgewandelt. Durch den Aufbau eines solchen axialsymmetrischen Models kann die Bearbeitungs- und Rechenzeit signifikant verkürzt werden [177]. Auf der unteren Seite des Models wurde die Symmetrie entlang der y-Achse bestimmt. Die Matrix war hinreichend groß, so dass das gesamte Spannungsfeld dargestellt werden konnte. An den Seiten, an denen keine Symmetriebedingungen definiert wurden, war die Starrkörperverdrehung verhindert.

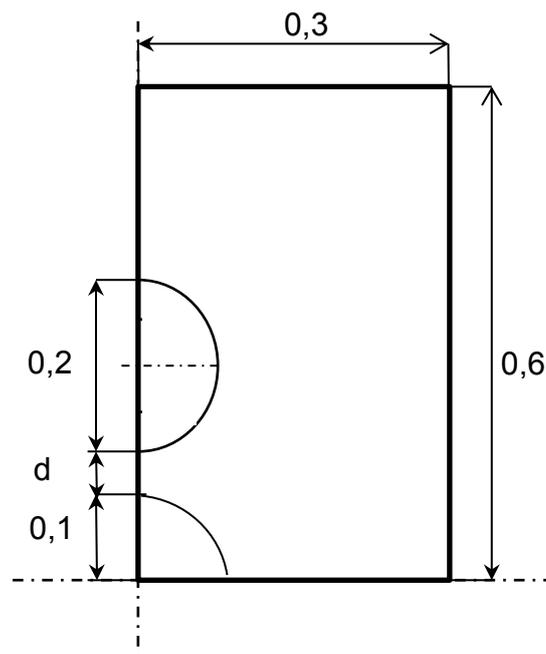


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Multipartikel-Modells

Es wurden zwei Partikel mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  untersucht. Anhand dieser Variation sollte herausgefunden werden, ob das Modell der Einfluss der Füllstoffgröße wiedergibt. Die Partikeldurchmesser beziehen sich auf zwei Versuchsreihen der Verbundwerkstoffe des LAS-Systems mit größeren und kleineren Partikeln, vgl. Abschnitt 3.2.1.

Das Modell mit drei Partikeln wurde erstellt, um den Einfluss der Volumenfraktion des Füllstoffes auf die entstehenden Eigenspannungen zu erfassen. Die Volumenfraktion wurde durch die Variation des Abstandes zwischen den Partikeln idealisiert dargestellt. Der mittlere Abstand  $d$  zwischen den benachbarten Partikeln mit dem Durchmesser  $r$  ist gemäß Gleichung 3.23 abhängig von der Volumenfraktion  $V_f$  [191]:

$$d = r \left[ \left( \frac{4\pi}{3V_f} \right)^{1/3} - 2 \right] \quad (3.23).$$

In Tabelle 3.7 sind die berechneten mittleren Abstände für die zwei untersuchten Partikeldurchmesser angegeben.

Tabelle 3.7 Mittlerer Partikelabstand geordnet nach Partikeldurchmesser

Volumenanteil des Füllstoffs	Mittlerer Abstand bei Partikeldurchmesser, $\mu\text{m}$	
	Partikel mit $d=50 \mu\text{m}$	Partikel mit $d=200 \mu\text{m}$
0,1	37	147
0,2	19	76
0,3	10	41
0,4	3	19
0,5	1	3

Alle genutzten Werkstoffeigenschaften sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Dabei handelt es sich um Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind und ergänzend um Literaturwerte. Wurden Letztgenannte eingesetzt, sind diese mit Quellenangaben versehen. Es wurde versucht, die Eigenschaften temperaturabhängig zu verwenden, jedoch existiert für eine Vielzahl von Eigenschaften keine entsprechende Information. Bei Silres MK wurden die Eigenschaften nach Pyrolyse bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  in Argon verwendet. Dabei wurde angenommen, dass sich die Eigenschaften, wenn für zwei Temperaturen bekannt, zwischen den angegebenen Punkten linear ändern. Bei SiC wurden die Eigenschaften von gesintertem Siliciumcarbid (SSiC) herangezogen.

Tabelle 3.8 Für die FE-Modellierung herangezogene Werkstoffeigenschaften

Eigenschaften	$\beta$ -Eukryptit	$\text{ZrW}_2\text{O}_8$	SiC (SSiC) [6]	Silres MK
Dichte, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,360	5,100	3,150	2,410 [192]
E-Modul, $\cdot 10^9 \text{ Pa}$				
25 $^\circ\text{C}$	33 [29]	104 [193]	430	70 [194]
100 $^\circ\text{C}$	42			70
200 $^\circ\text{C}$	60			70

Eigenschaften	$\beta$ -Eukryptit	ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	SiC (SSiC) [6]	Silres MK
300 °C	79			72
400 °C	97			71
500 °C	114			72
600 °C	133			72
700 °C	104			73
800 °C	72			73
<b>Poissonzahl</b>	0,33 [29]	0,3 [193]	0,14	0,11 [195]
<b>WAK, <math>\cdot 10^{-6} K^{-1}</math></b>				
100 °C		-3,55		1,76
200 °C	-13,31			4,57
300 °C		-7,42		4,35
400 °C	-9,25	-6,4		3,96
500 °C		-5,24		3,72
600 °C		-5,05		3,52
700 °C		-4,69		
800 °C	-8,36			3,26 [194]
1000 °C	-7,24		4,3	
<b>Wärmekapazität, J<math>\cdot</math>kg<sup>-1</sup><math>\cdot</math>K<sup>-1</sup></b>				
25 °C	917	341 [196]	750	837 [197]
100 °C	984			
200 °C	1107			
300 °C	1187			
400 °C	1249			
500 °C	1295			
600 °C	1296			
700 °C	1286			
800 °C	1275			
<b>Wärmeleitfähigkeit, W<math>\cdot</math>m<sup>-1</sup><math>\cdot</math>K<sup>-1</sup></b>				
25 °C	0,738	0,51 [196]	0,120	0,5 [197]
100 °C	0,673			
200 °C	0,651			
300 °C	0,632			
400 °C	0,626			
500 °C	0,587			
600 °C	0,684			
700 °C	0,752			
800 °C	0,764			

Die FE-Modellierung wurde mit dem Elementtyp CAX4 T durchgeführt [198]. Die Elementgröße wurde bei den Modellreihen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern gleich gehalten, um diesen Einflussfaktor beim Vergleich der Ergebnisse auszuschließen.

Die Eigenspannungen wurden für je zwei Temperaturbereiche der Abkühlung berechnet: a) von 1000 °C bis 20 °C und b) von 800 °C bis 25 °C. Aufgrund der geringen Abmessungen des Modells wurde angenommen, dass sich der betrachtete Körper gleichmäßig abkühlt und keine Temperaturgradienten während des Abkühlprozesses entstehen. Diese Vereinfachung schließt auch den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit aus.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Herstellung der NTE-Füllstoffe

#### 4.1.1. Eigenschaften des $\beta$ -Eukryptits

##### *Einfluss des Syntheseweges und der Kalzinationstemperatur auf die Phasenzusammensetzung*

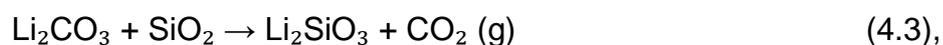
In diesem Abschnitt werden die Zusammenhänge zwischen der Wärmebehandlung und der daraus resultierenden Phasenzusammensetzung des Systems  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  diskutiert.

Die Thermogramme des gemischten und bei Raumtemperatur getrockneten FKS-Pulvers liefern Hinweise auf die unterschiedlichen Stadien der thermischen Umwandlung, Abbildung 4.1. Zwischen 220 °C und 300 °C tritt ein Masseverlust von 13,7 % auf, der aufgrund des endothermen Charakters des zugehörigen DTA-Peaks der Wasserabspaltung von Aluminiumhydroxid zugeschrieben werden kann, (Gl. 4.1 [199]):



Die erste Stufe der Reaktionsfolge, die zur Bildung des  $\beta$ -Eukryptits führt, beginnt bei etwa 500 °C und ist die Folge der Wechselwirkungen der einkomponentigen Ausgangsoxide ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , die in der Bildung der binären Oxide resultieren ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Die ersten Reaktionen (4.2, 4.3), die als endotherme Peaks bei 507 °C in der DTA-Kurve zu erkennen sind, können auf die Reaktionen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  zurückgeführt werden. Nach [187] wurde bereits nach Wärmebehandlung bei 585 °C  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  als erstes Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Der Masseverlust beim Aufheizen in diesem Temperaturbereich kann in zwei Stadien unterteilt werden und beträgt 6,4 % zwischen 320 °C und 550 °C und 8,8 % im weiteren Verlauf bis 730 °C. In diesem Temperaturbereich schmilzt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und reagiert nach den Reaktionsgleichungen (Gl. 4.2) bis (Gl. 4.7) unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung mit den Ausgangsoxiden zu  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Die Verbreiterung des endothermen Signals kann durch die Überlagerung unterschiedlicher Festkörperreaktionen erklärt werden.





und



Das Schmelzen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei  $714^\circ\text{C}$  ist im Thermogramm in Abbildung 4.1 als endothermer Peak ausgewiesen. Damit ist der Masseverlust im System abgeschlossen und beträgt insgesamt 29 %. Bei weiterer Temperaturzunahme bleibt die Probenmasse konstant.

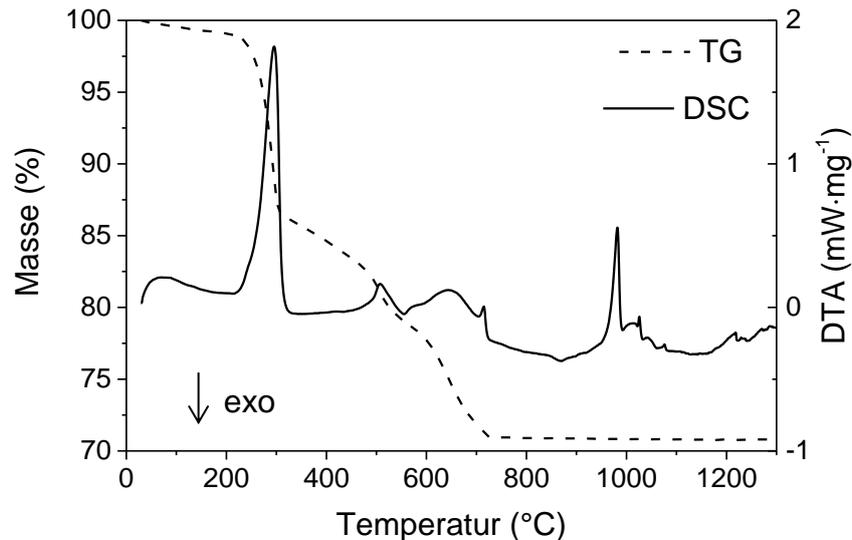


Abbildung 4.1 Thermogramm der thermoanalytischen Untersuchungen des Pulverprecursors für die Festkörpersynthese des  $\beta$ -Eukryptit (FKS).

Aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 4.2 wird ersichtlich, dass die zweite Stufe der Reaktionsfolge, nämlich die Bildung der ternären Oxide aus den binären Komponenten, bereits bei Temperaturen unterhalb von  $700^\circ\text{C}$  beginnt. Die gebildeten Phasen des  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ -Systems sind der  $\beta$ -Eukryptit-Mischkristallstruktur zuzuordnen; ihre Zusammensetzung entspricht den Summenformeln  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{Li}_1\text{Al}_1\text{Si}_{19}\text{O}_4$ . Bei  $900^\circ\text{C}$  bildet sich eine geringe Menge des  $\beta$ -Eukryptit-Mischkristalls. Die sprunghafte Zunahme des  $\beta$ -Eukryptit-Anteils nach  $1000^\circ\text{C}$  ist auf die Reaktion zwischen den vorhandenen Produkten wie unter (Gl. 4.8) bis (Gl. 4.10) formuliert, zurückzuführen [155]:



Diese Reaktionen spiegeln sich in dem bei  $981^\circ\text{C}$  auftretenden, endothermen Peak wider, vgl. Abbildung 4.1. Die abschließende Reaktion umfasst die Bildung von  $\text{LiAlSiO}_4$  aus den verbliebenen Mengen an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  und liegt zwischen

1000 °C und 1100 °C. Spuren nicht umgesetzter Edukte wurden als Verunreinigungen bis zu einer Kalzinationstemperatur von 1300 °C beobachtet.

Änderungen der Phasenzusammensetzung als Funktion der Kalzinationstemperatur wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie ermittelt und mittels Rietveld-Analyse ausgewertet. Die Röntgendiffraktogramme sind im Anhang A.II.a, Abbildung A.1 dargestellt. Die Phasenquantifizierung bei entsprechenden Kalzinationstemperaturen ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

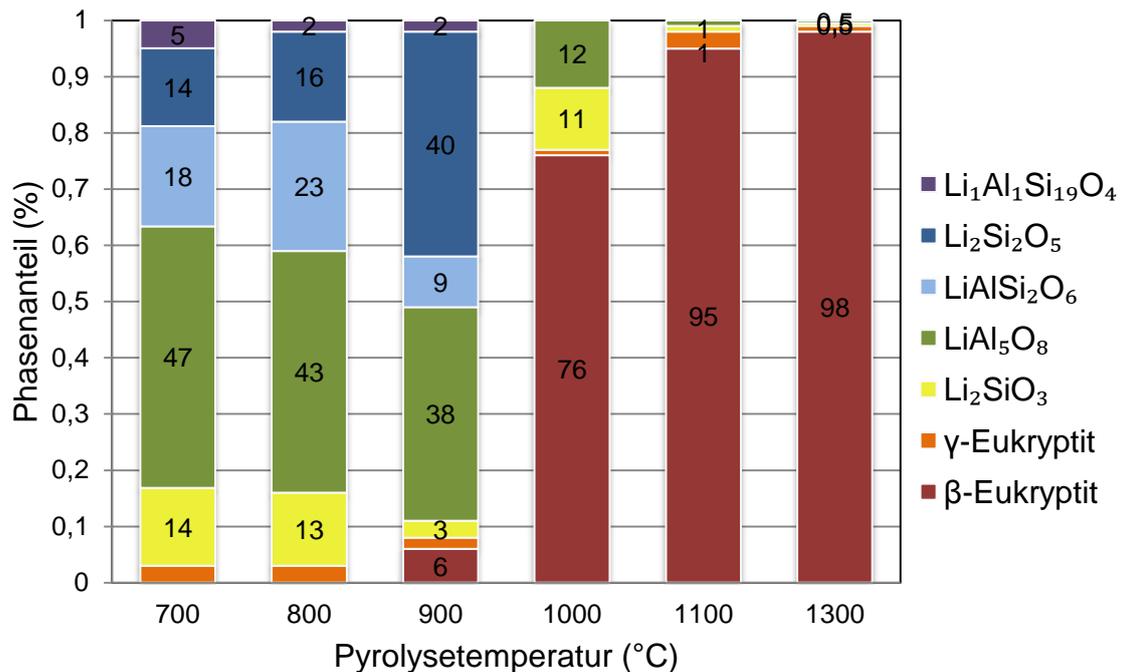


Abbildung 4.2 Quantitative Phasenzusammensetzung der FKS-Proben nach Kalzination im Temperaturbereich von 700 °C– 1300 °C.

Die Thermogramme der nasschemisch synthetisierten Pulver unterscheiden sich deutlich von denen der oben dargestellten, festkörperchemisch hergestellten Pulver (Abbildung 4.3). Die erste Stufe der TG-Kurve tritt bereits in einem Temperaturintervall von 50 °C bis 120 °C auf und der zugehörige Masseverlust beträgt 15,6 %. Dieser Prozess geht mit einem zwischen Raumtemperatur und 140 °C auftretenden DTA-Peak einher. Dieses Signal weist auf den Verlust von absorbiertem Wasser hin.

Ein weiterer Masseverlust von 26,5 % tritt zwischen 140 °C und 370 °C auf und wird ebenfalls von einem endothermen Signal begleitet, das vermutlich mit der Desorption organischer Komponenten aus Mikroporen des Xerogels verbunden ist; in der Literatur wird ein schwach exothermer Peak bei 302 °C mit der Zersetzung der Li- und Al-Formiate erklärt. Das Verhalten im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C ist durch Kristallisation von Nebenphasen geprägt. Die Peakverbreiterung deutet auf die Überlagerung zugehöriger Reaktionen hin.

Die letzte Stufe der Masseabnahme beträgt 9,8 % und ist bei 550 °C abgeschlossen. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die Masse konstant. Der gesamte Masseverlust bei der Sol-Gel-Synthese überschreitet den Masseverlust der Festkörpersynthese deutlich und beträgt 52,5 %.

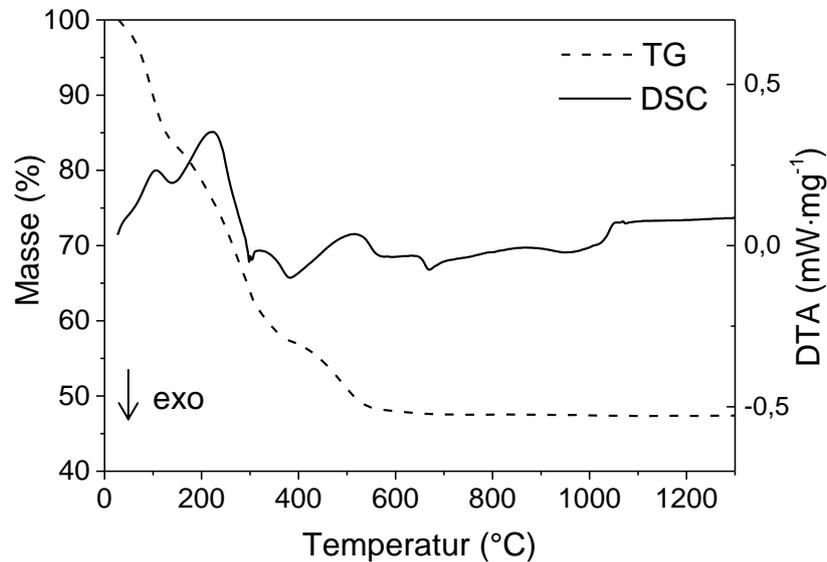


Abbildung 4.3 Thermogramm der thermoanalytischen Untersuchungen des Pulverprecursors für die Sol-Gel-Synthese von  $\beta$ -Eukryptit.

Das exotherme Signal bei 670 °C wurde der Kristallisation des Zielproduktes  $\beta$ -Eukryptit zugeordnet.

Aus den XRD-Aufnahmen (Anhang A.II.a, Abbildung A.2) wird deutlich, dass ein großer Anteil der  $\gamma$ -Form des Eukryptits bis 700 °C kristallisiert. Diese Phase ist bis 1100 °C stabil und wurde nach Kalzination bei 1300 °C nicht mehr gefunden.

Auch in ihrer qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzung sind bei den nasschemischen Produkten deutliche Unterschiede zu den FKS-Pulvern erkennbar (Abbildung 4.4). Bereits nach Kalzination bei 700 °C dominiert die kristalline Phase, die dem  $\beta$ -Eukryptit zugeordnet wurde. Als Nebenphasen wurden  $\gamma$ -Eukryptit und  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  nachgewiesen. Der Anteil der metastabilen  $\gamma$ -Phase nahm mit steigender Kalzinationstemperatur ab, jedoch war diese, anders als in der Literatur, bei der die  $\gamma \rightarrow \beta$  Umwandlung bei 1000 °C festgestellt wurde [155], in kleinen Mengen auch nach Kalzination bei 1100 °C nachweisbar. Die Anwesenheit der  $\gamma$ -Phase oberhalb der berichteten Stabilitätstemperatur weist auf die Abweichung der Li:Al:Si Stöchiometrie hin: im Eukryptit ist ein Überschuss an Si vorhanden [155]. Nach Kalzination bei 1300 °C sind nur Reflexe von  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  mit geringer Intensität identifizierbar.

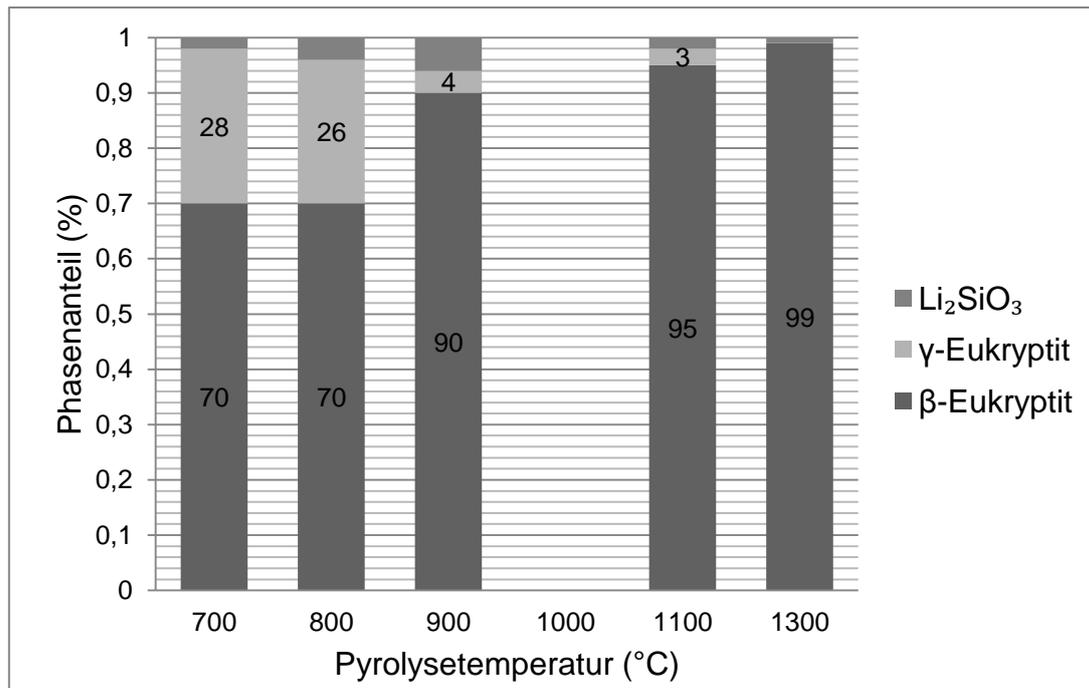


Abbildung 4.4 Quantitative Phasenzusammensetzung der Proben aus der Sol-Gel-Synthese nach Kalzination im Temperaturbereich von 800 – 1300 °C.

Die Dichteänderungen mit zunehmender Temperatur der Proben beider Probenserien (FKS und SGS) zeigen einen unterschiedlichen Verlauf, siehe Tabelle 4.1. Während die Dichtewerte nach Kalzination bei 1100°C und 1300 °C bei beiden Probenserien gut übereinstimmen, nimmt die Dichte bei den FKS-Produkten von 700 °C bis 1000 °C ab; bei den SGS-Produkten bleibt sie hingegen annähernd konstant. Die Unterschiede dieses Verhaltens wurden auf die Produktzusammensetzung zurückgeführt (SGS: 70 Ma.-% β-Eukryptit bei 700 °C; FKS: noch kein β-Eukryptit bei 700 °C) und stimmen mit Literaturdaten sehr gut überein [155]. Die Dichten der Nebenphasen, die alle höher sind als die Dichte des β-Eukryptit, sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.1 Pyknometrisch ermittelte Dichten der FKS- und SGS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur (°C)	Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	
	Festkörpersynthese	Sol-Gel-Synthese
700	3,03	2,37
800	2,92	2,35
900	2,75	2,29
1000	2,51	k. A.
1100	2,38	2,35
1300	2,36	2,38

Mit ihrer Umwandlung in die Zielphase erfährt das FKS-Pulvergemisch im beschriebenen Temperaturbereich einen Dichterückgang. Die Dichtewerte der einzelnen Phasen wurden Datenblättern von XRD-Datenbanken entnommen, siehe Tabelle 4.2 [200;201].

Tabelle 4.2 Dichten der Nebenphasen der  $\beta$ -Eukryptit-Synthesen

Mineral bzw. Phase	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Datenblatt Nr.
$\gamma\text{-LiAlSiO}_4$	k. A	-
$\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{1.9}\text{O}_4$	2,61	96-900-2384
$\text{Li}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_4$	2,40	96-900-2380
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2,50	96-900-7748
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	2,40	96-900-8153
$\text{LiAl}_5\text{O}_8$	3,63	ICSD 083016
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	2,54	ICSD 000853

#### *Variation der Gitterkonstanten*

Wie in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, kann für die strukturelle Charakterisierung des  $\beta$ -Eukryptit das Verhältnis der Gitterkonstanten  $a/c$  herangezogen werden. Daraus ergeben sich die Schlussfolgerungen zum Ordnungsgrad der Struktur und die chemische Zusammensetzung der resultierenden Phase. In Tabelle 4.3 sind die mit Hilfe des Programms Topas (vgl. Abschn. 3.5.4) bestimmten Gitterparameter und ihr Verhältnis entsprechend der Kalzinationstemperatur dargestellt. Die zum Ordnungstyp II gehörenden Zellparameter wurden verdoppelt. Zum Vergleich sind auch die Literaturwerte aufgelistet.

Tabelle 4.3 Gitterparameter von festkörperchemisch hergestelltem  $\beta$ -Eukryptit als Funktion der Kalzinationstemperatur

Kalzinationstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gitterparameter ( $\text{\AA}$ )			Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )
	2a	c	2a/c	
<b>900</b>	10,4659	10,9567	0,955	1041,90
<b>1000</b>	10,5076	11,0945	0,947	1060,84
<b>1100</b>	10,5035	11,1862	0,939	1068,75
<b>1300</b>	10,5054	11,1908	0,939	1069,58
<b>Vergleichswerte [52]:</b>				
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ( $x=0$ )	10,4971	11,19513	0,938	1068,28
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ( $x=0,2$ )	10,4949	10,9650	0,958	1045,88

Die Gitterparameter verändern sich signifikant mit der Kalzinationstemperatur und zeigen bei höheren Temperaturen deutlich bessere Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Für die Abweichungen der Gitterkonstanten von den typischen Werten eines geordneten  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> werden bislang zwei mögliche Ursachen genannt:

1. Diese Schwankungen können als Hinweis auf ablaufende Ordnung-Unordnungsphänomene betrachtet werden.
2. Die Substitution von Al<sup>3+</sup> gegen Si<sup>4+</sup> in der Mischkristallreihe Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub> bei  $0 < x < 0,4$  kann eine weitere Ursache der Abweichung der Gitterkonstanten darstellen. Mittels des angegebenen a/c-Verhältnisses lassen sich die angegebenen Effekte kaum unterscheiden, da die Röntgenstrahlen-Streufaktoren von Al<sup>3+</sup> und Si<sup>4+</sup> ähnlich hoch sind und die Streustärke von Li<sup>+</sup> hingegen klein ist [56;155]. Somit können die Abweichungen der Zusammensetzungen durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren nicht hinreichend genau bestimmt werden. Dennoch erlaubt die nähere Untersuchung der Gitterkonstantenänderung, Aussagen über die Eigenschaften des synthetisierten Produktes zu treffen.

Die Gitterparameter des durch die Sol-Gel-Synthese hergestellten  $\beta$ -Eukryptits deuten darauf hin, dass sich die Zielphase bei diesem Syntheseverfahren nach Wärmebehandlung bei 700 °C ausbildet (vgl. Tabelle 4.4). Weitere Änderungen der Gitterparameter sind weniger stark ausgeprägt als bei der Festkörpersynthese.

Tabelle 4.4 Gitterparameter nasschemisch hergestellter  $\beta$ -Eukryptit-Proben als Funktion ihrer Kalzinationstemperatur.

Kalzinationstemperatur (°C)	Gitterparameter (Å)			Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )
	2a	c	2a/c	
<b>700</b>	10,4910	10,9418	0,959	1042,94
<b>800</b>	10,4974	10,9946	0,955	1049,23
<b>900</b>	10,5084	11,0266	0,953	1054,91
<b>1100</b>	10,5078	11,0471	0,951	1056,32
<b>1300</b>	10,4992	11,0707	0,948	1056,85
<b>Vergleichswerte [52]:</b>				
Li <sub>1-x</sub> Al <sub>1-x</sub> Si <sub>1+x</sub> O <sub>4</sub> (x=0)	10,4971	11,19513	0,938	1068,28
Li <sub>1-x</sub> Al <sub>1-x</sub> Si <sub>1+x</sub> O <sub>4</sub> (x=0,2)	10,4949	10,9650	0,958	1045,88

In Abbildung 4.5 sind die a- und c-Gitterkonstanten des  $\beta$ -Eukryptits dargestellt; die Anpassungskurven der Gitterparameter dienen der visuellen Verfolgung des Verlaufs. Die Kalzinationstemperatur hat offensichtlich einen wirksamen Einfluss auf die Gitterparameter. Besonders ausgeprägt ist diese Wirkung beim FKS-Pulver. Die

c-Konstante zeigt eine stetige Zunahme von 900 °C bis 1100 °C und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung nahezu konstant. Währenddessen zeigt die a-Konstante eine deutliche Vergrößerung zwischen 900 °C und 1000 °C und keine merklichen Veränderungen bei höheren Temperaturen. Diese gleichzeitige Konstantenänderung lässt zwischen 900 °C und 1000 °C eine „Mischkristallbildung“ im System  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  im Sinne eines vermehrten  $\text{SiO}_2$ -Einbaus in den  $\beta$ -Eukryptit vermuten. Wäre die Veränderung der Gitterkonstanten auf den Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Strukturvariante zurückzuführen, sollte die Zunahme der c-Konstanten von einem unveränderten Wert der a-Konstante begleitet sein [155]. Dieses Verhalten ist tatsächlich in den Gitterparametern des SGS-Pulvers zu beobachten. Die Vergrößerung der c-Konstante ist wenig ausgeprägt und es kommt zu keiner gleichzeitig auftretenden, signifikanten Änderung auf der a-Achse. Die Gitterkonstanten weisen eher auf einen höheren Unordnungsgrad im Vergleich zur durch FKS synthetisierten Substanz hin, der zu höheren Temperaturen hin abnimmt.

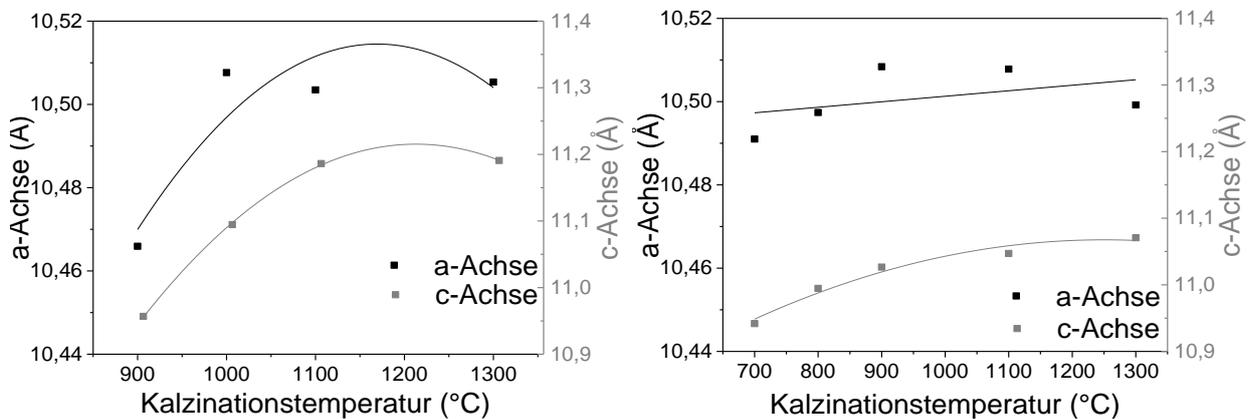


Abbildung 4.5 Röntgenographisch ermittelte a- und c-Gitterkonstanten von  $\beta$ -Eukryptits als Funktion der Kalzinationstemperatur: links – FKS; rechts – SGS

### **Partikelmorphologie und -größe**

Der Einfluss der Herstellungsmethoden und der Kalzinationstemperatur auf die Formbildung und Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen wurde mithilfe von Partikelgrößenmessungen bewertet. Die Ergebnisse – mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  (dynamischer Lichtstreuung) und spezifische Oberfläche (Stickstoff-Tiefemperatur-sorptionmessungen) – der  $\beta$ -Eukryptit-Partikelgrößenverteilung der SGS- und der FKS-Pulver sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Synthesebedingte Morphologieunterschiede zwischen SGS- und FKS-Pulvern sind REM-Aufnahmen in Abbildung 4.6 zu entnehmen.

Tabelle 4.5 Partikelgrößenverteilung  $d_{50}$  und spezifische Oberfläche  $A_{s,v}$  von  $\beta$ -Eukryptit aus der SGS- und der FKS-Synthese

Kalzinationstemperatur	SGS		FKS	
	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_{s,v}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_{s,v}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
Unbehandelt	-	-	7,69	0,33
700 °C	169,93	0,13	9,29	0,29
800 °C	133,28	0,17	8,09	0,33
900 °C	142,20	0,15	-	-
1100 °C	137,38	0,12	31,35	0,11
1300 °C	149,41	0,10	76,50	0,06

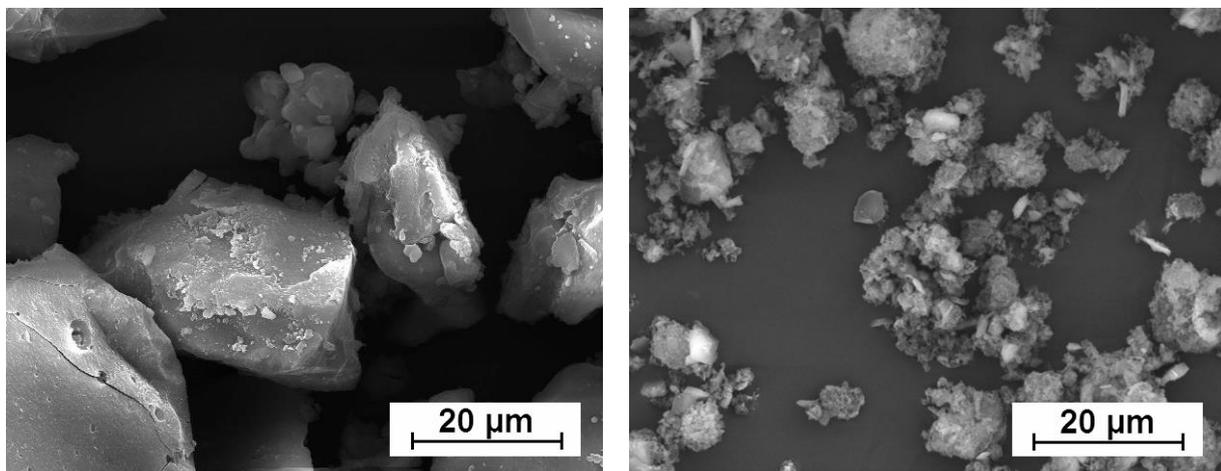


Abbildung 4.6 REM-Aufnahme der bei 700 °C behandelten Pulver: links – SGS; rechts - FKS

Im Allgemeinen wiesen die FKS-Pulver kleinere Teilchengrößen als die SGS-Pulver bei allen Kalzinationstemperaturen auf. Das Partikelwachstum mit zunehmender Temperatur war jedoch beim FKS-Pulver deutlicher als beim SGS-Pulver ausgeprägt. Die mittlere Teilchengröße verzehnfachte sich bei Erhöhung der Synthesetemperatur von 700 °C auf 1300 °C. Dabei erfolgte die Zunahme der Teilchengröße erst bei Temperaturen oberhalb von 800 °C; eine 4-stündige Haltezeit bei 800 °C verursachte kaum merkliches Partikelwachstum. Zur Illustration sind REM-Aufnahmen von Partikeln der FK- und der SG-Synthese nach thermischer Behandlung bei 700 °C in Abbildung 4.6 dargestellt.

Das SGS-Pulver zeigte hingegen ein anderes Verhalten: Nach einer ersten Größenabnahme während des zweiten Kalzinationsschritts bei 800 °C wurden nach weiterer Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen nur geringfügige Größenschwankungen registriert; die Teilchengröße blieb nahezu unverändert. Im Unterschied zur FK-Synthese hatte sich bei der SGS ein großer Anteil der Zielphase

bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $< 800\text{ °C}$ ) gebildet. Die Ursachen dafür sind auf die unterschiedlichen Syntheserouten zurückzuführen; die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten beim Partikelwachstum bleiben zunächst ungeklärt und sollten in weiterführenden Untersuchungen detaillierter erforscht werden.

Die spezifische Oberfläche verringert sich bei den Pulvern aus beiden Syntheserouten gleichermaßen mit zunehmender Temperatur. Obwohl die FKS-Partikel eine kleinere Teilchengröße als die nasschemisch hergestellten Partikel aufwiesen, war die spezifische Oberfläche beider Pulver nach der Kalzination bei  $1100\text{ °C}$  vergleichbar groß. Nach Kalzination bei  $1300\text{ °C}$  war der  $d_{50}$ -Wert beim SGS-Pulver sogar doppelt so groß wie der der FKS-Pulver, siehe Tabelle 4.5.

Aus den Ergebnissen der Thermoanalyse, vgl. Abbildung 4.1, wird deutlich, dass ein großer Anteil der Nebenphasen im FKS-Pulver im Temperaturbereich zwischen  $400\text{ °C}$  und  $800\text{ °C}$  zerfällt und dadurch die Bildung einer hohen spezifischen Oberfläche nach der Kalzination unterstützt. Nach Ausbildung des  $\beta$ -Eukryptits erfolgt eine partielle Versinterung der Primärpartikel, was in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche resultiert. Dieser Effekt wurde auch bei SGS-Pulvern beobachtet. Jedoch nahm die Teilchengröße stärker zu bzw. die spezifische Oberfläche stärker ab, als bei den FKS-Pulvern. Als Ursache wurde zunächst synthesebedingt eine initial deutlich kleinere Partikelgröße, mit der eine höhere Sinteraktivität einhergeht, angenommen.

REM-Aufnahmen belegen diese quantitativen Unterschiede: Für das SGS-Pulver ist die Versinterung der kleineren Partikeln mit der Oberfläche eines bereits gewachsenen Agglomerats typisch. Bei höheren Kalzinationstemperaturen sintern die Primärpartikel zusammen und glätten dadurch die Agglomeratoberfläche (Abbildung 4.7).

Die SGS-Partikel zeichnen sich außerdem durch verschiedene Oberflächendefekte wie Poren und Risse aus (Abbildung 4.7 unten). Ihr Auftreten ist unabhängig von der Wärmebehandlungstemperatur und ist für die nasschemisch hergestellten Pulver typisch. Als Ursache wurden die Abgabe organischer Bestandteile des Precursors und die damit einhergehende Volumenänderung während der Pulversynthese angenommen.

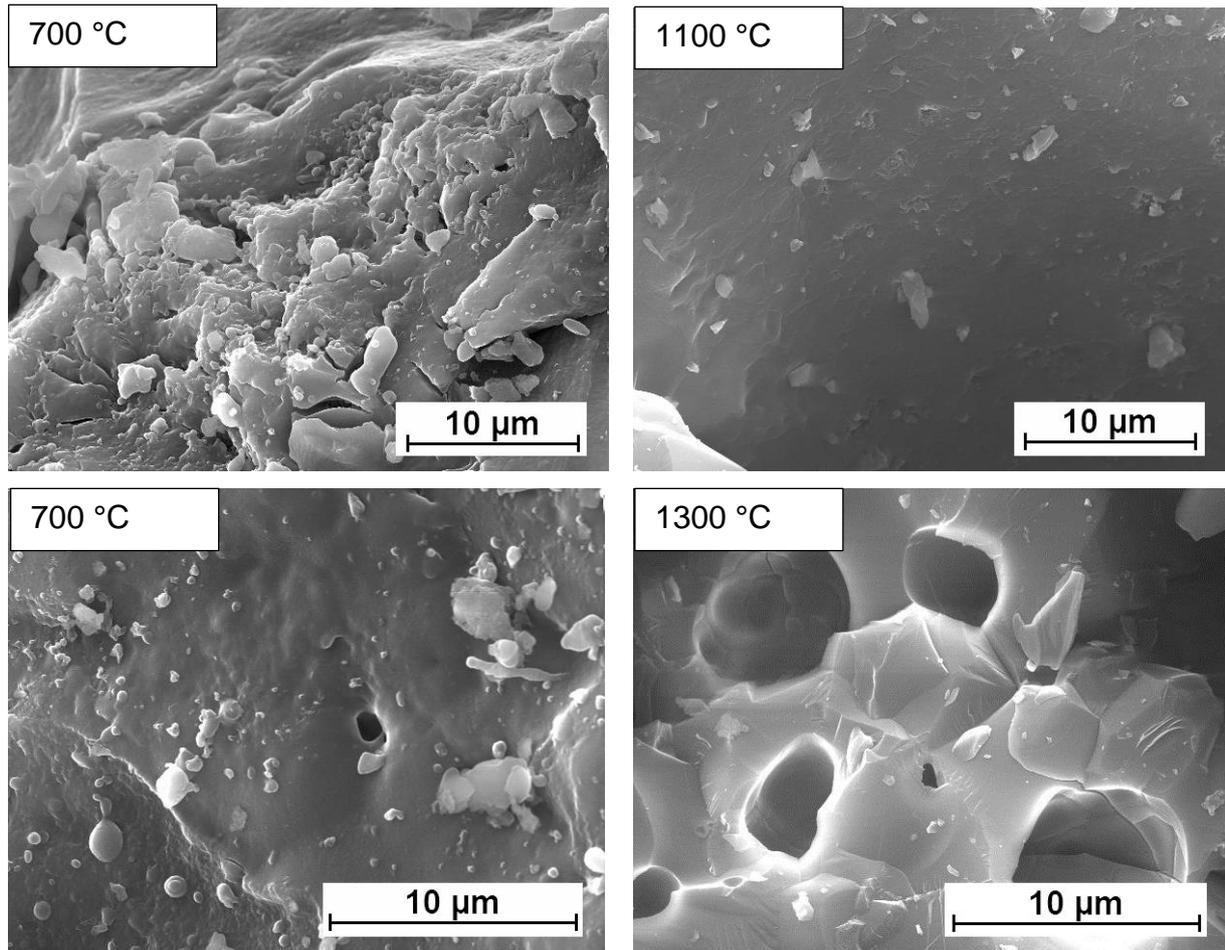


Abbildung 4.7 REM-Aufnahmen des SGS-Pulvers nach unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen.

Die Primärpartikel des FKS-Pulvers ohne und bei Wärmebehandlung mit niedrigen Temperaturen zeigen nur einen geringen Sintergrad. Die verzweigte Struktur der Teilchen und die durch eine große Korngrenzenzahl verlängerten Diffusionswege verhinderten vermutlich die Agglomeratbildung aus Primärpartikeln. Aus REM-Aufnahmen (Abbildung 4.8) wird ersichtlich, dass die temperaturbedingte Änderung der Morphologie der FKS-Pulver deutlich stärker ausgeprägt ist, als bei den SGS-Pulvern.

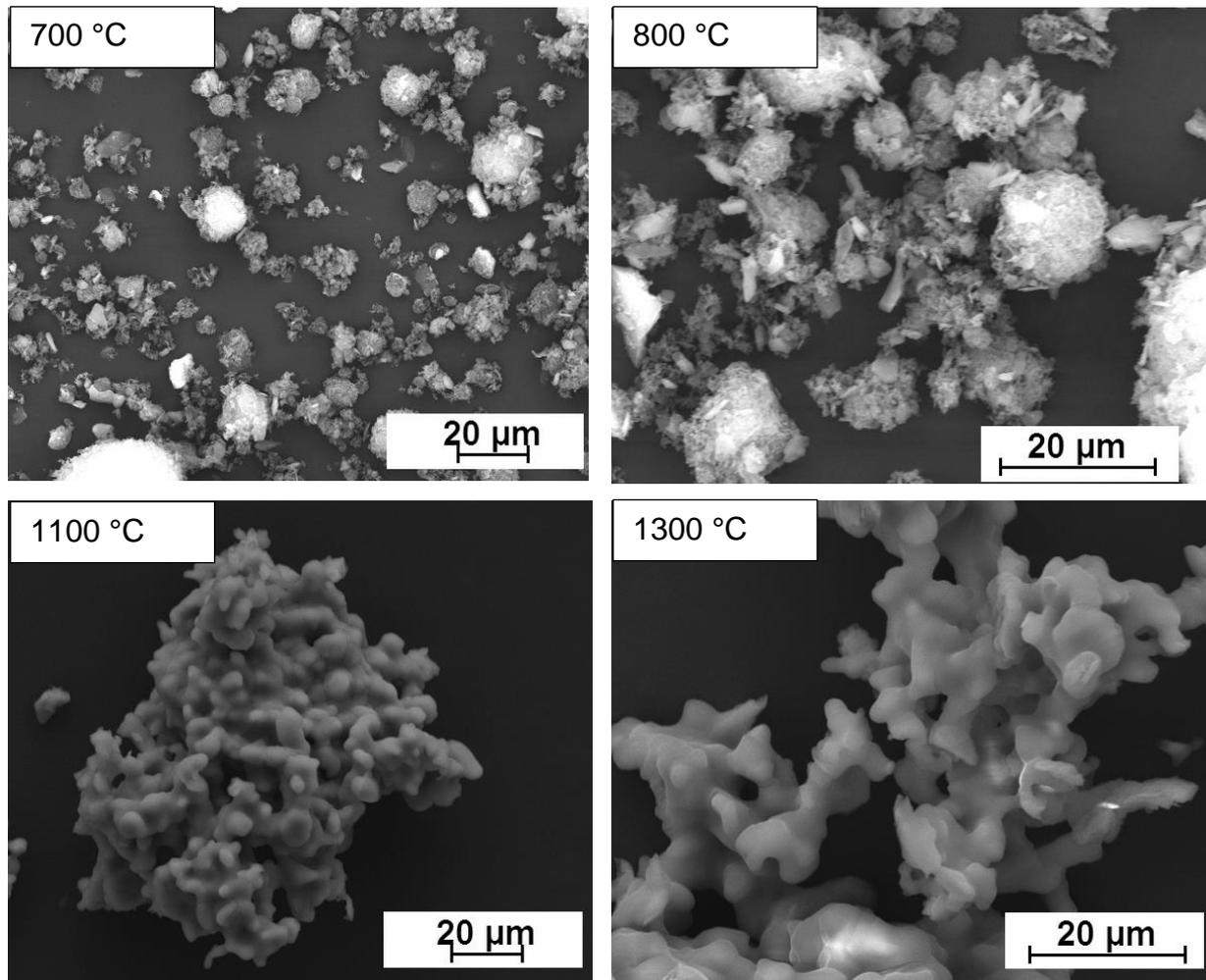


Abbildung 4.8 REM-Aufnahmen des FKS-Pulvers nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen.

#### 4.1.2. Wärmedehnung der $\beta$ -Eukryptite

##### *Temperaturabhängige XRD Messungen*

Die Messungen des thermischen Verhaltens der Elementarzellenparameter beider Probenserien zeigten tendenziell gute Übereinstimmung mit bisherigen Arbeiten [202]. Während die Werte entlang der a-Achse mit zunehmender Temperatur eine stetige Zunahme aufweisen, kontrahiert die Elementarzelle entlang der c-Achse. Das gesamte Volumen zeigt dabei nur eine geringfügige, temperaturabhängige Änderung (Abbildung 4.9).

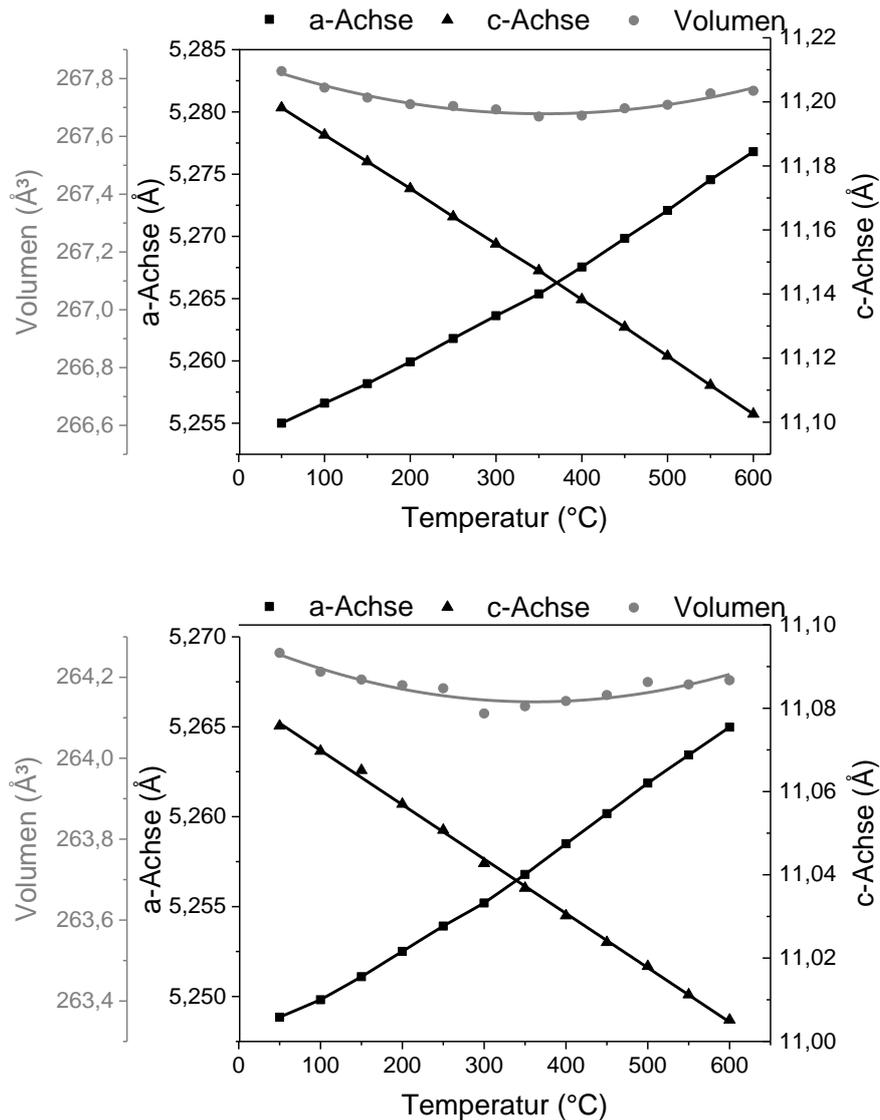


Abbildung 4.9 Änderung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  sowie des EZ-Volumens von  $\beta$ -Eukryptit als Funktion der Temperatur: oben – FKS-Pulver; unten – SGS-Pulver.

Das Elementarzellvolumen kontrahiert bei Erwärmung bis auf 350 °C und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung bis 600 °C wieder zu. Dieses Verhalten resultiert aus dem geringfügig negativen WAK im Temperaturbereich von 50 °C bis 600 °C, der bei Pulvern aus beiden Syntheseverfahren gleichermaßen  $-0,46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten, die zwischen  $-0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [60] und  $-0,61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegen [52]. Trotz gleicher Volumenausdehnungskoeffizienten unterscheiden sich die einzelnen Ausdehnungskoeffizienten entlang der Achsen voneinander: Entlang der  $c$ -Achse wurde ein Wert von  $5,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für SGS und  $7,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für FKS-Pulver gemessen; entlang der  $a$ -Achse betrug der Wert für das SGS-Pulver  $-11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  SGS und für das FKS-Pulver  $-15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Das SGS-Pulver zeigte eine geringe Abweichung der Gitterkonstanten, die Gitterkonstanten des FKS-Pulvers stimmten jedoch gut mit den Werten für den stöchiometrischen  $\beta$ -Eukryptit überein [202]:  $7,26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-16,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entlang der

a- bzw. der c-Achse. Die a/c Verhältnisse stimmen ebenfalls gut mit denjenigen aus der Literatur überein ( $a/c_{\text{FKS}}$ : 0,95; a/c aus [52]: 0,94). Die niedrigeren Gitterparameter beim nasschemisch hergestellten  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  und das größere a/c Verhältnis, weisen, wie bereits oben angedeutet, auf einen niedrigeren Ordnungsgrad des Produktes hin.

Die Darstellung der relativen Ausdehnung, Abbildung 4.10, veranschaulicht die (geringen) Abweichungen des Ausdehnungsverhaltens der unterschiedlich hergestellten Pulver voneinander. Das SGS-Pulver zeigt zwar eine geringfügig niedrigere Temperaturabhängigkeit; die Volumendehnung zeigte jedoch keine synthesebedingten Unterschiede zwischen beiden Probenreihen.

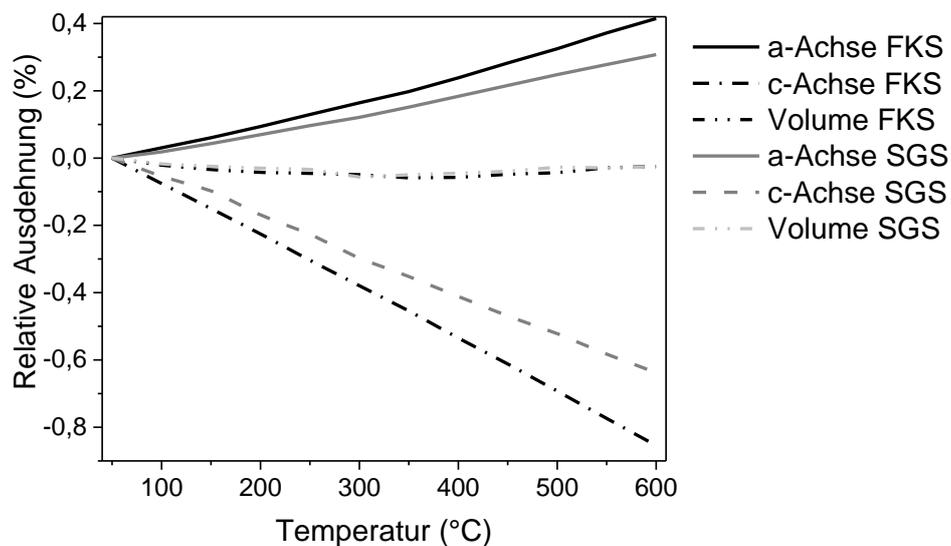


Abbildung 4.10 Relative Änderung der thermischen Ausdehnung von a- und c-Achse der  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Elementarzelle und des resultierenden EZ-Volumens.

### ***Einfluss der Kalzinationstemperatur auf das thermische Verhalten der $\beta$ -Eukryptit-Proben***

Da das SGS-Pulver trotz Zugabe von Presshilfsmitteln und Variation der Pressparameter sich nicht zu messbaren Formkörpern verpressen ließ, sind in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse des FKS-Pulvers dargestellt.

Entsprechend den von der Erhöhung der Kalzinationstemperatur verursachten Veränderungen der Phasenzusammensetzung wurde auch ein unterschiedliches thermisches Ausdehnungsverhalten beobachtet (Abbildung 4.11, links). Der Wert der Wärmeausdehnung verringert sich mit Zunahme der Kalzinationstemperatur und erst nach Wärmebehandlung bei 1100 °C zeigt die Probe negative Wärmedehnung.

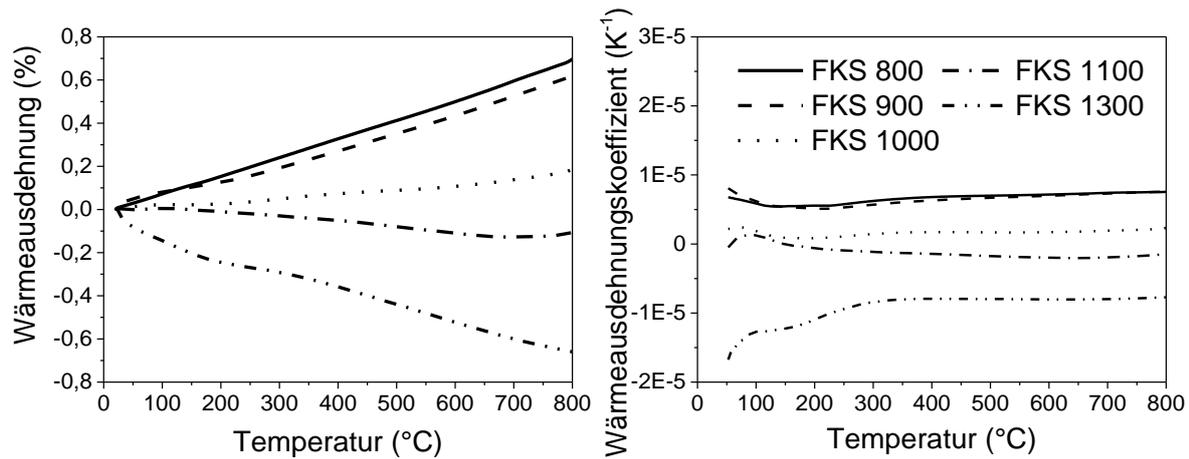


Abbildung 4.11 Relative Wärmedehnung (links) und WAK (rechts) gepresster FKS-Proben nach verschiedenen Kalzinationstemperaturen.

Beim Vergleich der Wärmedehnung der polykristallinen Probe mit der der EZ-Parameter wurde festgestellt, dass die polykristalline Probe einen niedrigeren WAK-Wert aufweist. Ein solches Verhalten wurde bereits von *Gillery und Bush* [202] und später von *Pelletant* [60] beschrieben. Dieser Unterschied wird damit erklärt, dass die Anisotropie der Ausdehnung komplexe Spannungszustände in den einzelnen Kristalliten hervorruft, die stark genug sind, um Rissbildung zu verursachen. Zudem fördert die Zunahme der Kristallitgröße einen niedrigeren WAK, da mit Wachstum der  $\beta$ -Eukryptit-Kristallite auch die Neigung zur Rissbildung steigt. Die höhere Kalzinationstemperatur kann das Kornwachstum unterstützen, wodurch die Gefahr der Rissbildung erhöht und der niedrigere WAK für solche Proben erklärbar wird.

#### 4.1.3. Eigenschaften des Zirkoniumwolframat

##### *Charakterisierung des Precursorpulvers vor der Wärmebehandlung*

Die Herstellung des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  erfolgte aus den Metalloxid-Vorstufen  $\text{WO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ , wobei verfahrensbedingt Unterschiede im Reaktionsverlauf erwartet wurden: In der Sol-Gel-Synthese werden zwar auch (nach den entsprechenden Kalzinationsschritten) die Ausgangsoxide zur Verfügung gestellt. Deutliche Unterschiede zur Festkörpersynthese bestehen jedoch in der Partikelgröße, -morphologie, -oberfläche und deren Kontakt zueinander, was auf Unterschiede in den Reaktivitäten oder sogar Reaktionswegen schließen lässt. Die festkörperchemisch und nasschemisch erhaltenen Pulver wurden qualitativ und quantitativ mittels XRD charakterisiert. Um die eingesetzten Massenanteile der Oxide im Precursorpulver zu erfassen, wurde auch die Dichte gemessen. Diese Messungen zeigen bedeutende Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der untersuchten Materialien, siehe Tabelle 4.6.

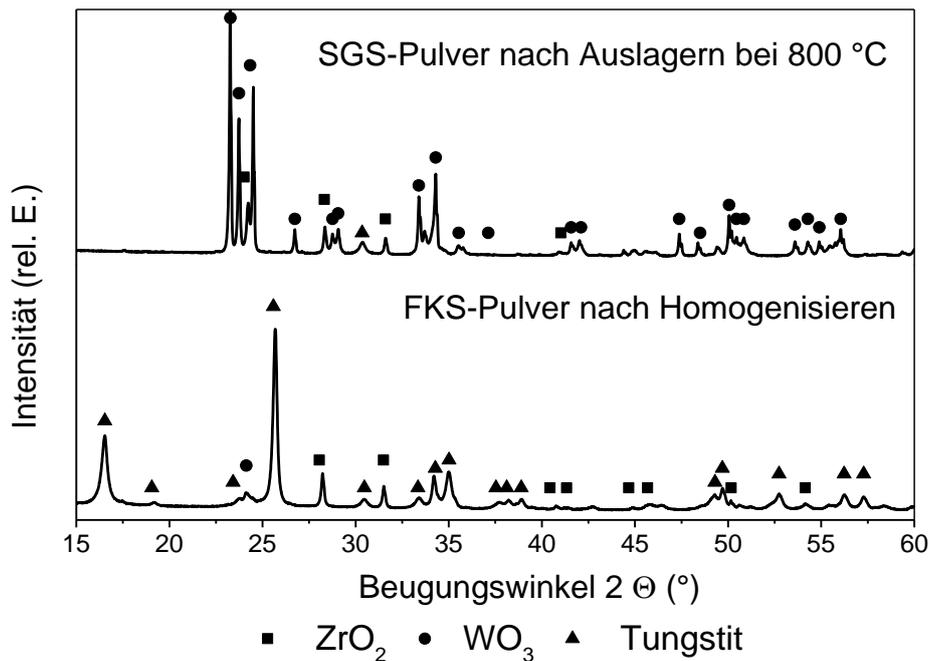


Abbildung 4.12 Röntgendiffraktogramme der Ausgangspulver für die  $ZrW_2O_8$ -Synthese vor der Wärmebehandlung; FKS: nach Mischen in Planetenkugelmühle; SGS nach Trocknung des Synthesegels bei 800 °C über 12 Stunden.

In Abbildung 4.12 sind die Diffraktogramme der SGS- und FKS-Pulver dargestellt. Während das nasschemisch erhaltene Pulver erwartungsgemäß aus dem  $ZrO_2/WO_3$ -Gemisch besteht, weist das FKS-Pulver Tungstite ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) als Hauptphase auf. Das Monohydrat des Wolfram-(VI)-oxids weist eine orthorhombische Struktur auf und ist das Produkt der Hydratation, so wie es auch in  $WO_3$ -haltigen Erzen gefunden wird [203]. Phasenzusammensetzungen und Dichte beider Pulver sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6 Phasenzusammensetzungen und die Dichte der Precursorpulver

	Phasenanteil (Ma.-%)			Dichte, ( $g \cdot cm^{-3}$ )
	$ZrO_2$	$WO_3$	$WO_3 \cdot H_2O$	
<b>Festkörpersynthese</b>	8	22	70	5,60
<b>Sol-Gel-Synthese</b>	24	73	3	6,93

Mit den theoretischen Dichten der Oxide ( $\rho_{WO_3} = 7,28 g \cdot cm^{-3}$  und  $\rho_{ZrO_2} = 5,56 g \cdot cm^{-3}$ ) und einem molaren Verhältnis dieser von 2:1 sollten die Dichten der bei 800 °C ausgelagerten Pulver je  $6,85 g \cdot cm^{-3}$  betragen. Die Dichte des SGS-Pulvers stimmt mit einem Wert von  $6,93 g \cdot cm^{-3}$  gut mit dieser theoretischen Dichte überein. Die mit  $5,60 g \cdot cm^{-3}$  deutlich niedrigere Dichte des FKS-Pulvers hingegen wurde auf die Bildung von Tungstite mit  $\rho_{WO_3 \cdot H_2O} = 5,57 g \cdot cm^{-3}$  zurückgeführt.

### Synthese des $ZrW_2O_8$

Teilaspekte der Umwandlungsprozesse der Ausgangsgemische wurden thermoanalytisch untersucht. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Pulver erlaubt es, Unterschiede in den Syntheserouten zu identifizieren. Die Ergebnisse für SGS- und FKS- $ZrW_2O_8$  sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

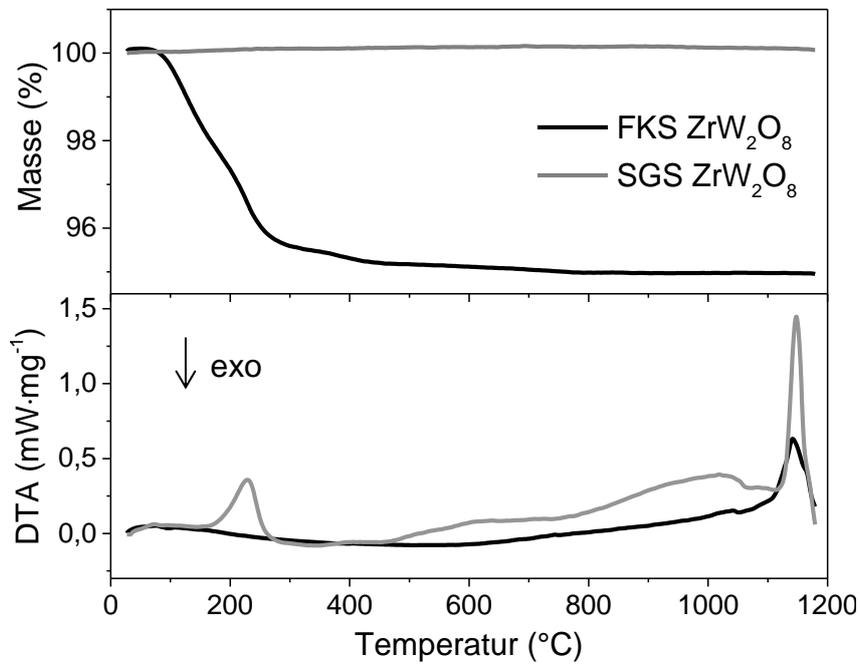


Abbildung 4.13 Thermogramme des SGS- und FKS- $ZrW_2O_8$ .

Das durch Kalzination des Lyogels bei 700 °C gewonnene SGS-Pulver zeigt über den gesamten Temperaturverlauf weder einen nennenswerten Masseverlust noch signifikante DTA-Signale. Dies deutet darauf hin, dass alle ausgangsstoff- und synthesebedingt enthaltenen Teilkomponenten wie Organika und Wasser durch Wärmebehandlung des Lyogels entfernt wurden und das erhaltene Pulver nur aus dem Oxidengemisch besteht; dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie überein. Im Vergleich dazu wird beim FKS-Pulver bis 300 °C eine Masseabnahme von etwa 5 % beobachtet, da aus dem Wolframoxid-Hydrat Kristallwasser freigesetzt wird. Diese Reaktion schlägt sich im Auftreten eines endothermen Signals im Verlauf der DTA-Kurve mit Maximum bei etwa 210 °C nieder. Ein Hochtemperatur-DTA-Signal um 1100 °C wurde wiederum bei beiden Proben gefunden. Dieses wurde der  $ZrW_2O_8$ -Bildung zugeordnet, und diese Festkörperreaktion führte zu keiner weiteren Masseänderung [156].

Da mit der langsamen Abkühlung das Zersetzen des  $ZrW_2O_8$  in seine Ausgangsoxide einhergeht, konnte in der Abkühlkurve ein exothermes Signal beobachtet werden.

Die Ergebnisse der XRD-Messungen zeigten bei allen wärmebehandelten Proben unabhängig von Syntheseweg und Haltedauer  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  als Hauptphase, daneben geringe Anteile an nicht umgesetzten Ausgangsphasen (Abbildung 4.14).

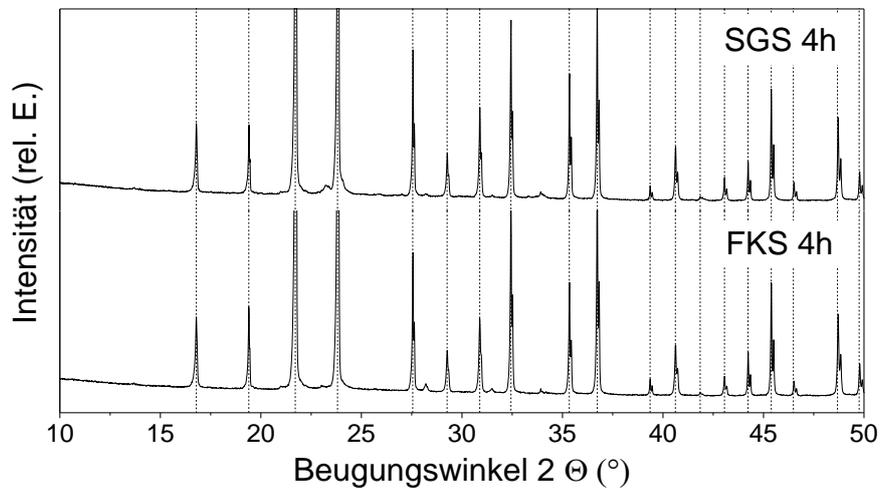


Abbildung 4.14 Röntgendiffraktogramme der  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Produkte nach Wärmebehandlung bei 1100 °C über 2 Stunden.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Phasenzusammensetzung des erhaltenen Werkstoffs und der Kalzinationsdauer aufzuspüren, wurden von losen Pulvern und von uniaxial zu Formkörpern verpressten und wieder aufgemahlene Proben Rietveld-Verfeinerungen nach Wärmebehandlung durchgeführt. Bei den verpressten und wieder aufgemahlene Proben wurde der Einfluss des Kompaktierungsprozesses auf die Phasenzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7 Phasenanteile der  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Proben nach unterschiedlichen Synthesedauern.

		Phasenanteil (Ma.-%)		
		$\text{WO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrW}_2\text{O}_8$
<b>Festkörpersynthese</b>	<b>2 h</b>	2	3	95
	<b>4 h</b>	3	3	94
	<b>8 h</b>	1	3	96
	<b>2 h, gepresst</b>	1	2	97
<b>Sol-Gel-Synthese</b>	<b>2 h</b>	2	2	96
	<b>4 h</b>	3	3	94
	<b>2 h, gepresst</b>	4	4	92

Ein Einfluss der Haltedauer auf die Phasenzusammensetzung über 2 Stunden hinaus konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die Restphasenanteile lagen für jede Ausgangsphase stets unterhalb von 4 Ma.-%. Selbst das 8-stündige Halten lieferte kein reines Zirkoniumwolframat. Zunächst wurden diese nur geringfügigen Unterschiede auf den Abschreckprozess der Proben in flüssigem Stickstoff zurückgeführt.

Die Elementarzellenparameter der erhaltenen Phasen sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Alle Proben zeigen diesbezüglich gute Übereinstimmung mit Literaturwerten und weisen kaum Unterschiede nach Variation der Herstellungsmethode oder Synthesedauer auf [204].

Tabelle 4.8 Gitterparameter der  $ZrW_2O_8$ -Pulver nach unterschiedlichen Synthesedauern

	<b>a-Achse (Å)</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>FKS 2h</b>	9,15504	767,33
<b>FKS 4h</b>	9,15456	767,21
<b>SGS 2h</b>	9,15528	767,39
<b>SGS 4h</b>	9,15539	767,41
<b>Vergleichswerte aus [204]</b>	9,1546	767,2

### ***Partikelmorphologie und -größe***

Ein schneller Reaktionsverlauf kann durch kleinere Primärpartikel und somit kurze Diffusionswege unterstützt werden. Bei der Herstellung des  $ZrW_2O_8$  ist eine vergleichsweise schnelle Reaktion für die Produktzusammensetzung wichtig, da Wolframoxid bei hohen Temperaturen flüchtig ist und somit größere Anteile recht schnell verdampfen können, bevor es mit Zirkoniumoxid reagiert [32].

Nach Kalzination war die Partikelgröße des FKS-Pulvers deutlich geringer als die Partikelgröße des SGS-Pulvers. Jedoch stieg die mittlere Partikelgröße während der Synthese und war nach 2 h Haltezeit beim FKS-Pulver, geringfügig größer als beim SGS-Pulver (72  $\mu\text{m}$  und 67  $\mu\text{m}$ ). Weitere 2 h Kalzination führten zu keiner signifikanten Größenzunahme beim FKS-Pulver. Das SGS-Pulver zeigt hingegen ein verhältnismäßig geringes Partikelgrößenwachstum nach 2 h und eine deutliche Zunahme bei weiteren 2 h Haltedauer, siehe Tabelle 4.9.

Tabelle 4.9 Ergebnisse der Partikelgrößenmessung des nach FK- bzw. SG-Synthese hergestellten  $ZrW_2O_8$  vor und nach Kalzination bei 1170 °C über 2 und 4 Stunden.

	Festkörpersynthese			Sol-Gel-Synthese		
	unbehandelt	2 h	4 h	unbehandelt	2 h	4 h
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	5,4	72	83	54,2	67	103
$A_{s,v}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	5,6	0,3	0,3	0,8	0,3	0,2

Bemerkenswert ist der signifikante Unterschied der spezifischen Oberfläche beider Ausgangspulver. Der deutlich kleinere Wert beim SGS-Pulver wurde auf die größeren Partikel und einen möglicherweise engeren Kontakt zurückgeführt. Bei beiden Pulvern wurde eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche nur beim Übergang von den Oxidgemischen zur Zielphase beobachtet, die Verlängerung der Haltedauer führte nicht zu wesentlichen Änderungen. REM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 verdeutlichen die Unterschiede der Partikelmorphologie.

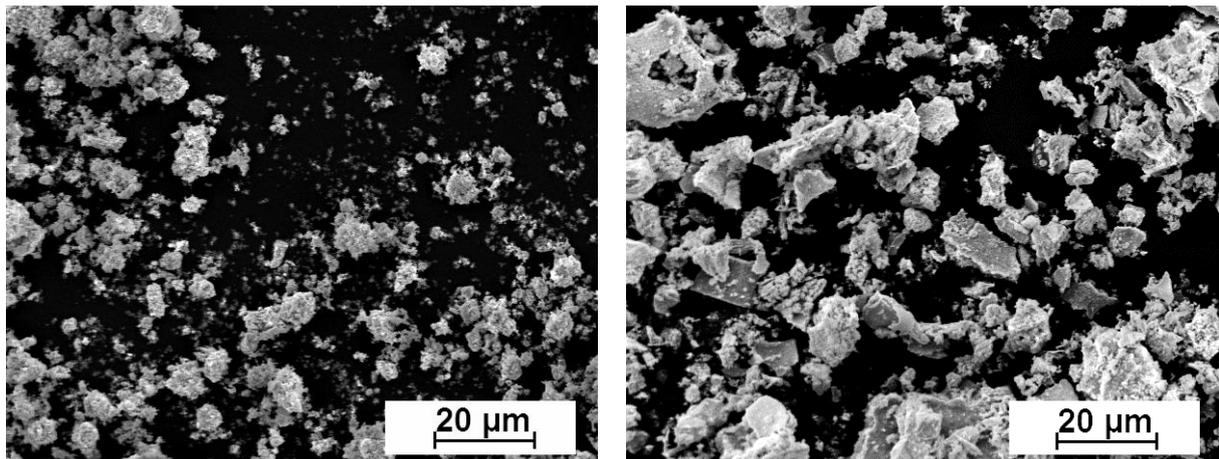


Abbildung 4.15 REM-Aufnahme des FKS- (links) und des SGS-  $ZrW_2O_8$ -Pulvers (rechts) nach Kalzination bei 1100 °C über 4 Stunden.

#### 4.1.4. Dilatometrische Untersuchungen

##### *Temperaturbedingte Veränderungen im Röntgendiffraktogramm*

Ein Vergleich der Diffraktogramme, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, bestätigt die in der Literatur beschriebene Strukturumwandlung. Der Übergang von  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  ( $P2_13$ ) zu  $\beta$ - $ZrW_2O_8$  ( $Pa-3$ ) wird von der Auslöschung der (111)- und (221)-Reflexe begleitet, was aus Abbildung 4.16 hervorgeht.

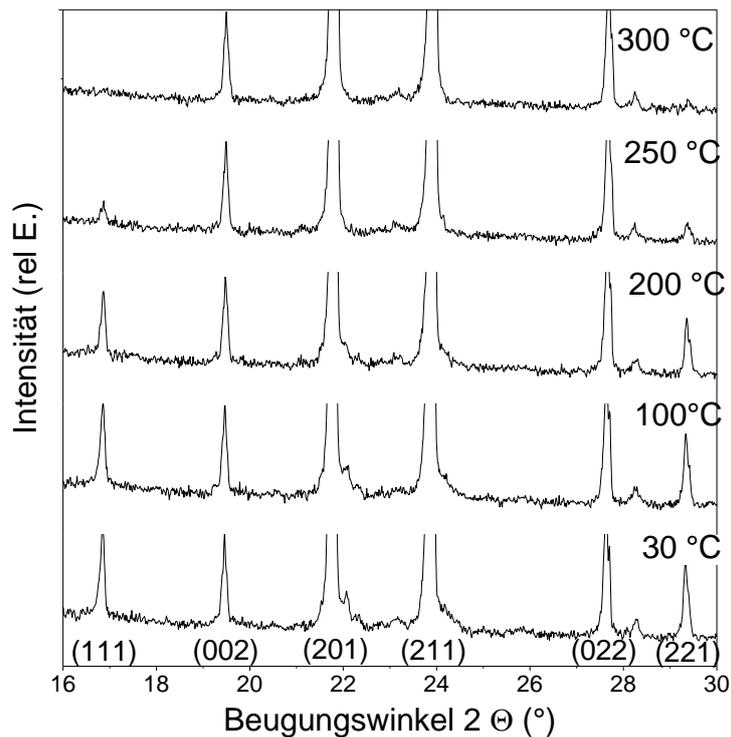


Abbildung 4.16 Änderungen im Pulverdiffraktogramm mit zunehmender Temperatur, die zur  $\alpha \rightarrow \beta$  Umwandlung führt.

Die  $\alpha \rightarrow \beta$  Umwandlung macht sich auch im thermischen Verhalten bemerkbar: So, wie die (111)- und (221)-Reflexe zwischen 250 °C und 300 °C verschwinden, zeigt sich im Thermogramm auch eine Abweichung vom linearen Verlauf in diesem Temperaturbereich. In Abbildung 4.17 ist der relative thermische Ausdehnung für eine FKS-Pulverprobe dargestellt. Der WAK der SGS-Probe ist geringfügig größer, siehe Tabelle 4.10.

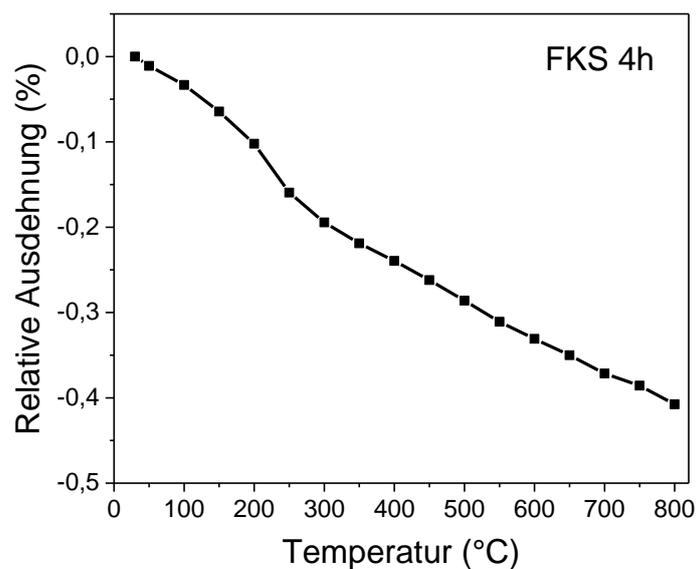


Abbildung 4.17 Aus XRD-Daten ermittelte relative Ausdehnung der Gitterparameter des FKS-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nach 4 h Haltedauer bei 1100 °C und Quenchen in Stickstoff.

Änderung der Elementarzellenparameter spiegeln die strukturellen Veränderungen zwischen 200 °C und 300 °C deutlich wider. Dieser Temperaturbereich ist deutlich höher als der in der Literatur berichtete Temperaturbereich zwischen 160 °C und 180 °C [205].

Tabelle 4.10 Aus XRD-Daten berechnete WAK des  $\alpha$ - und  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als Funktion von Syntheseweg und Synthesedauer.

	WAK ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )			
	FKS		SGS	
	2 h	4 h	2 h	4 h
$\alpha_{\text{ZrW}_2\text{O}_8}$ (30 °C-250 °C)	-7,46	-7,25	-6,56	-6,31
$\beta_{\text{ZrW}_2\text{O}_8}$ (260 °C-750 °C)	-4,28	-4,53	-4,97	-4,49

### ***Dilatometrische Untersuchungen uniaxial gepresster Proben***

Nach der Synthese und dem Abschrecken der verpressten Proben wurde festgestellt, dass sich in den FKS-Proben eine große Anzahl an Rissen entwickelte, wodurch es nicht möglich war, Proben mit geeigneter Geometrie für Messungen im Schubstangendilatometer herzustellen. Deshalb sind diese Untersuchungen auf die SGS-Proben beschränkt.

Die Längenausdehnung der SGS Proben ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Der für die  $\alpha \rightarrow \beta$  Umwandlung charakteristische Knickpunkt befindet sich in diesem Fall bei 160 °C und stimmt mit Literaturwerten gut überein [205]. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der XRD-Analyse (vgl. Abbildung 4.18;  $\alpha$ - $\beta$ -Übergang bei etwa 250 °C) und den dilatometrischen Messungen wurde auf die hohen Aufheizgeschwindigkeiten bei den XRD-Messungen und mögliche Ungenauigkeiten bei der Temperaturerfassung, also auf einen systematischen Fehler zurückgeführt und spielt für die weiteren Betrachtungen keine unmittelbare Rolle.

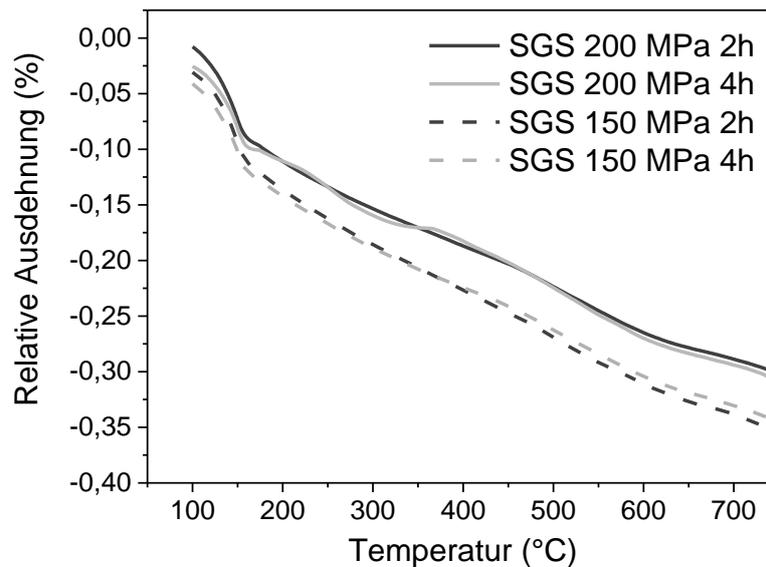


Abbildung 4.18 Mittels Schubstangen-Dilatometrie ermittelte, relative Längenausdehnung von SGS-Proben als Funktion von Pressdruck und Synthesedauer

Bei der Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten wurden die Werte jeweils einzeln für  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> im Temperaturbereich von 25 °C bis 160 °C und für  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> im Temperaturbereich von 160 °C bis 750 °C ermittelt (siehe Tabelle 4.11). Die Werte liegen etwas oberhalb der Literaturwerte, bei denen für  $\alpha$  (<sub>25-165°C</sub>) =  $-8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und für  $\beta$  (<sub>165-777°C</sub>) =  $-4,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  publiziert wurde [5].

Bei höherem Pressdruck wurde ein niedrigerer WAK erreicht, ein merklicher Einfluss der Haltedauer wurde nicht festgestellt.

Tabelle 4.11 Aus den dilatometrischen Messungen ermittelte WAK der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als Funktion des Pressdrucks und der Synthesedauer (nur SGS-Pulver).

	WAK ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )			
	150 MPa		200 MPa	
	2 h	4 h	2 h	4 h
$\alpha_{\text{ZrW}_2\text{O}_8}$ (30 °C-160 °C)	-7,56	-6,38	-8,29	-8,31
$\beta_{\text{ZrW}_2\text{O}_8}$ (160 °C-750 °C)	-3,62	-4,13	-4,15	-3,84

REM-Aufnahmen zeigen hingegen eine deutliche Veränderung des Gefüges der gepressten Proben. Mit zunehmender Haltedauer ändern sich Porenanzahl und -größe in beiden Probenserien: Die Anzahl der Poren verringert sich. Beim FKS-Werkstoff nimmt auch die Porengröße ab, vgl. Abbildung 4.19 oben. Abschließende Aussagen zu Unterschieden im Sinterverhalten können jedoch aufgrund des geringen Umfangs und des vergleichsweise kleinen Parameterfeldes dieser Untersuchungen nicht getroffen werden.

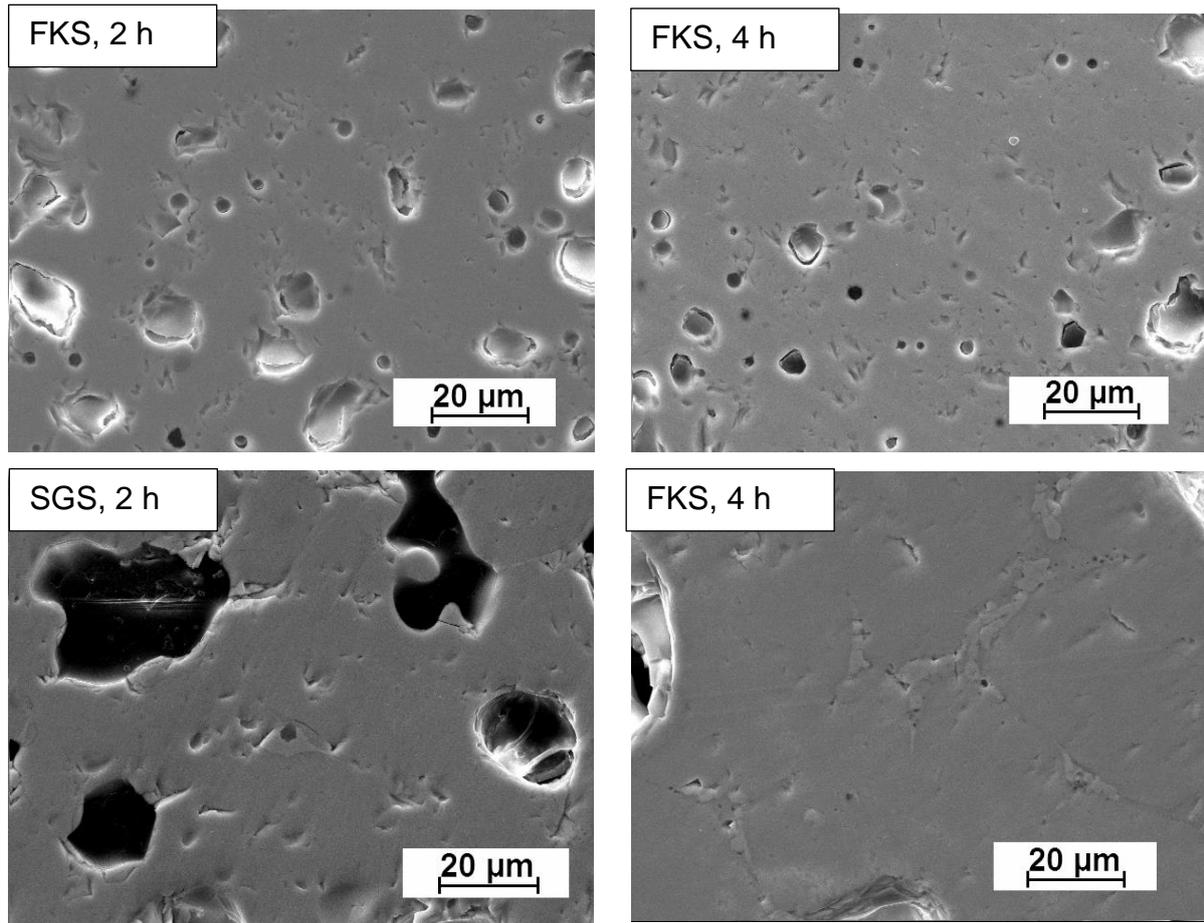


Abbildung 4.19 REM-Aufnahme der bei 150 MPa gepressten Proben nach Kalzination bei 1100 °C und Quenchen in flüssigem Stickstoff.

Der Einfluss des Pressdrucks bei der ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Kompaktkörper-Herstellung auf das Gefüge des Werkstoffs ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Beim Vergleich der REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass sich dieser nicht merklich verändert. Eine visuell wahrnehmbare Veränderung der Porengröße oder Porenanzahl wurde ebenfalls nicht wahrgenommen. Die Bildung der Sinterkeramik mit Poren und Gefügedefekten scheint somit weitgehend unabhängig vom gewählten Pressdruck im untersuchten, vergleichsweise kleinen Druckbereich zu sein. Untersuchungen zum Einfluss des Pressdrucks auf das Gefüge sollten daher Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

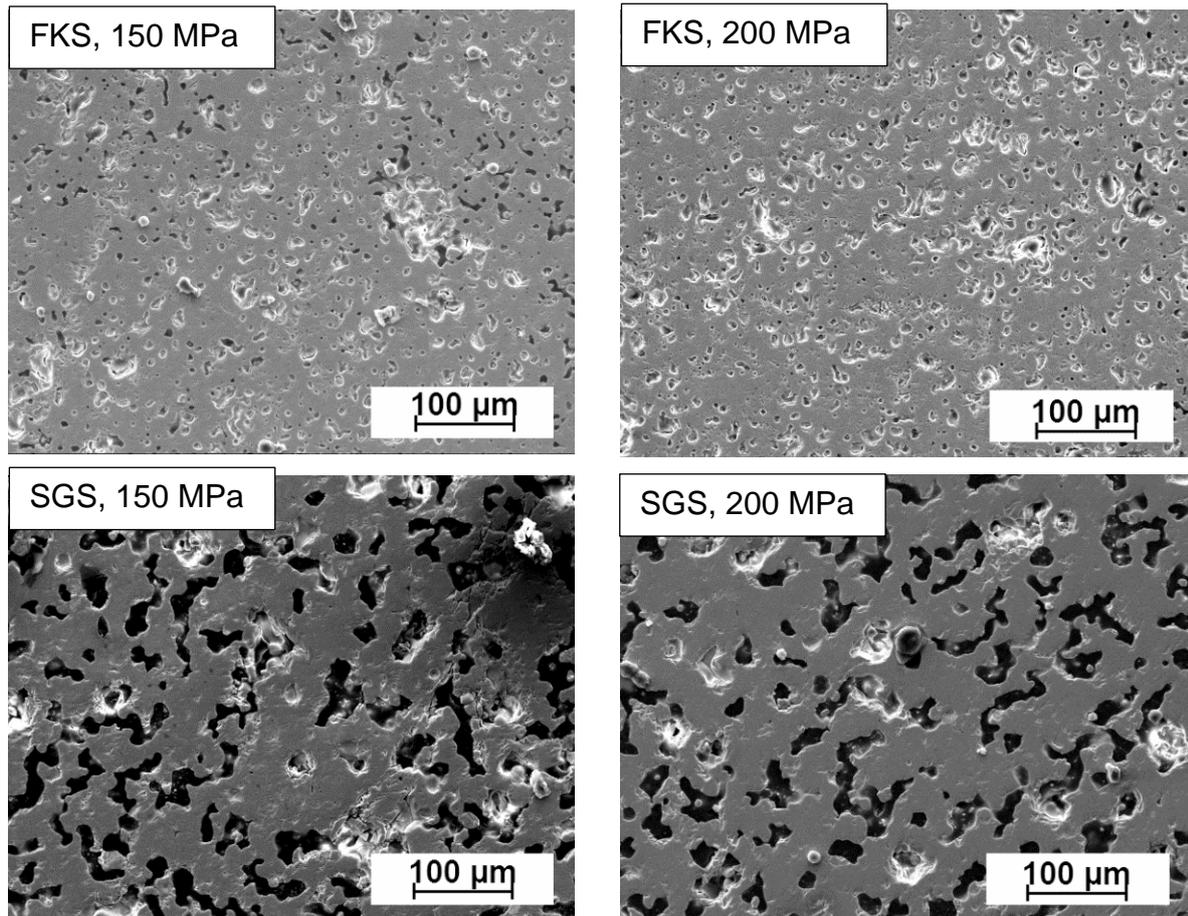


Abbildung 4.20 REM Aufnahme gepresster Proben nach 2-stündiger Kalzination bei 1100 °C und Quenchen in flüssigem Stickstoff in Abhängigkeit vom Pressdruck.

Die ermittelten Eigenschaften der synthetisierten NTE-Füllstoffe –  $\beta$ -Eukryptit und Zirkoniumwolframat - sind mit den in der Literatur publizierten Eigenschaften gut vergleichbar [52]. Die röntgenographisch ermittelten Elementarzellenparameter von  $\beta$ -Eukryptit veranschaulichen in gelungener Weise die Bildung der reinen Substanz aus dem bei niedrigeren Temperaturen synthetisierten Mischkristall mit höherem  $\text{SiO}_2$ -Anteil. Der Einfluss des  $\text{SiO}_2$ -Anteils auf die Gitterparameter ist auch für weitere Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix interessant, da füllstoffverändernde Reaktionen mit Komponenten der polymerabgeleiteten Matrix nicht ausgeschlossen werden können. Damit steht sogar eine Methodik zur Verfügung, die den möglichen Ablauf solcher Reaktionen identifizieren kann. Die Herstellung von  $\beta$ -Eukryptit als NTE-PDC-Füllstoff erfolgte mit einer Kalzinationstemperatur von 1300 °C. Dilatometrische Untersuchungen beider Füllstoffarten zeigten das gewünschte negative Wärmedehnungsverhalten bei Temperaturzunahme. Damit wurden diese Füllstoffe als einsetzbar für die Herstellung und die Steuerung der Wärmedehnung von NTE-PDCs qualifiziert. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung dieser Werkstoffe vorgestellt.

## 4.2. Verbundwerkstoffe mit dem Füllstoff $\beta$ -Eukryptit

### 4.2.1. Thermische Analyse

Die thermische Analyse liefert wichtige Informationen zur Werkstoffbildung aus den Ausgangskomponenten. In Abbildung 4.21 sind mittels Schubstangen-Dilatometrie, DTA und TG erhaltene Ergebnisse unpyrolysierter Proben gegenübergestellt, um eine Übersicht über Teilprozesse während der Pyrolyse zu erhalten. In dieser Abbildung sind die in Argon und in Stickstoff aufgenommenen Kurven gemeinsam dargestellt, da das Verhalten in diesen Atmosphären nahezu identisch ist. Auf einige wenige, durch die Messatmosphäre bedingte Besonderheiten wird später genauer eingegangen. Hier und folgend sind die in Argon aufgenommenen Kurven mit einer durchgezogenen Linie und die in Stickstoff gemessenen Kurven mit einer punktierten Linie gekennzeichnet.

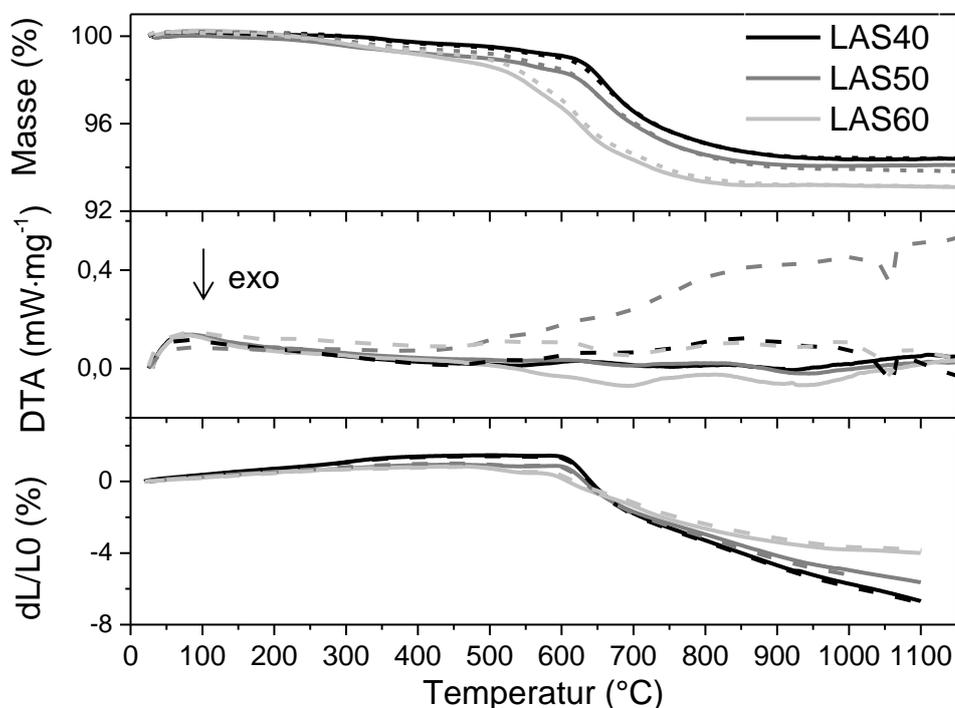


Abbildung 4.21 Ergebnisse der thermischen Analyse des LAS-Systems (oben: Thermogravimetrie; Mitte: Differenz-Thermoanalyse; unten: Dilatometrie): durchgezogene Linie – Pyrolyse in Argon; gestrichelte Linie – Pyrolyse in Stickstoff; die Zahl hinter der Probenbezeichnung entspricht der Füllstoff-Volumenfraktion.

Während des Aufheizens zeigen die TG-Kurven, Abbildung 4.21 oben, drei aufeinanderfolgende Bereiche zwischen Raumtemperatur und 900 °C. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 200 °C wurde eine geringe Masseabnahme beobachtet. Die in diesem Temperaturbereich ablaufende Vernetzung ermöglicht nicht nur eine duroplastische Umwandlung und den Erhalt der gewünschten Form, sondern bewirkt auch einen geringfügigen Masseverlust durch die Abspaltung von Kondensaten wie Wasser und Ethanol sowie durch die Abgabe von oligomeren

Bestandteilen des polymeren Precursors [206;207]. Die Werte der Masseverluste betragen geordnet nach steigendem Füllstoffanteil 0,21 %, 0,45 % und 1,17 %. Bei Temperaturen etwas oberhalb von 200 °C nimmt der Masseverlust weiter zu.

Bei höheren Temperaturen, etwa ab 350 °C, beginnt die thermische Zersetzung des präkeramischen Polymers, die durch einen höheren Masseverlust gekennzeichnet ist. Nach Literaturangaben beginnt die Polymer-Keramik-Umwandlung des eingesetzten Polysiloxanes bei oberhalb 400 °C und setzt sich bis 800 °C fort, wobei Methan freigesetzt wird [206;208;209]. Im Temperaturbereich von 500 °C bis 800 °C wurden auch Schwankungen des DTA-Signals registriert, jedoch überlappen sich verschiedene Umbauprozesse und lassen keine eindeutige Aussage über die Art dieser Teilprozesse zu. Die DTA-Signale sind umso schwächer, je geringer der Masseverlust bei der entsprechenden Zusammensetzung ist. Das Maximum des Masseverlustes wird bei etwa 840 °C erreicht und beträgt in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt mit Zunahme desselben 3,72 %, 4,40 % und 6,91 %, und der gesamte Masseverlust beträgt bei allen Proben trotz unterschiedlicher Zusammensetzung nicht mehr als 7 %.

Ab etwa 800 °C ist der molekulare Umwandlungsprozess weitgehend abgeschlossen und die Werkstoffe zeigen keinen weiteren Masseverlust. Die Masse bleibt stabil bis hin zu 1150 °C (in dieser Arbeit das Ende des untersuchten Temperaturbereichs).

Diese drei Stadien wurden bei allen Proben beobachtet. Die unterschiedlichen Füllstoffanteile beeinflussen nur die Größenordnung der ablaufenden Änderungen, üben aber keine Wirkung auf den Verlauf des Thermogramms aus. Jedoch hängt der resultierende Masseverlust vom Füllstoffanteil ab. Dabei zeigt das System eine ungewöhnliche Abhängigkeit: Der Masseverlust nimmt mit steigendem Füllstoffanteil ab. Das Füllstoffverhalten von  $\beta$ -Eukryptit wurde vor Beginn der Untersuchungen als inert angenommen, wobei die umgekehrte Tendenz, also die Abnahme des Masseverlustes mit zunehmendem Füllstoffanteil beobachtet werden sollte, wie es z. B. in [210] der Fall ist.

Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass der Beginn des zweiten Masseverlust-Bereichs entlang der Temperaturachse bei unterschiedlichen Zusammensetzungen verschoben ist. Je höher der Füllstoffanteil ist, desto früher setzt der Masseverlust ein.

In Abbildung 4.22 sind die TG-Kurven dreier Verbundwerkstoffe mit dem reinen präkeramischen Polymer vergleichend dargestellt. Außerdem sind ihnen die ersten Ableitungen beigegefügt, die die Änderungen der Masseverläufe verdeutlichen und erlauben, die Anfangstemperatur unterschiedlicher Vorgänge zu bestimmen. Entsprechend der Ergebnisse beginnt die Umwandlung des reinen Polymers bei 510 °C, die der Zusammensetzung LAS60 bei 530 °C, LAS50 bei 610 °C und LAS40 bei 620 °C. Mögliche Gründe für solche Abhängigkeit werden basierend auf Ergebnissen der Massenspektrometrie im Abschnitt 5.1 diskutiert.

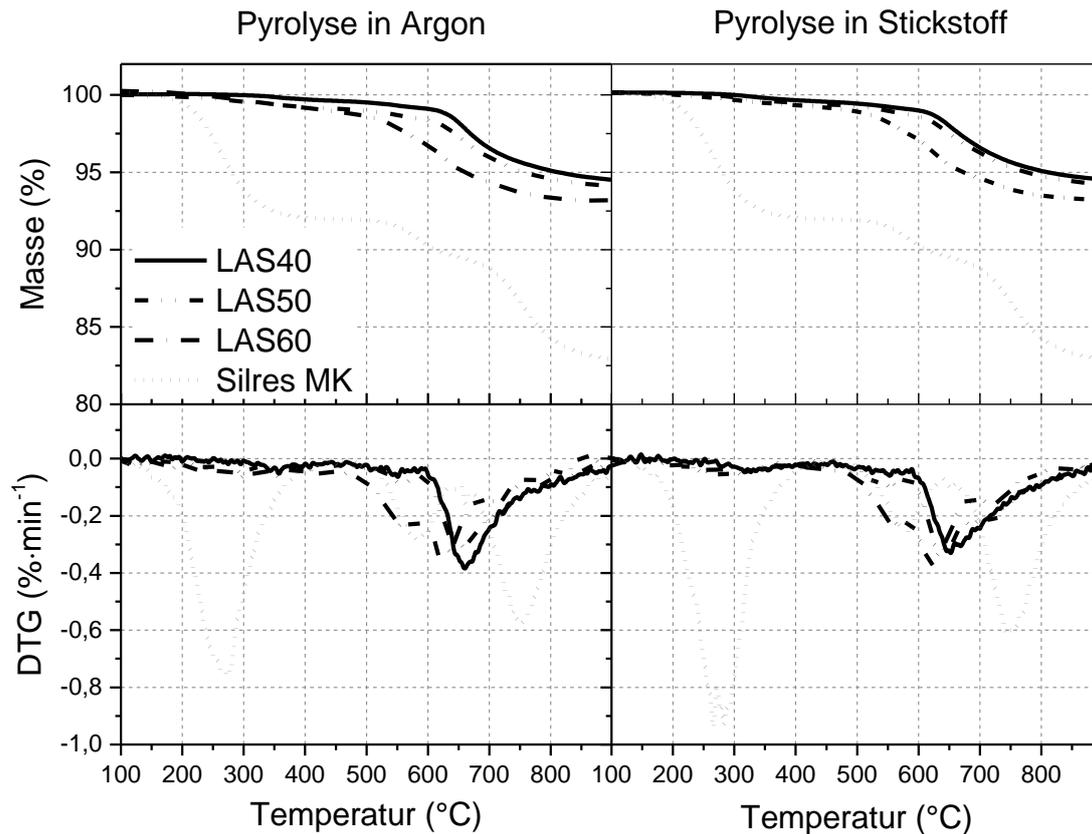


Abbildung 4.22 Ergebnisse der Thermogravimetrie des LAS-Systems und zugehörige 1. Ableitung; Zahl hinter LAS: Füllstoff-Volumenfraktion.

Die Dilatometrie Kurven (Abbildung 4.21 unten) zeigen ein für die Umwandlung der präkeramischen Polymere charakteristisches Verhalten. Die Ausdehnung des Polymers bis etwa 460 °C spiegelt sich durch Längenzunahme in diesem Temperaturbereich wider; dieser Effekt wurde bereits in [207] beschrieben. Die Längenzunahme ist beim Verbundwerkstoff mit höherem Polymeranteil stärker ausgeprägt. Die Variation der Längenzunahme liegt zwischen 0,84 % bei LAS60 und 1,41 % bei LAS40, die in beiden Pyrolyseatmosphären gemessenen Werte liegen sehr nahe beieinander. Bei weiterer Temperatursteigerung bis 1200 °C erfahren die Werkstoffe eine Längenabnahme. Bei 40 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit beträgt die Schwindung des Verbundwerkstoffs 5,88 %, bei 50 Vol.-% Füllstoff liegt diese bei 5,24 % und bei einer Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 60 vol.-% sinkt die Längenabnahme bis auf 3,66 %.

Ergänzend sind in Abbildung 4.23 Ergebnisse thermoanalytischer und röntgen-diffraktometrischer Untersuchungen des füllstofffreien MK-Ausgangspolymer dargestellt. Das bei Messung in Stickstoff auftretende, exotherme DTA-Signal bei 1060 °C wurde auch bei Untersuchungen des füllstofffreien präkeramischen Polymer gefunden und auf Prozesse der in Entstehung befindlichen PDC-Matrix während der Pyrolyse zurückgeführt. (Abbildung 4.23, links). Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme,

Abbildung 4.23, rechts, lieferte keine Hinweise auf kristalline Phasen und auch nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Diffraktogrammen.

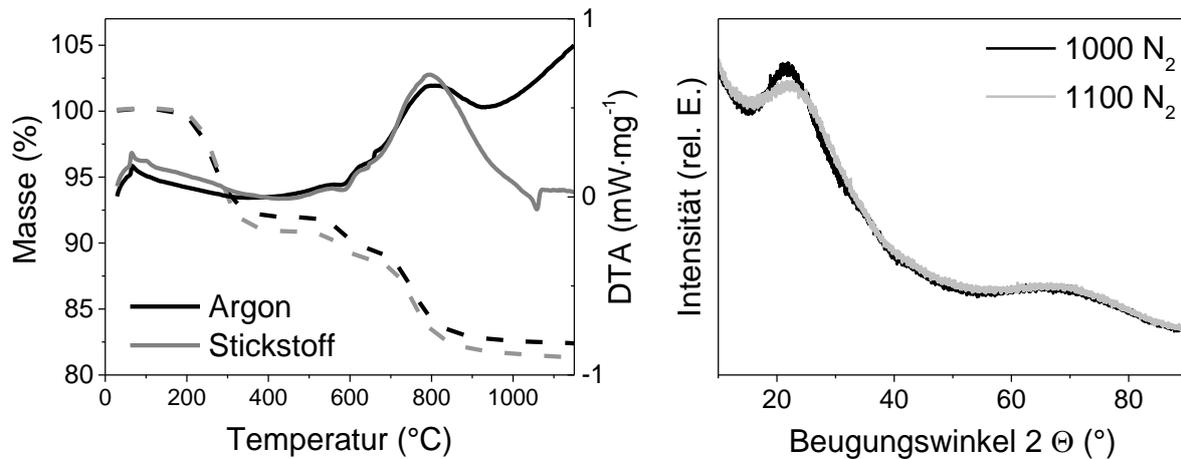


Abbildung 4.23 Masseänderung von Silres MK bei Pyrolyse in Argon und in Stickstoff (links); Röntgenbeugungsdiffraktogramme des bei 1000 °C und 1100 °C pyrolysierten Polymers (rechts).

Zu den Unterschieden im DTA-Verlauf bei Temperaturen oberhalb 900 °C wurde vermutet, dass Stickstoff in die Mikrostruktur der polymerabgeleiteten Keramik eingebaut wird. Die XRD-Messungen deuten jedoch auf keine N<sub>2</sub>-haltige kristalline Phase hin. Sollte diese Annahme zutreffen, ist zum Nachweis einer solchen (amorph vorliegenden) Phase der Einsatz anderer als röntgendiffraktometrischer Methoden notwendig.

#### 4.2.2. Massenspektrometrie

An einigen ausgewählten Systemen wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, um Hinweise auf Unterschiede zwischen den Vernetzungsprozessen von  $\beta$ -Eukryptit-gefüllten und reinen präkeramischen Polymeren zu erhalten. In Tabelle 4.12 sind die Intensitätsbereiche wichtiger  $m/z$ -Peaks zusammengefasst. Die zugehörigen EI-Verdampfungsprofile und  $m/z$ -Spektren sind im Anhang A.III, zu finden. Bemerkenswert ist, dass bereits aus den Verdampfungsprofilen ein deutlicher Unterschied zwischen gefüllten und ungefüllten Proben sichtbar wird: Peakintensität und Peaklage weisen füllstoffabhängig signifikante Unterschiede auf, die auf einen Einfluss des Füllstoffs auf den Vernetzungsprozess hinweisen.

Tabelle 4.12 Tabellarische Darstellung von Massenspektren im m/z-Bereich 49.50 – 800.50 bei 80 °C und 200°C. Die Bezeichnungen entsprechen folgenden Intensitätsbereichen: +++ 100 - 60; ++ 59 - 30; + 29 – 0

## 80 °C

	57	69	73	111	125	135	253	290	461	521	625	655
<b>MK (200 °C)</b>	+	-	+	+	-	-	+	++	+++	++	+++	+++
<b>LAS40</b>	+++	+++	+++	++	+	+	+	+	+	+	++	+
<b>LAS50</b>	+++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>LAS60</b>	+++	+	+++	+	+	++	+	-	-	+	-	-

## 200 °C

	57	69	73	111	125	135	253	290	461	521	625	655
<b>MK (200 °C)</b>	-	-	+	-	-	-	+	+	+++	+++	+++	+++
<b>LAS40</b>	+	+	+	+	-	-	+	++	++	+++	+++	+++
<b>LAS50</b>	+++	++	++	++	+	+	+	+	++	+++	+++	+++
<b>LAS60</b>	++	+++	+	+	+	++	+	-	-	+	+	+

Beim reinen MK-Polymer begann die Freisetzung von Wasser und Silanen bereits nach Messbeginn, die maximale m/z-Intensität wurde bei Temperaturen kurz unterhalb von 200 °C erreicht. Beim vernetzten Polymer wurden diese Prozesse hingegen nicht beobachtet; die m/z-Spektren der Verbundwerkstoffe zeigen im Vergleich zu den Spektren des reinen Polymers signifikante Unterschiede, die bei Proben mit niedrigem  $\beta$ -Eukryptitanteil stärker ausgeprägt sind. Mit steigendem Füllstoffanteil werden die m/z-Spektren den Spektren des vernetzten Polymers zunehmend ähnlich; das Spektrum der LAS40-Probe ist dem Spektrum des vernetzten Polymers nahezu identisch. Beim Spektrum der LAS50-Probe liegt das Intensitätsmaximum bei etwa 130 °C, während sich bei der LAS60-Probe intensive Komponentenabgabe bereits bei etwa 100 °C bemerkbar macht.

Das unvernetztes Polymer zeigt bei etwa 110 °C Spektren im niedrigen m/z-Bereich mit m/z-Werten von 18, 28, 32 und 44. Über die Entstehung dieser m/z-Verhältnisse wurde in der Literatur berichtet. Als Ursache wurde die Polykondensation diskutiert, die in der Freisetzung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , m/z = 18), Silanen ( $\text{MeSiH}_3$ , m/z = 44) und Methoxygruppen ( $-\text{CH}_3\text{O}$ , m/z = 31) resultiert [207;211]. Bei weiterem Erhitzen wurden mehr Ionen mit einem höheren m/z-Verhältnis registriert (m/z: 223, 463, 521, 597 usw.), was auf die Anwesenheit großer Fragment-Ionen hindeutet. Das Auftreten dieser längeren Ionenketten im Massenspektrum weist auf laufende Vernetzungsprozesse hin, bei denen solche Fragmente entstehen. Eine weitere Temperaturzunahme wird durch die Intensitätssteigerung der Peaks mit einem höheren Masse-Ladungs-Verhältnis begleitet.

Bei den Messungen des vernetzten Polymers wurden die leichteren Moleküle bzw. ihre Ionen nur bis 60 °C, jedoch mit sehr geringer Intensität nachgewiesen. Bereits bei den ersten, bei niedriger Temperatur entstandenen Spektren dominieren Fragment-Ionen in den höheren m/z-Werten.

Bei den Untersuchungen der vernetzten und aufgemahlten füllstofffreien und füllstoffhaltigen Proben liegt die Annahme nahe, dass die im unbehandelten Polymer ablaufenden Prozesse der Polykondensation während des Warmpressens ablaufen und folglich überwiegend Fragment-Ionen mit einem großen m/z-Verhältnis detektiert werden konnten. Diese Annahme wurde jedoch nur für die LAS40-Probe bestätigt, bei der die Peaks mit m/z-Verhältnissen von 251, 461, 521 und 595 bereits bei 60 °C detektiert wurden. Bei höheren Temperaturen nimmt die Intensität dieser Peaks zu. Mit Zunahme des Füllstoffanteils bis zu 50 Vol.-% nahm die Intensität der Polykondensationsprodukte zu und die Reflexe höherer m/z-Werte wurden schwächer. Bei LAS60 wurden neben kleinen m/z-Werten, die für die Abgabe leichter Moleküle stehen, nur wenige andere Peaks detektiert. Dieser Unterschied wird mit Änderung der Temperatur von 25 °C auf 200 °C deutlicher sichtbar, da die Peaks mit dem m/z-Verhältnis von höher als 300 nur mit sehr geringen Intensitäten detektiert wurden. Damit ist ihr Anteil an der gesamten Intensität deutlich niedriger, was auch beim unvernetzten Polymer gefunden wurde.

Damit kann festgehalten werden, dass der  $\beta$ -Eukryptit den Vernetzungsprozess des präkeramischen Polymers merklich beeinflusst, und zwar zunehmend mit größer werdender Volumenfraktion im gefüllten Polymer. Mechanistische Details wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

#### 4.2.3. Phasenentwicklung

Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei gleichen Pyrolysetemperaturen und unterschiedlichen Atmosphären zeigte keine durch die Atmosphäre bedingten Unterschiede der Phasenzusammensetzung der LAS-Proben. Die festgestellten Änderungen der Phasenzusammensetzung sind quantitativer Natur, da der Füllstoffanteil variiert wurde. Die im Folgenden beschriebenen Änderungen der Phasenzusammensetzung als Funktion der Temperatur sind beispielhaft an der Temperaturreihe der Probe LAS60 nach Pyrolyse in Stickstoff beschrieben; die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind im Anhang A.II.b abgebildet. Die in Abbildung 4.24 dargestellten Diffraktogramme spiegeln somit auch die Änderungen der Phasenzusammensetzung der Temperaturreihe der Proben LAS40 und LAS50 jeweils in Stickstoff und Argon wider.

In diesem Temperaturbereich bleibt der Matrixwerkstoff amorph und wird in der Literatur häufig als Si-O-C-Glas beschrieben [207], weswegen in den Diffraktogrammen nur die Reflexe des Füllstoffes, bei dem neben der Hauptphase  $\beta$ -Eukryptit geringe Spuren des nicht umgesetzten  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  auftreten, beobachtet

wurden. Die geringen Anteile der restlichen Phasen wurden bereits bei der Charakterisierung des Füllstoffes (vgl. Abschnitt 4.1.1) betrachtet. Die  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Reflexe sind bis zu einer Pyrolysetemperatur von 900 °C vorhanden und verschwinden nach Behandlung bei höheren Temperaturen. Die Diffraktogramme bei 800 °C und 900 °C sind nahezu identisch.

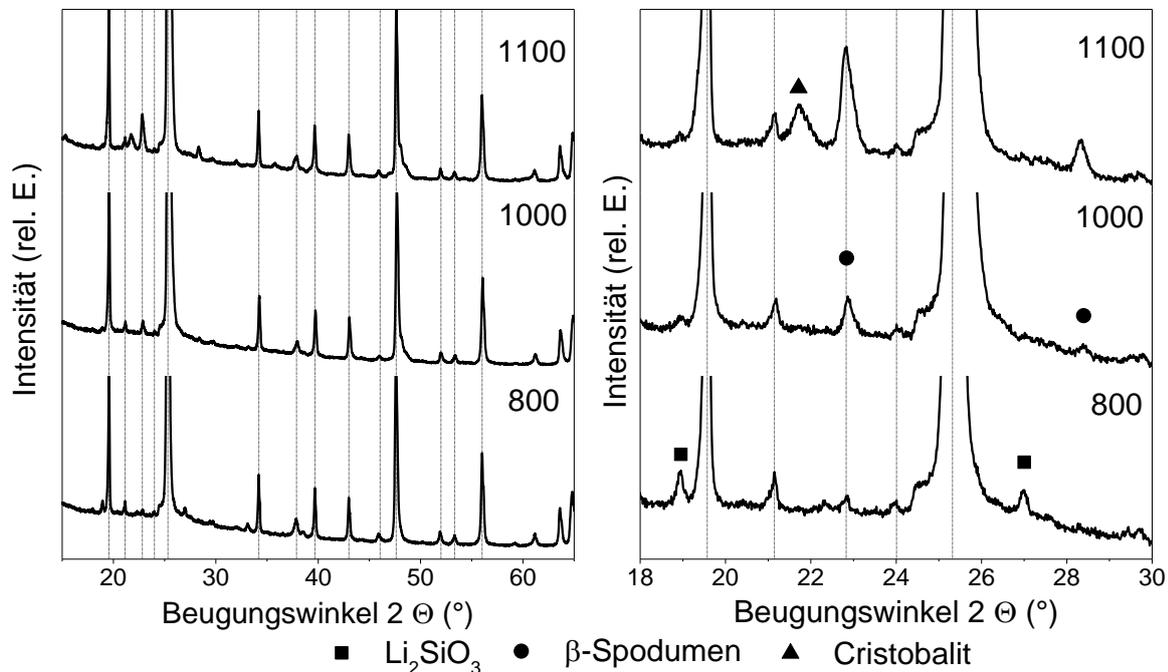


Abbildung 4.24 Röntgendiffraktogramme der in Stickstoff pyrolysierten Verbundwerkstoffe mit 60 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit. Die Lagen der Beugungsreflexe des  $\beta$ -Eukryptit-Füllstoffes sind mit gestrichelten Linien dargestellt

Nach Pyrolyse bei 1000 °C wurde neben den erwähnten Reflexen eine neue kristalline Phase beobachtet. Der vorher schwache Reflex bei 22,8°, der die Bildung der  $\beta$ -Eukryptit-Überstruktur entlang der c-Achse bestätigt, vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Außerdem tritt ein Reflex mit geringer Intensität bei 27,1° auf und bei 25,3° wurde eine Verbreiterung des Eukryptit-Reflexes bei 25,3° beobachtet. Diese Reflexe wurden einer weiteren Phase, dem  $\beta$ -Spodumen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) zugeordnet.

Weitere Veränderungen des Füllstoffes wurden durch detaillierte Analyse einzelner Röntgenreflexe deutlich. In Abbildung 4.25 ist ein Reflex mit Maximum bei 47,5° für Pyrolysen nach 800 °C, 1000 °C und 1100 °C in Stickstoff vergrößert dargestellt. Die Reflexform änderte sich schrittweise mit der Temperaturerhöhung, bis nach Pyrolyse bei 1100 °C ein weiterer Reflex als Schulter erkennbar wurde. Ein solches Verhalten wurde bereits in früheren Untersuchungen des  $\beta$ -Eukryptits beschrieben, wenn die Zusammensetzung von der stöchiometrischen Zusammensetzung abwich [155]. Dieses Verhalten, bei dem die  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ -Phase und eine „Mischkristall“-Phase mit abweichendem Strukturordnungsgrad oder abweichender Zusammensetzung entsteht, wird als  $\beta$ -Eukryptit-Fraktionierung bezeichnet [155]. Die  $\beta$ -Eukryptit-Phase,

deren Elementarzellenparameter näher an denen der geordneten  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Phase liegt, wird als  $\beta$ -Fraktion bezeichnet. Die zusätzlich entstandene Phase wird im Folgenden  $\beta'$ -Fraktion genannt.

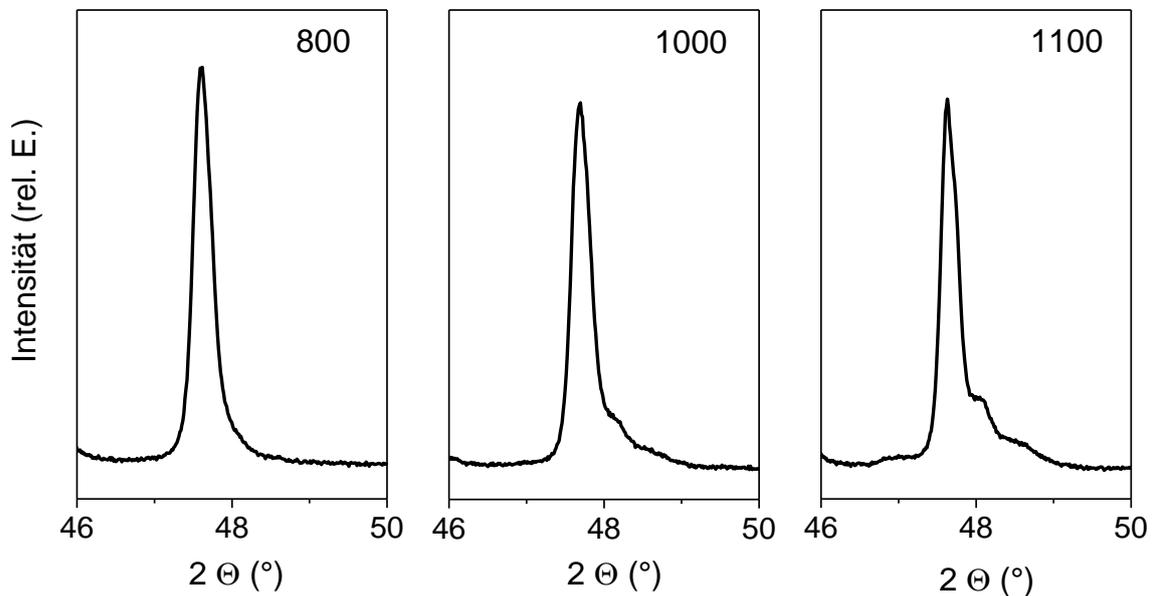


Abbildung 4.25 Aufspaltung eines (114)-Reflexes des  $\beta$ -Eukryptits mit zunehmender Pyrolysetemperatur.

Die Untersuchung der Gitterparameter des  $\beta$ -Eukryptits bestätigte das Auftreten einer zweiten Fraktion. Die Hinzunahme der zweiten  $\beta$ -Eukryptit-Phase ( $\beta'$ -Phase) bei 1000 °C und 1100 °C führte zu deutlich besseren Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Da durch Einbezug der zweiten Fraktion bei Temperaturen unterhalb 1000 °C keine Verbesserung der Rietveld-Verfeinerung erzielt wurde, ist die Anwesenheit der  $\beta'$ -Fraktion nicht wahrscheinlich.

Wie bei der Beschreibung temperaturbedingter Phasenveränderungen in Abschnitt 4.1.1. angemerkt wurde, sind Aussagen über die Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits aufgrund des  $a/c$ -Elementarzellenparameter-Verhältnisses möglich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die vollständigen Datensätze im Anhang A.II.c aufgelistet; in Tabelle 4.13 sind nur die  $a/c$ -Verhältnisse dargestellt.

Tabelle 4.13  $a/c$ -Verhältnis der Gitterparameter der  $\beta$ -Fraktion

Pyrolyse- temperatur (°C)	Argon			Stickstoff		
	LAS40	LAS50	LAS60	LAS40	LAS50	LAS60
800	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942
900	0,942	0,942	0,943	0,942	0,942	0,942
1000	0,943	0,943	0,943	0,945	0,9456	0,943
1100	0,943	0,943	0,943	0,943	0,944	0,944

Die a/c-Verhältnisse des Füllstoffes sind höher als dieses Verhältnis des reinen  $\beta$ -Eukryptit, das 0,939 beträgt, (Abschnitt 4.1.1.). Damit kann die Bildung des  $\beta$ -Spodumens nicht erklärt werden. Bei der Charakterisierung der  $\beta'$ -Fraktion wurden weitaus größere a/c-Verhältnisse festgestellt (Tabelle 4.14).

Tabelle 4.14 a/c-Verhältnis der Gitterparameter der  $\beta'$ -Fraktion

Pyrolyse- temperatur (°C)	Argon			Stickstoff		
	LAS40	LAS50	LAS60	LAS40	LAS50	LAS60
1000	0,958	0,962	0,958	0,956	0,955	0,959
1100	0,958	0,957	0,960	0,957	0,958	0,958

Die Anwesenheit amorpher Bestandteile erschwerte die quantitative Analyse der Phasenzusammensetzung, jedoch war es möglich, die relativen Fraktionsanteile (Anteil  $\beta'$ -Fraktion/Anteil  $\beta$ -Fraktion) aus Rietveld-Daten zu berechnen. Diese Werte sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Tabelle 4.15 Verhältnis von  $\beta'$ - und  $\beta$ -Fraktionsgehalten als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Zusammensetzungen

Pyrolyse- temperatur (°C)	Argon			Stickstoff		
	LAS40	LAS50	LAS60	LAS40	LAS50	LAS60
1000	0,2	0,19	0,17	0,23	0,20	0,20
1100	0,34	0,25	0,19	0,33	0,30	0,22

Die Fraktionierung ist sowohl von der Temperatur als auch von der Probenzusammensetzung abhängig. Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur wächst auch der Gehalt der  $\beta'$ -Fraktion. Die  $\beta$ -Fraktion trat jedoch im untersuchten Temperaturbereich stets mit einem deutlich größeren Anteil im Vergleich zu  $\beta'$ -Fraktion auf.

Darüber hinaus ließ sich auf ähnliche Weise aus röntgenographischen Daten das Verhältnis aus den Anteilen der neu gebildeten  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ -Phase ( $\beta$ -Spodumen) und der ursprünglichen  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ -Phase ( $\beta$ -Eukryptit) nach folgender Gleichung (Gl. 4.11) ermitteln:

$$\beta - \text{Spodumen} / \beta - \text{Eukryptit} = \frac{\text{Anteil}(\text{Spodumen})}{\text{Anteil}(\beta\text{-Fraktion}) + \text{Anteil}(\beta'\text{-Fraktion})} \quad (4.11)$$

Die berechneten Werte sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Wie diese Werte zeigen, führt die Erhöhung des Füllstoffanteils und der Pyrolysetemperatur zu einem größeren Spodumen-Gehalt.

Tabelle 4.16 Verhältnis aus Spodumen-Anteil und der gesamten Anteile der  $\beta'$ - und  $\beta$ -Fraktion in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen und der Zusammensetzung

Pyrolyse- temperatur (°C)	Argon			Stickstoff		
	LAS40	LAS50	LAS60	LAS40	LAS50	LAS60
1000	0,07	0,06	0,12	0,06	0,07	0,10
1100	0,05	0,18	0,18	0,06	0,15	0,17

Obwohl die hier vorgeschlagene Methode eher für die qualitative Analyse der Phasenanteile geeignet ist, da amorphe Bestandteile mittels XRD nicht erfasst werden, gibt sie trotz Unsicherheiten bei der Abschätzung der Phasenanteile die Phasenzusammensetzungen einzelner Proben und deren Veränderungen als Funktion der Herstellungsparameter vergleichsweise gut wieder.

Außer der beschriebenen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ -Phasen lässt sich nach Pyrolyse bei 1100 °C ein weiterer, schwacher Reflex bei  $2\theta=22^\circ$  erkennen, was auf die Bildung einer weiteren Phase (Abbildung 4.24) hindeutet. Diese Phase wurde mehrfach, z. B. in nach Pyrolyse von Silres MK, beschrieben, jedoch erst nach Pyrolyse bei Temperaturen über 1200°C [212]; es handelt sich um Cristobalit. Die Bildung des Cristobalits bei niedrigen Temperaturen wird der strukturellen Ähnlichkeit mit  $\beta$ -Eukryptit zugeschrieben.

#### 4.2.4. Dichte und Porosität

Nach Literaturangaben beträgt die Dichte des in Argon pyrolysierten, reinen MK-Polymers bei 800 °C  $\rho=2,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , bei 1000 °C  $\rho=2,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und bei 1200 °C  $\rho=2,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [192]. Die gemessene Dichte des durch Festkörperreaktion hergestellten  $\beta$ -Eukryptits beträgt  $2,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und bleibt unabhängig von der Behandlungstemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 1300 °C nahezu konstant.

Es wurde erwartet, dass die Dichte der füllstoffhaltigen PDCs mit Zunahme der Pyrolysetemperatur geringfügig zunimmt, was durch die Umbauprozesse im Polymer verursacht wird. Diese Vermutung wurde für den Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C für alle Proben unabhängig von Zusammensetzung und Pyrolyseatmosphäre bestätigt (Abbildung 4.26). Eine weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt bei allen Proben jedoch zu einer Dichteabnahme.

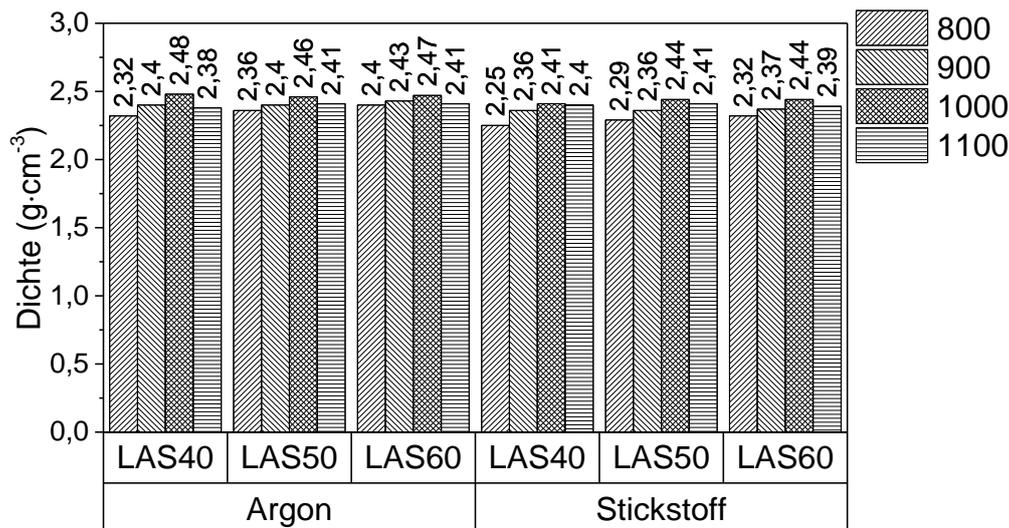


Abbildung 4.26 Dichte der LAS-Proben als Funktion der Pyrolysebedingungen.

In Abbildung 4.27 sind die Dichten von Proben mit kleinerer Partikelgröße dargestellt (zum Vergleich: maximale Füllstoff-Partikelgröße der Proben in Abbildung 4.26: 200  $\mu\text{m}$ ; maximale Füllstoff-Partikelgröße der Proben in Abbildung 4.27: 40  $\mu\text{m}$ ). Die Reindichte dieser Probenserie weist den gleichen Trend auf (ausgenommen Probe LAS40, 900  $^{\circ}\text{C}$ ) und zeigt eine geringfügig höhere Dichte, als die Proben mit den größeren Füllstoffpartikeln.

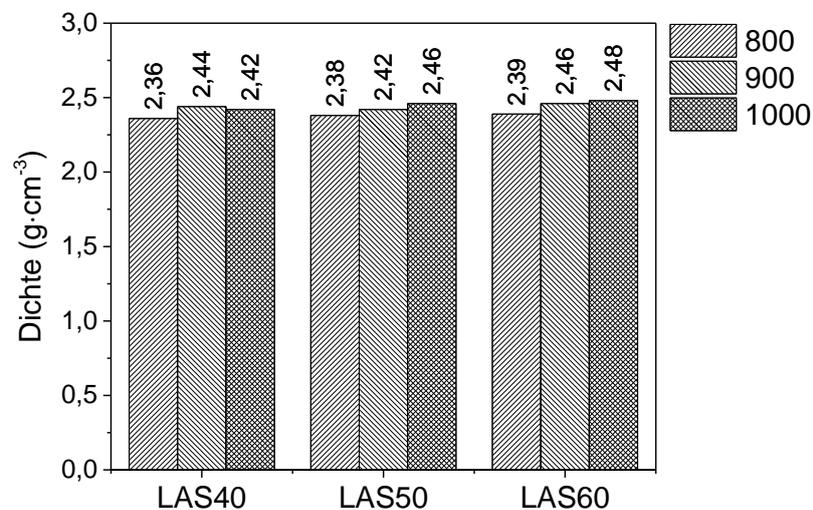


Abbildung 4.27 Dichte der LAS-Verbundwerkstoffe mit kleine Partikelgröße (40  $\mu\text{m}$ ) als Funktion der Pyrolysetemperatur; Pyrolyse in Stickstoff.

Die bei Pyrolyse entstandenen, gesamten und geschlossenen Porositäten in den Proben mit einer Partikelgröße von 200  $\mu\text{m}$  sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Proben zeigen unterschiedliches Verhalten: Nach Pyrolyse in Argon steigt sowohl die offene als auch die gesamte Porosität des LAS40-Systems von 800  $^{\circ}\text{C}$  bis 1000  $^{\circ}\text{C}$  auf 32,9 % und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung unverändert. Gleichzeitig reduziert sich stufenweise der Anteil der geschlossenen Porosität. Die Gesamt-

porosität des LAS50 bleibt bei 800 °C und 900 °C bei 24,5 % gleich. Eine Zunahme erfolgt zwischen 900 °C und 1000 °C auf 28,4 % mit anschließender Konstanz bei weiterer Temperaturerhöhung, wobei sich der Anteil an geschlossenen Poren zwischen 1000 °C und 1100 °C von 0 % auf 4,8 % vergrößert. Die Porosität des LAS60 zeigt geringfügige Schwankungen über den untersuchten Temperaturbereich mit gleichzeitiger Abnahme der geschlossenen Porosität.

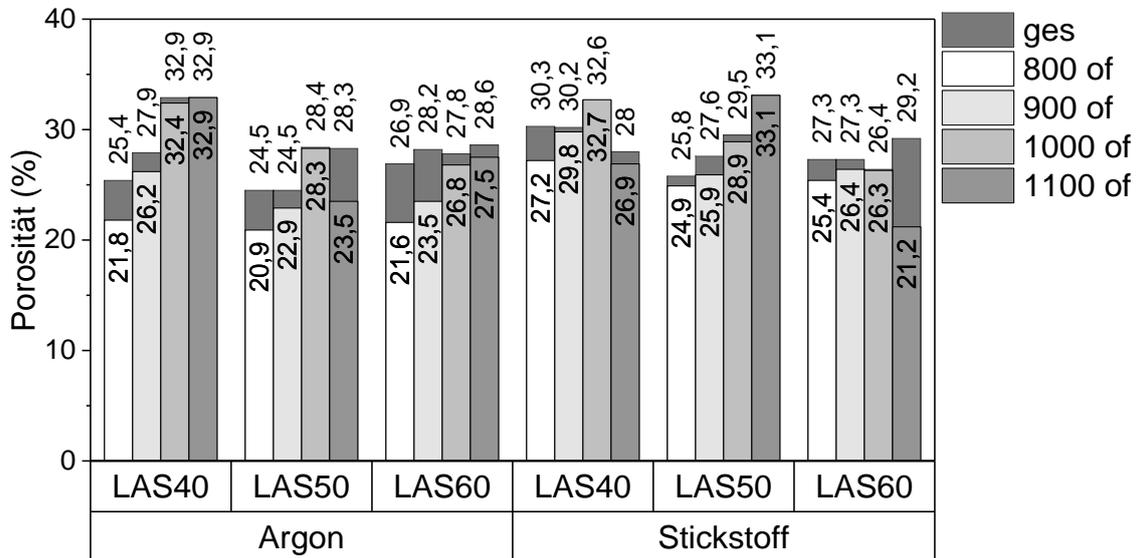


Abbildung 4.28 Gesamte (ges) und offene (of) Porosität der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen; max. Füllstoffpartikelgröße 200 µm.

Nach Pyrolyse in Stickstoff zeigt LAS40 eine Porositätszunahme zwischen 800 °C und 1000 °C von 30,3 % auf 32,9 % und eine Abnahme bei weiterer Temperaturerhöhung auf 28 % bei 1100 °C. Bei LAS50 hingegen nimmt die Porosität deutlich von 25,8 % bei Pyrolyse bei 800 °C auf 33,1 % bei 1100 °C zu. Dies wird von der Abnahme der geschlossenen Porosität begleitet. Die gesamte Porosität von LAS60 zeigt geringe Schwankungen, während der Anteil der geschlossenen Porosität nach Pyrolyse bei 1100 °C stark zunimmt.

Die Verwendung von kleineren Füllstoffpartikeln verringerte die gesamte Porosität der Probenkörper (Abbildung 4.29). Der größte Einfluss der Partikelgröße wurde bei LAS40 festgestellt, bei der die gesamte Porosität bei 800 °C um 10 % und bei 900 °C und 1000 °C um mehr als 15 % abnimmt. Damit erfolgt in den kleinpartikulär beladenen Proben im Vergleich zu den Proben mit größeren Teilchen eine Halbierung der Porosität. Bei LAS50 entspricht der Porositätsrückgang einem Drittel der Ausgangswerte. Die gesamte Porosität der Proben liegt dabei stets unter 20 %. Der Maximalwert von 19,6 % wird bei LAS40 nach Pyrolyse bei 800 °C erreicht und bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Porosität wieder ab. Die Porosität des LAS50 bleibt bis zur Pyrolysetemperatur von 900 °C konstant bei etwa 18 % und sinkt geringfügig auf 17,1 % bei 1000 °C. Bei LAS60 wurde hingegen kein Einfluss der Füllstoffpartikelverkleinerung festgestellt.

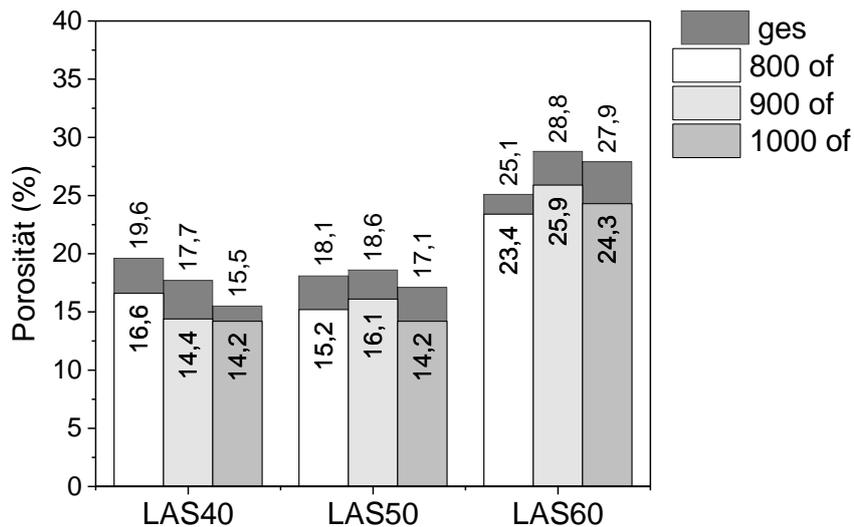


Abbildung 4.29 Gesamte (ges) und offene (of) Porosität der LAS-Verbundwerkstoffe mit kleinen  $\beta$ -Eukryptit-Füllstoffpartikeln (max. Füllstoffpartikelgröße 40  $\mu\text{m}$ ) als Funktion der Pyrolysetemperatur.

Diese Unterschiede zwischen gefüllten Proben mit unterschiedlichen Füllstoffgrößen stimmen mit Ergebnissen von REM-Bildern gut überein. Das Gefüge der LAS40 und LAS50 Proben mit kleineren Partikeln zeigen wenige Poren, während bei LAS60 die Porenanzahl mit den Proben mit der größeren Partikelgröße vergleichbar ist.

#### 4.2.5. Charakterisierung der Gefüge

Zur Charakterisierung des Gefüges der pyrolysierten Proben wurden die Rasterelektronenmikroskopie und die Mikrocomputertomographie ( $\mu\text{-CT}$ ) eingesetzt. Zweidimensionale  $\mu\text{-CT}$ -Aufnahmen erlauben es, Gefügeunterschiede zwischen verschiedenen Proben zerstörungsfrei und ohne aufwendige Präparation zu visualisieren. In

Abbildung 4.30 sind REM-Aufnahmen und zweidimensionale  $\mu\text{-CT}$ -Schnitte zweier Proben, die mit den gleichen Parametern pyrolysiert wurden (800 °C, Argon), aber unterschiedliche  $\beta$ -Eukryptitgehalte aufweisen (40 Vol.-% und 60 Vol.-%), beispielhaft dargestellt. Bei den REM-Aufnahmen handelt es sich um Bruchflächen.

Die Gefügeunterschiede werden durch beide Charakterisierungsverfahren sichtbar: In der Probe mit dem niedrigeren Füllstoffanteil (LAS40-800) sind Risse erkennbar, während die Probe mit dem höheren Füllstoffanteil (LAS-60-800) deutlich sichtbare Poren aufweist. Diese Unterschiede in der Werkstoffbildung werden durch die unterschiedlichen Polymergehalte verursacht.

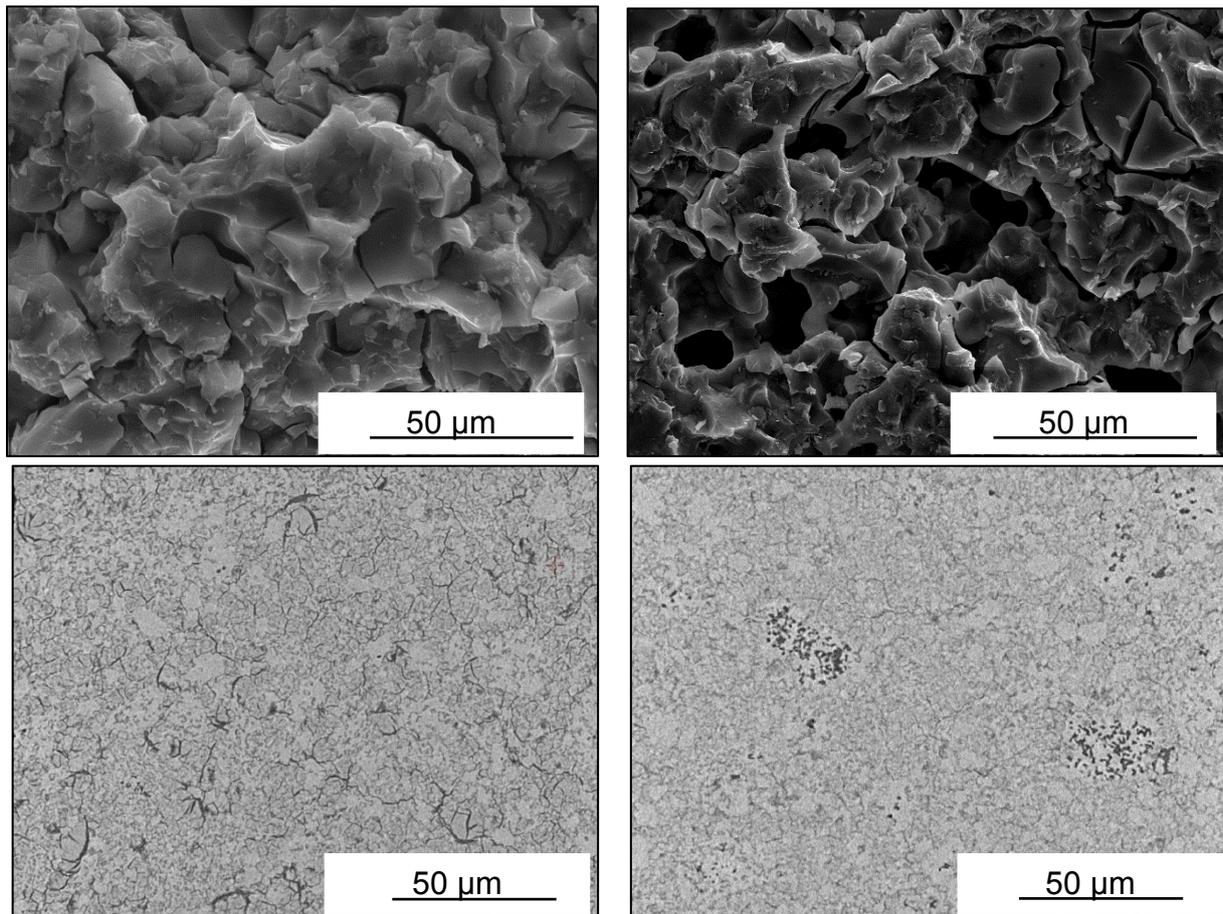


Abbildung 4.30 REM- (oben) und CT- (unten) Aufnahmen der Bruchfläche von in Argon bei 800 °C pyrolysierten Proben mit 40 Vol.-% (links) und 60 Vol.-% Füllstoffanteil.

Die Polymer-Keramik-Umwandlung wird von zwei Prozessen begleitet, die einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung des Gefüges ausüben. Die Transformation der während des Warmpressens hergestellten Duroplaste in eine SiOC-Keramik verursacht die Schwindung des Werkstoffes, was auf die große Dichtezunahme vom Polymer von  $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  auf z. B.  $2,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei der polymerabgeleiteten Keramik nach Pyrolyse bei 1000 °C zurückgeführt wird [192]. Dieser Prozess schlug sich auch in den Ergebnissen der dilatometrischen Messungen der gepressten, unpyrolysierten Proben nieder (vgl. Abbildung 4.21). Darüber hinaus führen die temperaturbedingten Umwandlungen des Polymers zur Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte. Die Gase bewegen sich innerhalb des Werkstoffes über Poren, Kanäle und Risse zur Oberfläche. Ist dieses „Porositätsnetzwerk“ nicht groß genug, um alle Gase hinreichend schnell zu transportieren, werden aufgrund des entstehenden Drucks innere Spannungen hervorgerufen, die zu einer deutlich ausgeprägten Rissbildung führen. Die bei oberhalb 600 °C einsetzende Schwindung überschneidet sich mit dem Temperaturbereich der Entstehung der gasförmigen Zersetzungsprodukte und wird als Ursache der Rissbildung im Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C gesehen [213;214]. Die Menge der volatilen Substanzen erhöht sich mit

zunehmendem Polymergehalt, was die Rissbildung bei den Zusammensetzungen mit niedrigerem Füllstoff- bzw. höherem Polymeranteil erklärt.

Die Gefüge von mit 40 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit gefüllten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen in Argon pyrolysiert wurden, sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Die  $\beta$ -Eukryptit-Partikel liegen kaum erkennbar in der amorphen Matrix eingebettet vor. Eine Gefügeänderung kann nicht ausgemacht werden, wohl aber die Vergrößerung der Risse mit zunehmender Temperatur.

Es fällt auf, dass die Grenzen zwischen Matrix und Füllstoff besonders zur Rissbildung neigen (Abbildung 4.31), während die Poren über die gesamte Probenoberfläche verteilt sind.

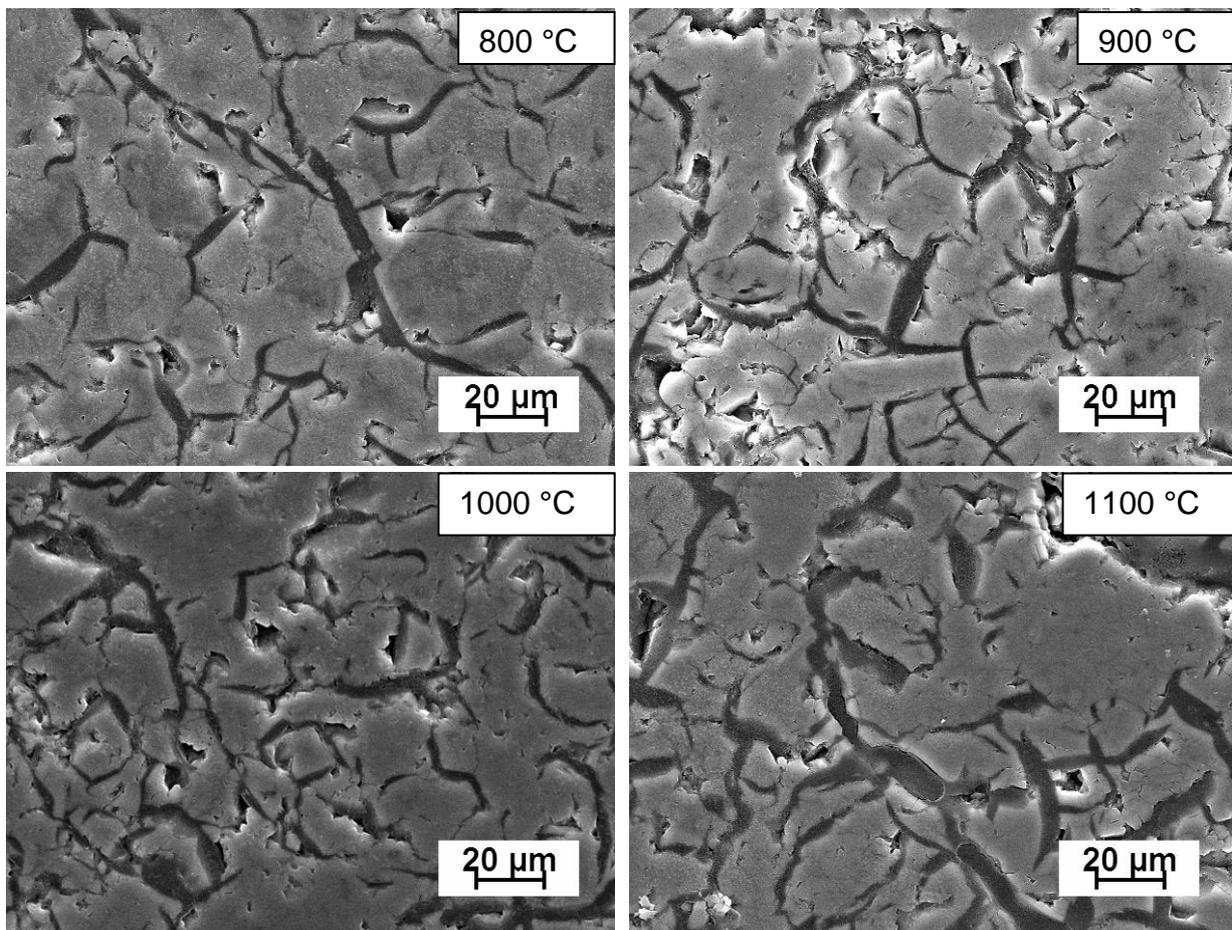


Abbildung 4.31 REM-Aufnahmen des Gefüges im LAS40-System nach Pyrolyse in Argon bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur beeinflusst die chemische Zusammensetzung der Gefügebestandteile. Die Ergebnisse von REM- und EDX-Analysen einer bei 800 °C pyrolysierten Probe sind in Abbildung 4.32 kombiniert dargestellt. Mithilfe der EDX-Analyse wurden die dunkleren Bereiche der amorphen polymerabgeleiteten Matrix zugeordnet, die aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium besteht. Dabei weist Kohlenstoff die höchste Intensität auf. In den helleren Bereichen konnten Sauerstoff, Aluminium und Silicium mit vergleichbar großen Anteilen nachgewiesen

werden, was mit der chemischen Zusammensetzung des Eukryptits übereinstimmt. Lithium wurde aufgrund seiner niedrigen Atommasse mit dieser Methode nicht erfasst.

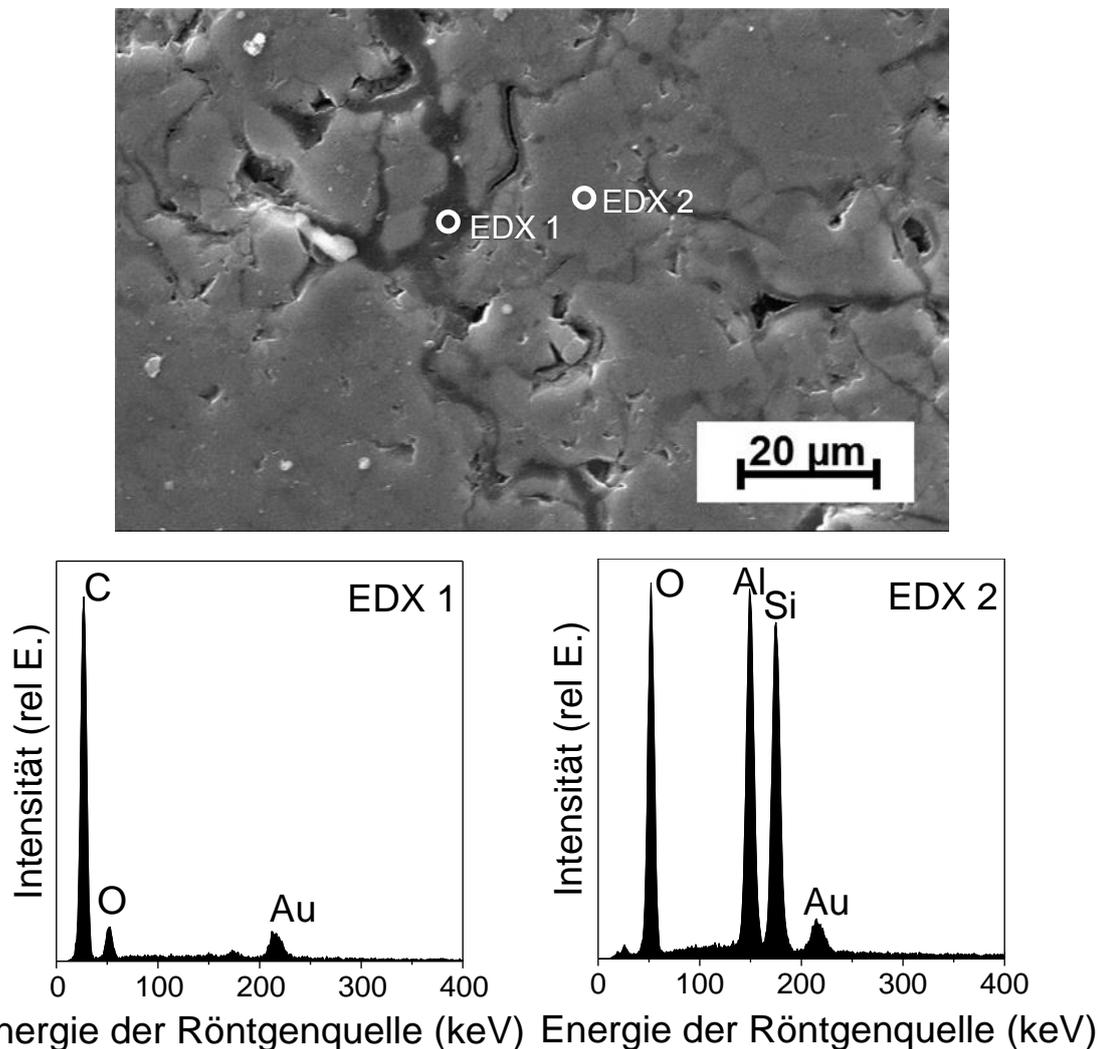


Abbildung 4.32 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen von LAS60 nach Pyrolyse in  $N_2$  bei 800 °C.

Die EDX-Analyse zeigt auch, dass auf den Matrix-Füllstoff-Phasengrenzen nach Pyrolyse bei 1100 °C die Bereiche erkennbar sind, in denen Silicium und Sauerstoff überwiegen und Kohlenstoff im Vergleich zu den Ergebnissen bei niedrigeren Temperaturen in geringerer Konzentration vorhanden ist (Abbildung 4.33). Diese zugehörigen Messpunkte sind als „SiO<sub>2</sub>“ auf den REM-Aufnahmen gekennzeichnet. Die Anwesenheit solcher Bereiche deutet auf solche Stellen in der Probe hin, bei denen die Bildung des LiAlSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-„Mischkristalls“ und seine Umwandlung in β-Spodumen begünstigt sind. Außerdem stellt der hohe Gehalt an Sauerstoff und Silicium günstige Bedingungen für die Kristallisation des Cristobalits dar. Die Nähe der Füllstoffpartikel zu dieser quarzähnlichen Struktur begünstigt auch den oben erwähnten Mechanismus, der die Bildung des Cristobalits durch die zusätzliche Verfügbarkeit von Quarz unterstützt.

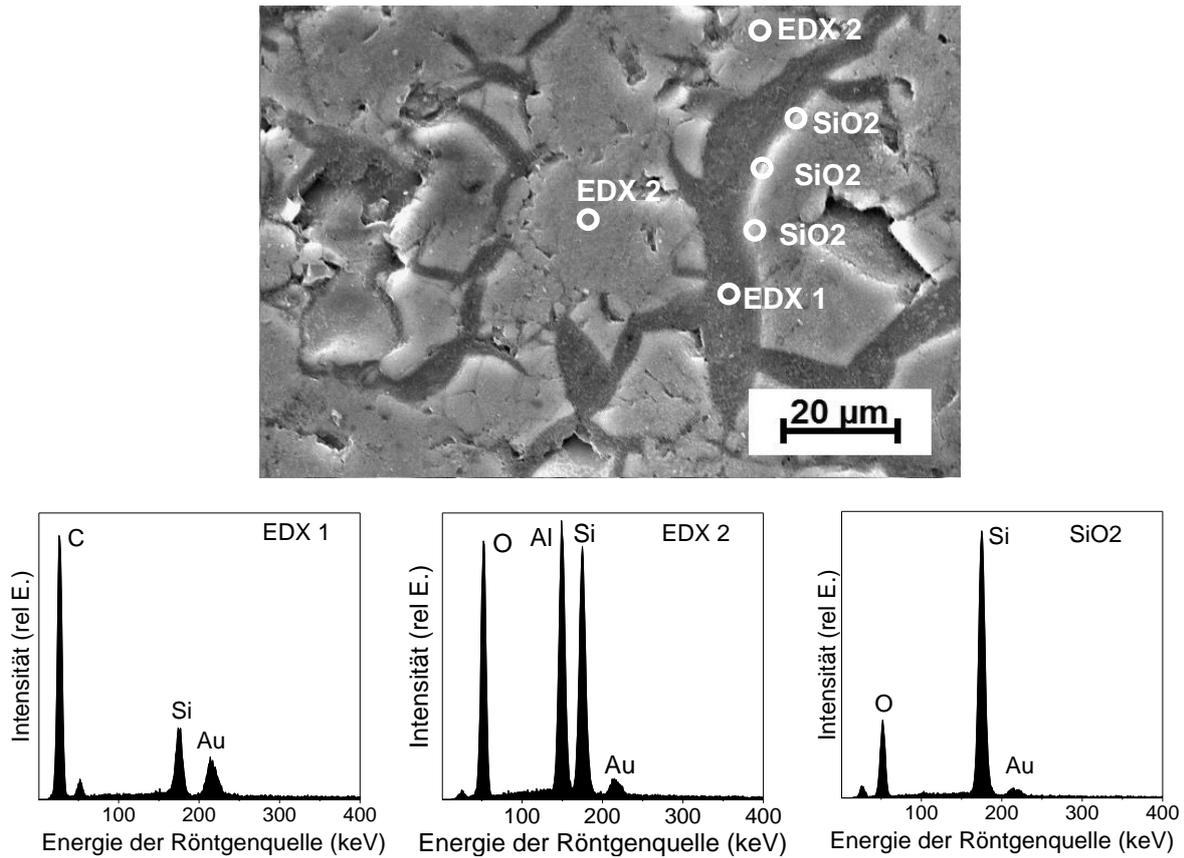


Abbildung 4.33 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen von LAS40 (Ar, 1100 °C).

In Abbildung 4.34 sind REM-Aufnahmen des LAS-Systems mit Füllstoffpartikeln mit maximaler Partikelgröße von 40 μm dargestellt. Erwartungsgemäß deuten die Gefügaufnahmen auf die zusätzliche Zerkleinerung des Füllstoffes durch das Mischen in der Planetenkugelmühle hin, da die Teilchen deutlich unterhalb der maximalen Größe von 40 μm vorliegen. Der Einsatz der kleineren Füllstoffpartikel und die gründliche Homogenisierung des Precursorpulvers resultierten in einem deutlich homogenen Gefüge der Probe; es wurden keine Risse nachgewiesen.

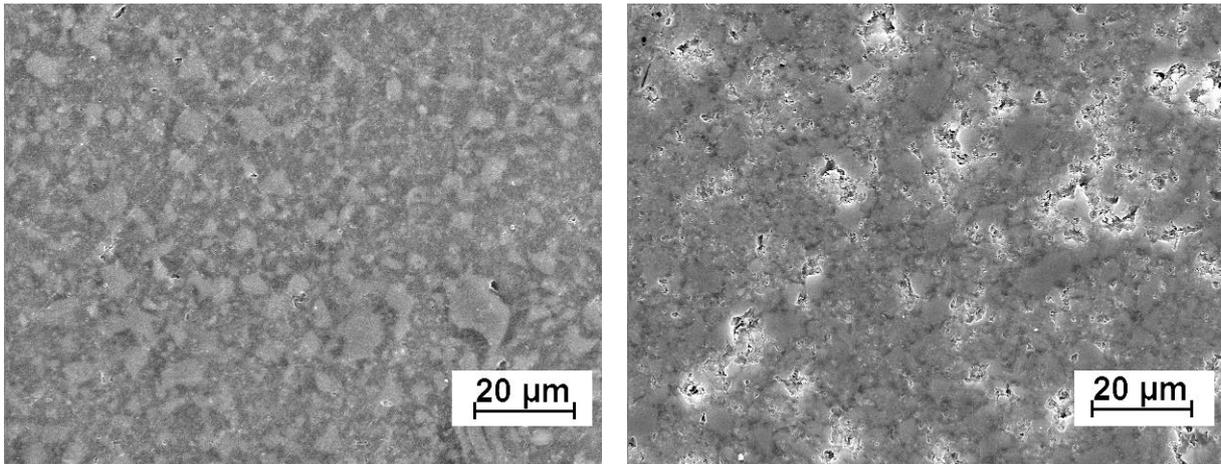


Abbildung 4.34 REM-Aufnahmen der Verbundwerkstoffe mit  $\beta$ -Eukryptit-Partikeln von max. 40  $\mu\text{m}$ , nach Pyrolyse bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  in Stickstoff; links: LAS40; rechts: LAS60.

Die Gefügaufnahmen verdeutlichen auch den Unterschied zwischen den Porositäten der unterschiedlich hoch gefüllten Proben, auf den in Abschnitt 4.2.4 bereits eingegangen wurde.

#### 4.2.6. Dilatometrie

In Abbildung 4.35 sind die Längenänderungen der pyrolysierten Proben als Funktion ihrer Zusammensetzung und der Pyrolysetemperatur zusammengefasst. Die Aufheizkurven sind mit durchgezogenen Linien, die Abkühlkurven mit gestrichelten Linien dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Probenlängen bei den Proben mit dem niedrigsten Füllstoffanteil sensitiver auf die Änderung ihrer Pyrolysetemperatur bei Temperaturerhöhung während der Messung reagieren. Dieser Effekt ist bei den bei 800  $^{\circ}\text{C}$  pyrolysierten Proben am stärksten ausgeprägt. Bei LAS40 beträgt die Schwindung bei Erreichen der Endtemperatur der Messung etwa 2 %, während die LAS60 Proben ihre Länge nur um maximal 0,5 % reduzieren. Die LAS40 Probe ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kontraktion bis 590  $^{\circ}\text{C}$  sehr langsam verläuft und bis zu 0,1 % beträgt und die Längenänderungskurve zwischen 590  $^{\circ}\text{C}$  und 1000  $^{\circ}\text{C}$  eine deutlich negativere Steigung aufweist. Die Probe LAS50 zeigt nach Pyrolyse bei 800  $^{\circ}\text{C}$  eine etwas geringere Schwindung von etwa 0,5 % bei 700  $^{\circ}\text{C}$  und weist so wie die Probe LAS40-800 einen Wendepunkt bei 590  $^{\circ}\text{C}$  auf. Ein ebensolcher Verlauf mit geringerer negativer Steigung wurde auch bei LAS60 bis etwa 800  $^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Zwischen 890  $^{\circ}\text{C}$  bis etwa 950  $^{\circ}\text{C}$  dehnt sich diese Probe jedoch wieder aus und zeigt erst oberhalb 950  $^{\circ}\text{C}$  wieder Kontraktion. Die Abkühlkurven zeigen, dass die Schwindung nach Pyrolyse bei 800  $^{\circ}\text{C}$  irreversibel ist. Dies wird als Hinweis auf eine zum Teil unvollständige Pyrolyse gedeutet.

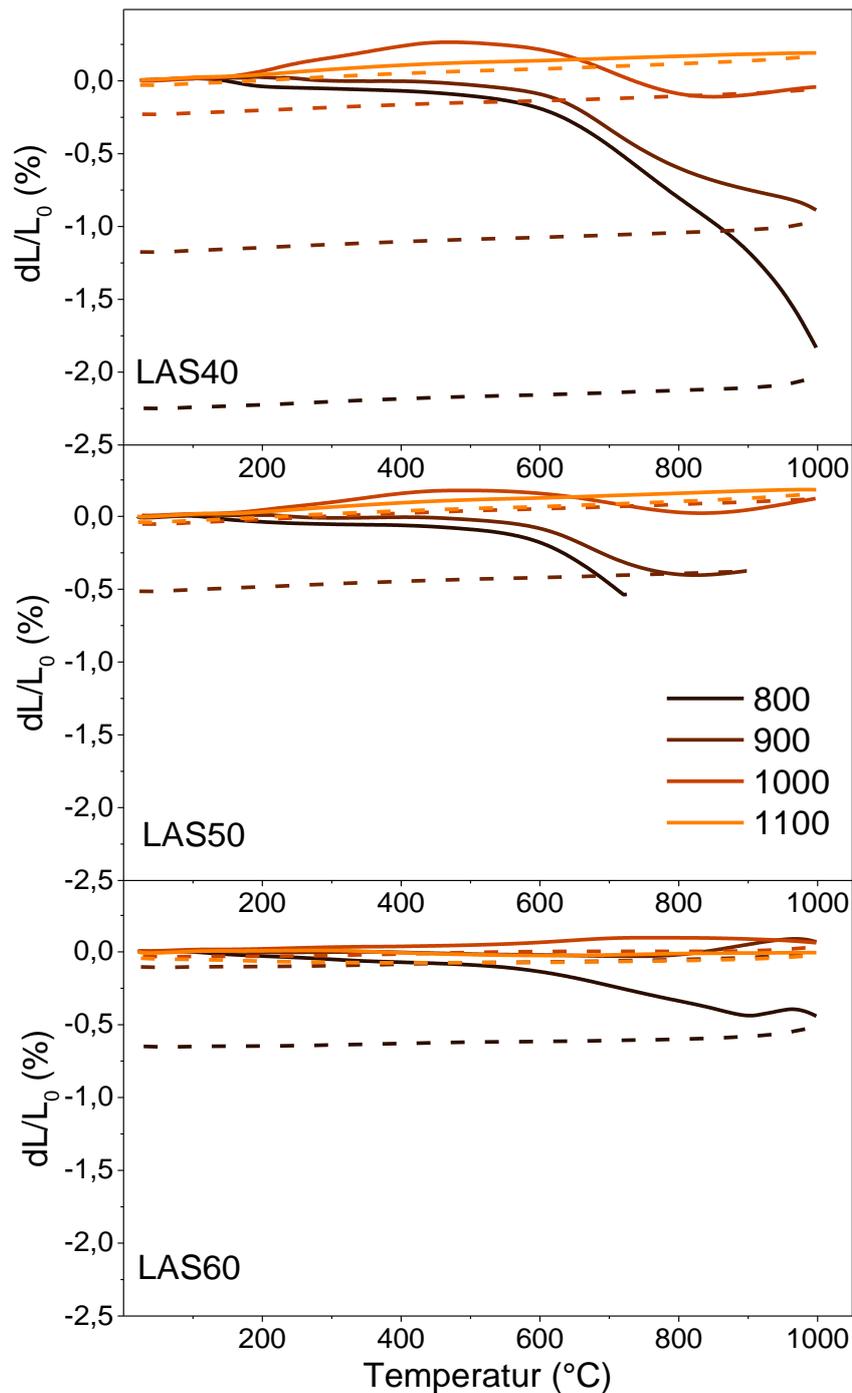


Abbildung 4.35 Längenänderung pyrolysierter LAS-Proben als Funktion der Pyrolysetemperatur; Pyrolyse in Argon.

Der Verlauf der Längenänderungskurven nach Pyrolyse bei 900 °C der Proben unterscheidet sich quantitativ und qualitativ von demjenigen nach Pyrolyse bei 800 °C. Bei LAS40 verläuft die thermische Ausdehnung über den gesamten Messbereich negativ, die Schwindung bis 1000 °C beträgt 1 %. Die Kontraktion mit zunehmender Temperatur ist oberhalb von 600 °C besonders stark ausgeprägt, die Probenlänge nach Messung verringert sich um 1,2 %. Die LAS50-Proben zeigen ein ähnliches Verhalten als Funktion der Temperatur, jedoch weniger stark ausgeprägt.

Die Messung weist einen 0,5 %igen Längenverlust auf. Bei LAS60 weist die bei 900 °C pyrolysierte Probe Nulldehnung bis 800 °C und eine geringfügige Ausdehnung von 0,09 % bis 1000 °C. Die Schwindung nach Messung beträgt 0,1 %.

Nach Pyrolyse bei 1000 °C nimmt bei allen Proben die Ausdehnung positive Werte an. Bei LAS40 treten drei Bereiche auf. Von Raumtemperatur bis 470 °C wurde eine Ausdehnung von 0,2 % gemessen, eine weitere Temperaturerhöhung führte zur Kontraktion bis auf -0,11 % und oberhalb von 800 °C dehnen sich die Werkstoffe wieder aus. Während der Messung nimmt die Probenlänge um 0,22 % ab. Das gleiche Verhalten wird bei LAS50 beobachtet, jedoch waren alle Längenänderungen niedriger als bei LAS40 und es wurde keine Längenreduzierung nach Messung wahrgenommen. LAS60 weist bis etwa 760 °C eine geringfügige Ausdehnung von 0,11 % auf, die sich ab etwa 760 °C in eine Kontraktion mit 0,06 % bei 1000 °C bei gleichbleibender Probengröße umkehrt.

Nach Pyrolyse bei 1100 °C zeigen LAS40 und LAS50 einen annähernd gleichen Verlauf. Die Proben dehnen sich auf 0,19 % aus und behalten die ursprünglichen Abmessungen nach der Messung bei. Die Länge der Probe LAS60 ist bei 1000 °C gleich der Ausgangslänge, woraus einen WAK von  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei LAS40 und von  $0,08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei LAS60 resultiert.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit des Ausdehnungsverhaltens wurden die Messungen an den gleichen Proben mit den gleichen Messparametern wiederholt, wobei während der Messungen die Pyrolysetemperatur von 800 °C nicht überschritten wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.36 links dargestellt.

LAS40 und LAS60 zeigen ein ähnliches Verhalten mit erheblichen Abweichungen zwischen 1. und 2. Messung bis 560 °C. Bei weiter steigender Temperatur nimmt die Kontraktion deutlich zu, was bei der LAS40-Probe stärker ausgeprägt ist und in einer Schwindung von etwa 1 % resultiert, bei LAS60 beträgt die Schwindung um 0,4 %. Diese Schwindung bleibt nach Ende der 1. Messung, also nach Abkühlung auf die Ausgangstemperatur (20 °C) erhalten. Die Wiederholung der Messung zeigt, dass sich der Verlauf bei beiden Zusammensetzungen verändert. Während der jeweils zweiten Messung derselben Probe dehnen sich die Proben bis etwa 600 °C aus, bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt LAS60 nahezu unverändert, während LAS40 um etwa 0,2 % kontrahiert. Nach der Messung behält die LAS60-Probe ihre Abmessungen bei, während die LAS40 Probe ihre Länge um 0,26 % verringerte.

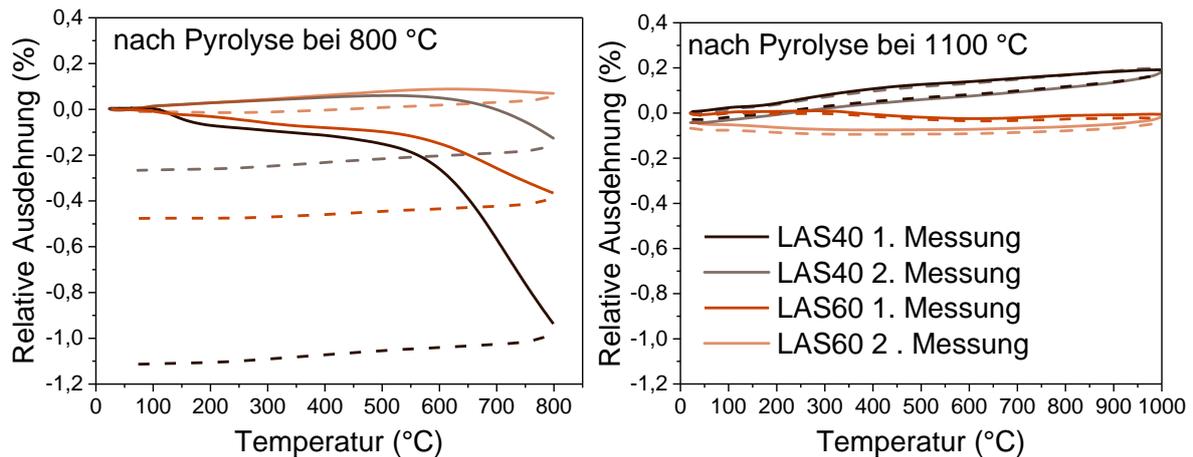


Abbildung 4.36 Längenänderung von LAS40- und LAS60-Proben nach 1. und 2. dilatometrischer Messung; Pyrolyse der Proben bei 800 °C in Argon.

Der Kurvenverlauf der bei 1100 °C pyrolysierten Proben zeigt keine merklichen Veränderungen zwischen 1. und 2. Messung bei allen Proben (Abbildung 4.36, rechts). Die resultierenden WAKs für den Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C betragen für diese Proben (1. und 2. Messung): für LAS40  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , für LAS50  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , für LAS60  $-0,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $-0,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Das Ausdehnungsverhalten der Proben in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre in Abbildung 4.37 dargestellt. Die in Stickstoff pyrolysierten Proben sind mit gepunkteten Linien gekennzeichnet. Die dilatometrischen Messungen wurden unter Argon durchgeführt.

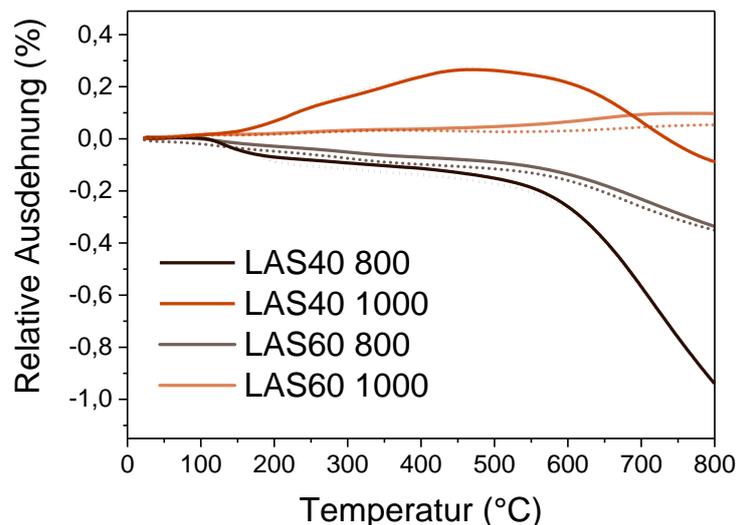


Abbildung 4.37 Längenänderung von LAS40 und LAS60 als Funktion der Pyrolysebedingungen: durchgezogene Linie – Pyrolyse in Argon; gepunktete Linie – Pyrolyse in Stickstoff.

Die Pyrolyseatmosphäre hat keinen merklichen Einfluss auf das Wärmedehnungsverhalten, woraus gefolgert wurde, dass auch die Zusammensetzung der Proben durch die Pyrolyseatmosphäre unbeeinflusst bleibt.

#### 4.2.7. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Werkstoffe wurde für die Modellierung des thermischen Verhaltens benötigt. In Abbildung 4.38 sind die Werte für den reinen  $\beta$ -Eukryptit und für den Verbundwerkstoff mit 50 Vol.-% Füllstoffanteil dargestellt. Der  $\beta$ -Eukryptit zeigte eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von unter  $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  im gemessenen Temperaturbereich. Die bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pyrolysierte LAS50-Probe zeigt Werte zwischen  $1,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  und  $1,47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Zum Vergleich: Die Wärmeleitfähigkeit eines bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pyrolysierten Polysiloxans wurde bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $1,55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  angegeben [197], die Wärmeleitfähigkeit von Kieselglas beträgt  $1,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [215].

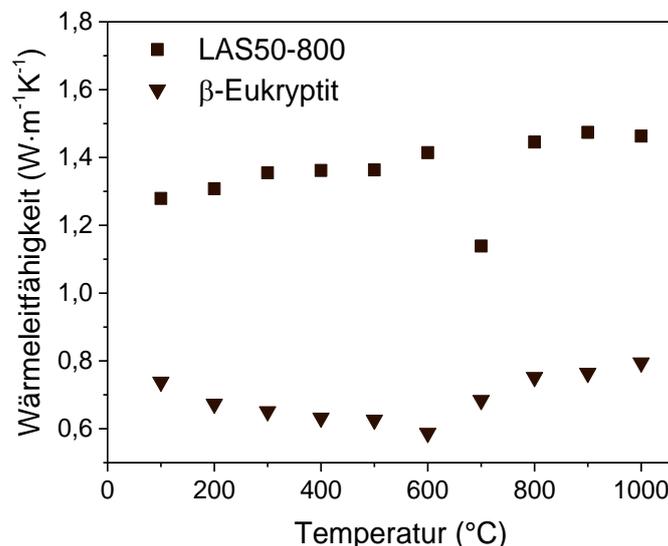


Abbildung 4.38 Wärmeleitfähigkeit von reinem  $\beta$ -Eukryptit und von LAS50 nach Pyrolyse bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  in Argon.

#### 4.2.8. Härte

Die Ergebnisse der Vickers-Mikrohärteprüfung der mit  $\beta$ -Eukryptit gefüllten Proben sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Alle Proben wiesen Werte von größer als  $2,9 \text{ GPa}$  auf, der höchste Wert wurde mit  $5,8 \text{ GPa}$  bei LAS50 nach Pyrolyse in Stickstoff bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  gefunden.

Während sich bei den in Argon pyrolysierten Proben kein Trend ableiten ließ – die Härtewerte liegen zwischen  $2,9 \text{ GPa}$  und  $3,6 \text{ GPa}$  – zeigt sich bei den in Stickstoff pyrolysierten Proben mit den maximalen Partikelgrößen  $40 \mu\text{m}$  ein anderes Bild: Die bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pyrolysierten Proben zeigen die höchsten Härtewerte von  $3,9 \text{ GPa}$

(LAS60) bis 5,7 GPa (LAS50). Dieses Verhalten gilt als Indiz für einen möglichen Einbau von Stickstoff in Bestandteile der Proben. In röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden keine stickstoffhaltigen Phasen gefunden und damit liegt der Schluss nahe, dass amorphe nitridische Phasen für diese Härtezunahme verantwortlich sind.

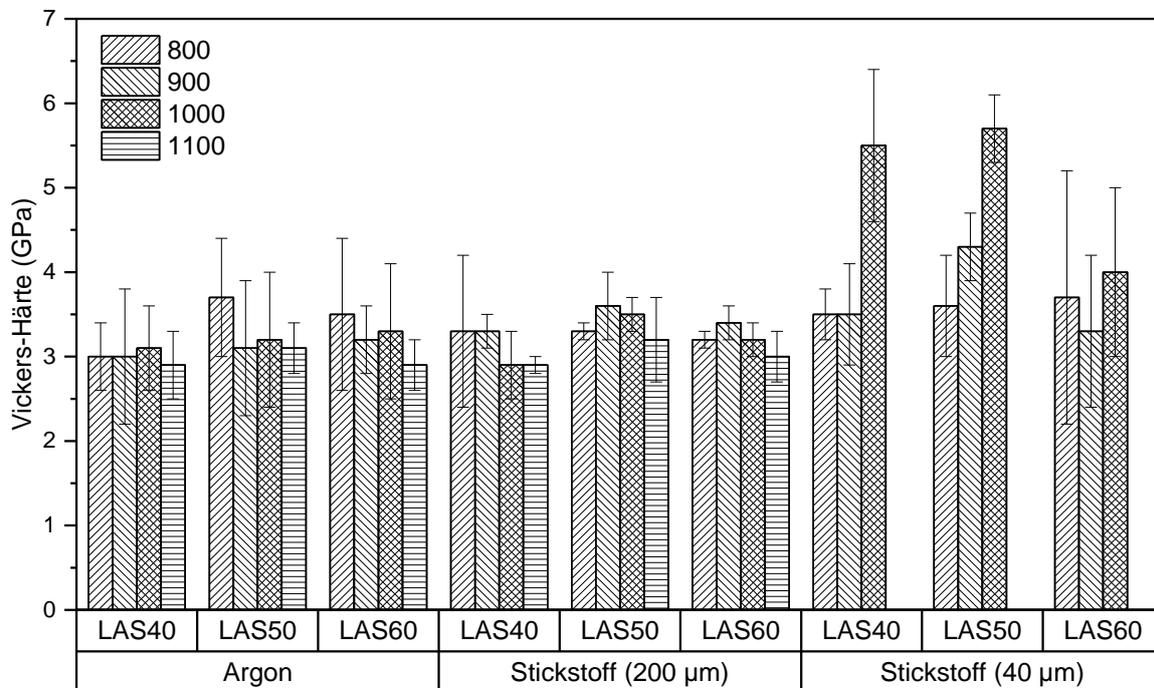


Abbildung 4.39 Die Härtewerte der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Partikelgröße

Sollte tatsächlich Stickstoff während der Pyrolyse bei 1000 °C mit der Probe reagiert haben, ist dies eine sehr niedrige Reaktionstemperatur, die in reinen polysiloxan-haltigen Systemen so noch nicht beobachtet wurde. In gefüllten Systemen, z. B. im System Si-O-C/Si (Si als reaktiver Füllstoff), wurde Reaktion mit Stickstoff nach Pyrolyse bei 1250 °C unter Bildung von Siliciumoxinitrid ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ) gefunden [216]. Die im  $\beta$ -Eukryptit gefundenen Ergebnisse legen daher einen weiteren Schluss nahe: Der  $\beta$ -Eukryptit beeinflusst das komplexe Reaktionsgeschehen zwischen Füllstoff, polymerabgeleiteter Matrix und (reaktiver) Pyrolyseatmosphäre.

#### 4.2.9. Biegefestigkeit

Abbildung 4.40 zeigt die Ergebnisse der Dreipunktbiegeversuche. Die Biegefestigkeit der in Argon pyrolysierten LAS40 ist so niedrig, dass der Bruch bereits beim Anlegen der Vorspannung einsetzt; diese Proben wurden nicht weiter betrachtet. Ein Vergleich der Werte nach Pyrolyse in beiden Pyrolyseatmosphären zeigt, dass bei Proben mit großen Partikeln (max. 200 µm) in Argon geringfügig höhere Festigkeiten

erreicht wurden. Die höchsten Festigkeitswerte liegen bei 15 MPa. Die Pyrolysetemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Festigkeit und führt zu einer kaum merklichen Zunahme der Festigkeit bei der Probe LAS60; die Abnahme der Festigkeitwerte bei LAS50 mit zunehmender Temperatur ist wenig signifikant und wird deshalb nicht weiter betrachtet.

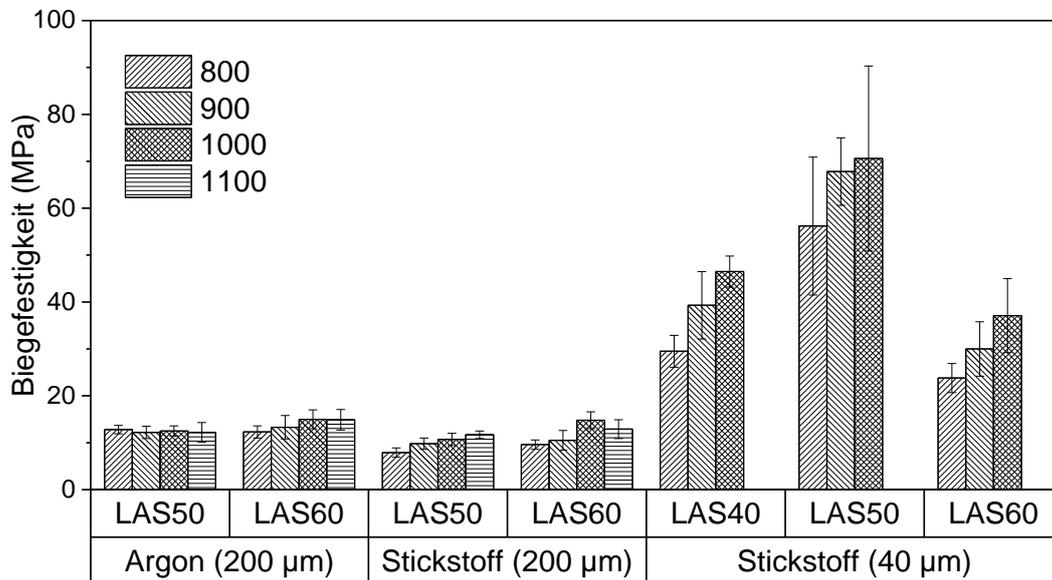


Abbildung 4.40 3-Punkt-Biegefestigkeit der LAS-Verbundwerkstoffe als Funktion der Pyrolysebedingungen und der Partikelgröße

Im Vergleich zu den in Argon pyrolysierten Proben zeigen die in Stickstoff pyrolysierten Proben mit kleiner Füllstoffpartikelgröße (max. 40 µm) bei der Ausbildung der Festigkeit einen deutlichen Einfluss der Pyrolysetemperatur. Ein Festigkeitsminimum wird mit 23,9 MPa bei LAS40-800 beobachtet; die größte Festigkeit erzielt LAS50-1000 mit 70,6 MPa.

Ein ähnlich großer Unterschied von Eigenschaften als Funktion der Pyrolyseatmosphäre wurde bereits bei den Werten der Vickers-Härte gefunden; die Härte nahm mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Änderung der Porosität. Diese ändert sich nur geringfügig und nimmt z. B. bei Probe LAS50 mit kleinen Partikeln zunächst von 18,1 % auf 18,6 % (Pyrolyse bei 800 °C und 900 °C) zu und nach Pyrolyse bei 1000 °C auf 17,1 % ab, Festigkeit und Härte nehmen hingegen mit der Temperatur stetig zu. Die Porosität kann somit nicht zur Klärung dieses Effekts herangezogen werden. Auch diese Ergebnisse deuten auf einen Einbau von Stickstoff und damit auf eine Änderung der Phasenzusammensetzung hin; erwähnt wurde bereits, dass es sich um eine amorphe Phase handeln muss, da mittels XRD keine weiteren Phasen identifiziert wurden.

Die oben aufgeführten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Es ist gelungen, einen negativ wärmedehnenden polymerabgeleiteten keramischen Werkstoff mit  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff herzustellen. Die Ergebnisse einiger Charakterisierungsmethoden deuten auf Wechselwirkungen zwischen Füllstoff, Matrix und Pyrolyseatmosphäre hin, die Gegenstand weiterführenden Untersuchungen sein sollten. Dilatometrische Untersuchungen zeigen, dass Werkstoffe mit negativem oder sehr niedrigem WAK durch Variation der Prozessparameter prinzipiell über die Prozessroute zur Herstellung polymerabgeleiteter Keramiken hergestellt werden können. Der neuartige Werkstoff weist eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, die sich mit der Erhöhung der Pyrolysetemperatur kaum ändert, auf. Mäßige Festigkeit und Härte stimmen mit Literaturaussagen zu NTE-Keramiken überein, die demzufolge zu Rissbildung und dadurch zur Verringerung von Biegefestigkeit und E-Modul neigen.

### **4.3. Verbundwerkstoffe mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff**

Im Unterschied zum  $\beta$ -Eukryptit zeigt Zirkoniumwolframat bei Temperaturänderung ein isotropes Ausdehnungs-/Kontraktionsverhalten [69] und es wurde die Annahme getroffen, dass sich dadurch die Eigenspannungen in einem zugehörigen Verbundwerkstoff anders als im anisotrop dehnenden  $\beta$ -Eukryptit auch anders verteilen. Zirkoniumwolframat als Füllstoff liefert durch seine isotrope Ausdehnung keine zusätzlichen inneren Spannungen zum gesamten Spannungsfeld. Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse fließen in die Berechnungen der Eigenspannungen ein und dienen dem Vergleich zwischen der Zirkoniumwolframatgefüllten und der  $\beta$ -Eukryptit-gefüllten PDC.

Als Füllstoff wurde FKS-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> aufgrund des einfacheren Herstellungsprozesses verwendet.

#### **4.3.1. Thermische Analyse vernetzter Proben**

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der Verbundwerkstoffe mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Wie auch bei dem LAS-System konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messungen in Argon und in Stickstoff ausgemacht werden; die Ergebnisse in beiden Atmosphären sind gemeinsam dargestellt (in Argon: durchgezogene Linie; in Stickstoff gepunktete Linie).

Die TG-Kurven weisen vier Bereiche auf. Da die Vernetzung der Proben während des Warmpressens bei 170 °C stattfand, blieb die Masse bis etwa 200 °C konstant. Im sich anschließenden Temperaturbereich tritt eine leichte Masseabnahme bis hin zu etwa 350 °C auf, deren Größenordnung von der jeweiligen Zusammensetzung abhängig ist. Der Minimalwert wurde bei ZWO50 gefunden und betrug in Argon

0,56 %, in Stickstoff 0,55 %, bei ZWO40 wurde 0,98 % und 0,72 % erhalten. Bei den Proben mit 60 Vol.-%  $ZrW_2O_8$  beginnt dieser Prozess bereits bei etwa 150 °C und der Masseverlust beträgt 1,58 % in Argon und 1,24 % in Stickstoff.

Diesem Masserückgang folgt ein Stabilitätsbereich bis hin zu etwa 660 °C, der ab etwa 660 °C von weiterer Masseabnahme begleitet wird und bei Erreichen der Mess-Endtemperatur noch nicht beendet war. Zwischen 660 °C und 850 °C wurde der größte Masseverlust mit 1,87 % bei der Probe ZWO40 bei Messung in Argon erreicht. Bei ZWO50 wurden 1,18 % und bei ZWO60 1,38 % ermittelt. Bei Pyrolyse in Stickstoff wurden mit dem steigenden Füllstoffanteil 1,54 %, 1,22 % und 2,06 % gefunden und damit beträgt die resultierende Masseabnahme in Argon bei ZWO40 3,96%, bei ZWO50 2,60 % und bei ZWO60 3,72 % und in Stickstoff in der gleichen Reihenfolge 3,74 %, 2,76 %, 3,68 %.

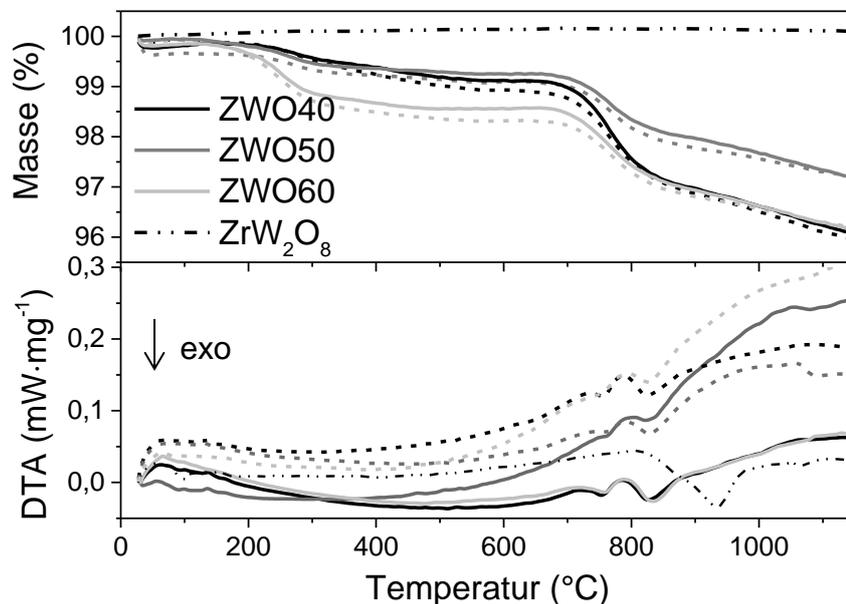


Abbildung 4.41 Ergebnisse der thermischen Analyse des ZWO-Systems nach Vernetzung bei 200 °C; durchgezogene Linie – Messung in Argon; gestrichelte Linie – Messung in Stickstoff.

Die geringen Unterschiede der Masseverluste sind nicht signifikant und wurden zunächst auf die unterschiedlichen Messatmosphären zurückgeführt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass der starke Masseverlust bei etwa 150 °C bei ZWO60 darauf hindeutet, dass das Halten bei 200 °C nicht zu vollständiger Vernetzung führte. Der Verlauf der Kurven deutet auf einen Einfluss des Füllstoffs auf das Umbauverhalten des präkeramischen Polymers hin. Von Übergangsmetallionen ist ein depolymerisierender Einfluss auf Polysiloxane bekannt, woraus bei solchen Füllstoffen ein höherer Masseverlust resultiert [120]. Dieser Effekt könnte auch Ursache für die stetige Masseabnahme zwischen 200 °C und 600 °C sein. Dies sollte in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

Die größere Masseabnahme während der Polymer-Keramik-Umwandlung zwischen 600 °C und 800 °C bei ZWO40 kann mit dem höheren Anteil des sich umwandelnden präkeramischen Polymers erklärt werden.

Das DTA-Signal zeigt ausgeprägte Signale im Bereich zwischen 700 °C und 900 °C, was einerseits die Umwandlungsprozesse im Polymer widerspiegelt, andererseits durch die Zerfallsreaktionen des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  hervorgerufen wird. Zum Vergleich ist die DTA-Kurve des reinen Zirkoniumwolframat (Punkt-Strich-Linie) dargestellt. Der Phasenzерfall verläuft über einen längeren Temperaturbereich von 800 °C bis hin zu 950 °C. Ab 1120 °C tritt ein stark ausgeprägtes, endothermes Signal auf, das der wiederholten Reaktion der beiden Oxide zum Zirkoniumwolframat zugeschrieben wurde, vgl. Abschnitt 4.1.3. Bei Untersuchungen des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -gefüllten präkeramischen Polymers gab es jedoch keine Hinweise auf den Ablauf dieser Reaktion ab 1120 °C. Aufgrund des Fehlens des Zirkoniumwolframat nach Pyrolyse bei solchen hohen Temperaturen wurden die Untersuchungen auf den ersten Stabilitätsbereich des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  bis 777 °C beschränkt.

#### 4.3.2. Variationen der Phasenzusammensetzung

Bei der Herstellung der  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -haltigen PDC-Proben wurde festgestellt, dass die thermisch induzierten, mechanischen Spannungen hoch genug sind, um den  $\alpha \rightarrow \gamma$  Phasenübergang zu induzieren, vgl. Abschnitt 2.2.3.

Die  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -gefüllten Proben wurden nach der Pyrolyse unter gleichen Bedingungen wie die LAS-Proben mittels XRD-Analyse untersucht. Die Ergebnisse sind am Beispiel der Probe ZWO60 in Abbildung 4.42 dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, enthalten die Proben direkt nach der Pyrolyse einen hohen Anteil an  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . Da diese Phase einen positiven WAK besitzt, wurde eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt, um die Phasenumwandlung zurück zum  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  zu induzieren. Als Temperatur wurde 200 °C gewählt, um die Wärmebehandlung oberhalb des  $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergangs (160 °C) durchzuführen [94]. Die Untersuchungen wurden bei unterschiedlichen Haltedauern durchgeführt, eine signifikante Veränderung der Phasenzusammensetzung wurde erst nach 24 h Haltedauer beobachtet.

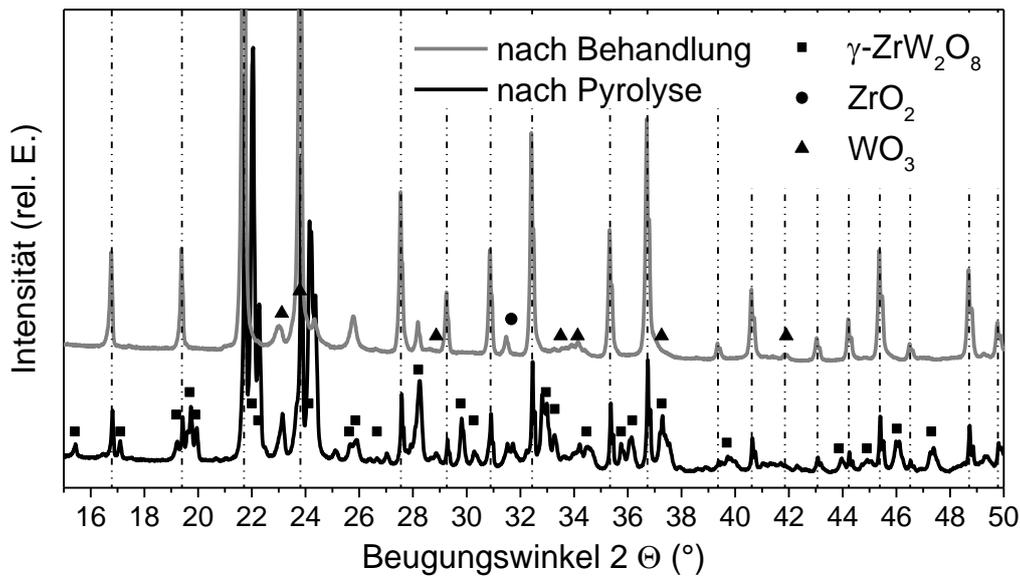


Abbildung 4.42 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO60 vor und nach wiederholter Wärmebehandlung bei 200 °C.

Die Ergebnisse der XRD-Analyse nach Wärmebehandlung bei 200 °C über 24 h sind in Abbildung 4.43 zusammengefasst. Die Angaben zum relativen Anteil der jeweiligen Phase beziehen sich auf den kristallinen Anteil; amorphe Bestandteile wurden mittels XRD nicht erfasst.

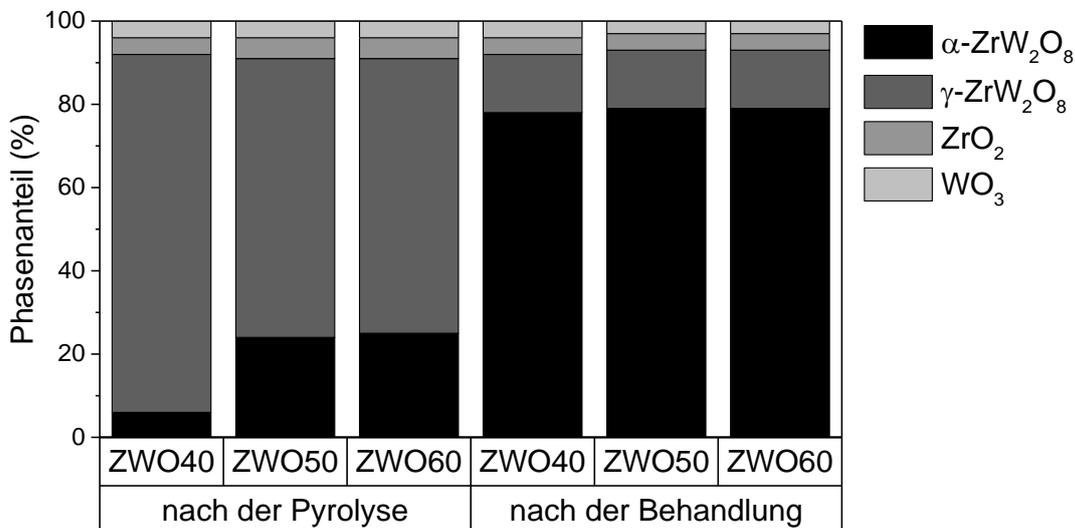


Abbildung 4.43 Phasenzusammensetzung der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO-Verbundwerkstoffe nach Pyrolyse und nach Wärmebehandlung bei 200 °C über 24 Stunden.

Direkt nach der Pyrolyse enthält die ZWO40-Probe die geringste Menge an  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , die 6 Ma.-% betrug. Bei ZWO50 und ZWO60 betrug dieser Anteil jeweils 24 Ma.-% und 25 Ma.-%. Neben  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  wurden auch die Ausgangsoxide  $\text{ZrO}_2$

und  $\text{WO}_3$  identifiziert, deren Massenanteile unabhängig von der Probenzusammensetzung etwa 4 Ma.-% betragen.

Nach der 24-stündigen Temperaturbehandlung stieg der  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ -Anteil bis auf 79 % und war bei allen Proben etwa gleich groß. Der Anteil der Ausgangsoxide lag nach der Wärmebehandlung mit je 4 Ma.-% in unverändertem Umfang vor.

Bei den in Stickstoff pyrolysierten Proben wurde ein annähernd gleiches Verhalten wie bei den in Argon pyrolysierten Proben beobachtet, vgl. Abbildung 4.44. Nach Pyrolyse verringerte sich der  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ -Anteil auf 13 Ma.-% bei ZWO40, 18 Ma.-% bei ZWO50 und 20 Ma.-% bei ZWO60 und nahm nach der Wärmebehandlung zu (77 Ma.-% - 80 Ma.-%). Der gemeinsame Anteil der Ausgangsoxide vor und nach der Behandlung liegt zusammensetzungsabhängig zwischen 11 Ma.-% und 7 Ma.-%.

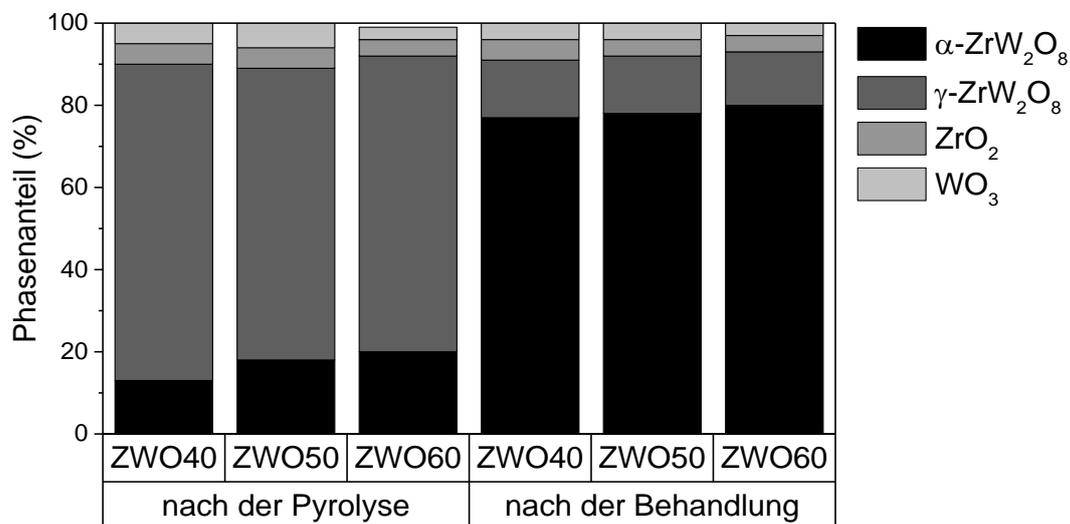


Abbildung 4.44 Phasenzusammensetzung der bei 700 °C in Stickstoff pyrolysierten ZWO-Verbundwerkstoffe vor und nach Wärmebehandlung bei 200 °C über 24 Stunden.

Nach Pyrolyse bei 700 °C liegt nur der Füllstoff in kristalliner Form vor. Hinweise auf kristalline Bestandteile aus dem präkeramischen Polymer wurden nicht gefunden. Der höhere Matrix-Anteil führt zu einer geringfügigen Zunahme des  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ -Gehaltes bei der druckinduzierten  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung.

#### 4.3.3. Dichte und Porosität

Die Dichten der gefüllten Proben nach Pyrolyse in Argon und in Stickstoff und ohne weitere Wärmebehandlung sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Die in Stickstoff pyrolysierten Proben zeigen geringfügig kleinere Dichten als die Proben nach Pyrolyse in Argon.

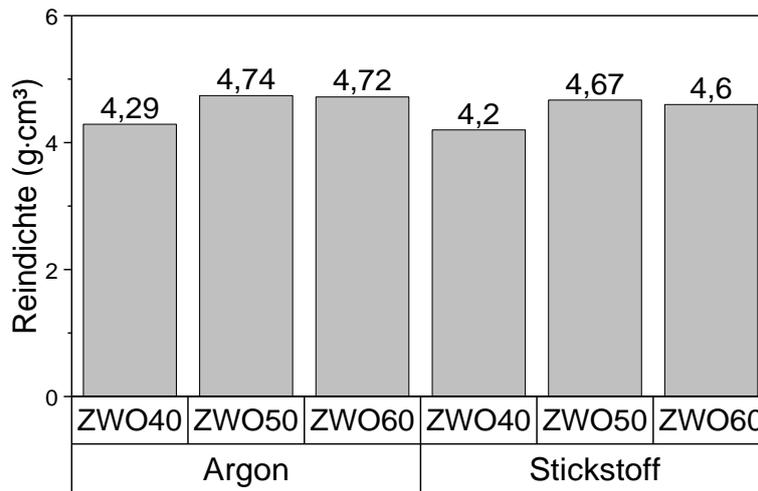


Abbildung 4.45 Reindichten der ZWO-Proben als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolyseatmosphäre (Pyrolyse: 700 °C, 1 h)

Die Dichte der ZWO40-Probe beträgt nach Pyrolyse unter Argon  $4,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Mit der Erhöhung des Füllstoffgehalts steigt diese auf  $4,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei ZWO50 und auf  $4,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei ZWO60. Bei Pyrolyse unter Stickstoff wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die Dichte der ZWO40-Probe zeigt den kleinsten Wert ( $4,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Bei Zunahme des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Gehalts nimmt die Dichte zunächst auf  $4,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (ZWO50) zu und sinkt dann auf  $4,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (ZWO60).

Aus den Dichtewerten wurde die Porosität der Proben berechnet. Offene und Gesamtporosität sind in Abbildung 4.46 wieder als Funktion von Pyrolysetemperatur und Probenzusammensetzung dargestellt.

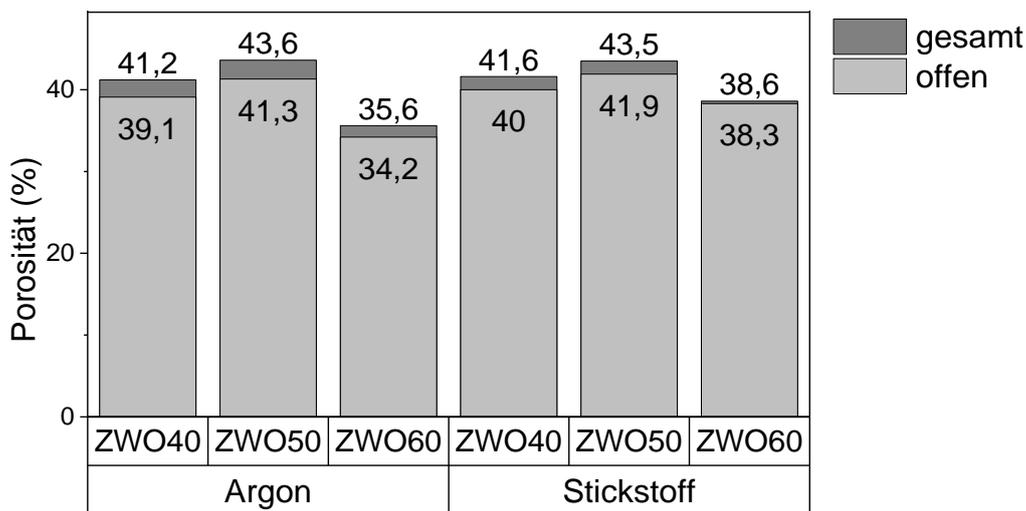


Abbildung 4.46 Porosität des ZWO-Systems als Funktion von Pyrolyseatmosphäre und Zusammensetzung.

Die Proben zeigen einen hohen Anteil offener Porosität, der zusammensetzungs- und parameterabhängig zwischen 34,2 % und 41,9 % liegt. Der Anteil an

geschlossener Porosität ist mit 0,3 % bis 2,3 % niedrig. Die Pyrolyseatmosphäre scheint dabei keinen maßgeblichen Einfluss auf den Verlauf, der in beiden Probenserien gleichgerichtet ist, auszuüben. Die Porosität der in Stickstoff pyrolysierten Proben ist geringfügig höher als diejenige der in Argon pyrolysierten Proben. Das Verhältnis von offener zu geschlossener Porosität wird von der Pyrolyseatmosphäre ebenfalls nicht merklich beeinflusst.

#### 4.3.4. Gefüge

Das Gefüge der pyrolysierten Proben mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff ist in Abbildung 4.47 in zwei verschiedenen Auflösungen dargestellt. Die dunklen Bereiche wurden der Matrix zugeordnet, die hellen Bereiche entsprechen den Füllstoffpartikeln. Auf den Gefügebildern sind auch Poren und Risse erkennbar. Die Porengröße ist sehr unterschiedlich und reicht von Poren unter einem Mikrometer bis zu größeren Hohlräumen von etwa 20  $\mu\text{m}$ . Rissbildung wurde bei den Proben mit einem höheren Matrixanteil häufiger beobachtet, als bei den Proben mit höherem Fülleranteil.

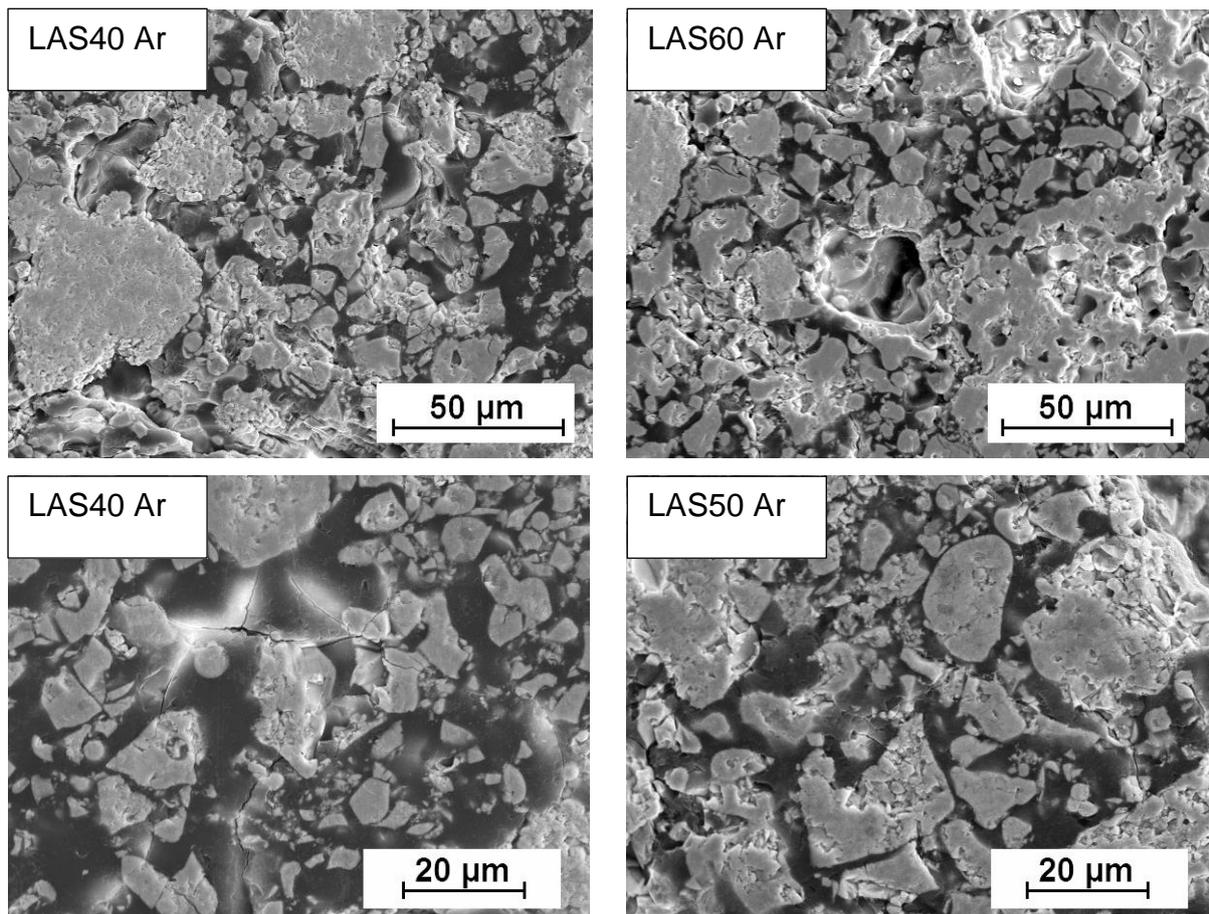


Abbildung 4.47 REM-Aufnahme des Gefüges im ZWO-System nach Pyrolyse in Argon bei 700 °C als Funktion der Zusammensetzung

#### 4.3.5. Dilatometrie

Das Ausmaß der Wärmedehnung der Proben ist durch Anteil und Zustand des Zirkoniumwolframat-Füllstoffs geprägt. In Abbildung 4.48 sind die Dilatometrie-messungen der in Argon pyrolysierten ZWO60-Probe vor und nach der Wärmebehandlung bei 200 °C dargestellt. Die Zirkoniumwolframat-PDCs zeigen direkt nach der Pyrolyse den charakteristischen Volumensprung, der auf die temperaturinduzierte Umwandlung von  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zurückzuführen ist; die  $\gamma$ -Phase resultiert aus dem Quenchprozess zur Strukturkonservierung der bei 1180 °C hergestellten ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Pulver. Die postpyrolytisch wärmebehandelten Proben zeigen diesen Volumensprung nicht mehr, jedoch macht sich der  $\alpha$ - $\beta$ -Übergang in den Dilatometerkurven bei etwa 170 °C bemerkbar und die weitere Temperaturerhöhung führt zu stetiger Volumenabnahme. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.48 auch die Längenänderung des reinen Zirkoniumwolframatates dargestellt. Die Volumenkontraktion der Probe nach Behandlung bei 200 °C unterscheidet sich kaum vom negativen Verlauf der Ausdehnung des gepressten Füllstoffes.

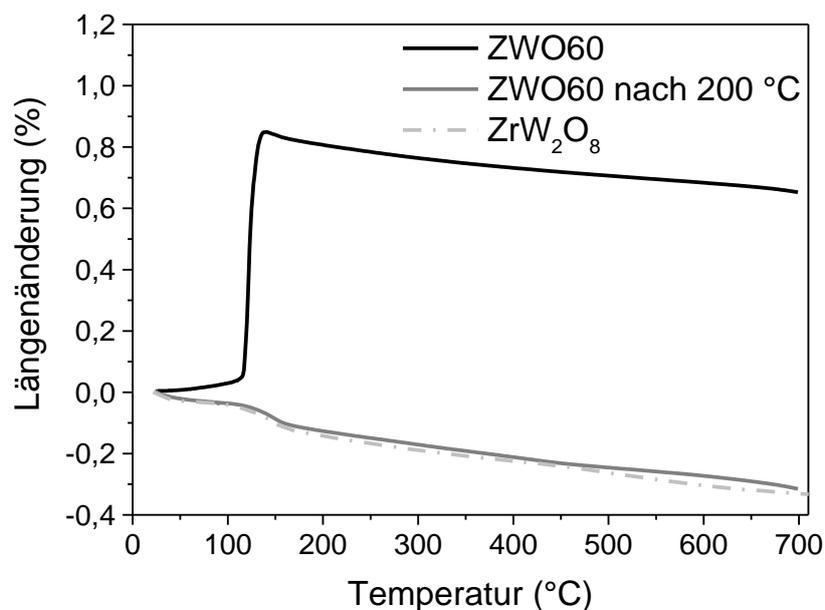


Abbildung 4.48 Längenänderung der bei 700 °C in Argon pyrolysierten ZWO60-Probe vor und nach Wärmebehandlung und Längenänderung der gepressten ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Probe im Vergleich.

Es muss erwähnt werden, dass gemäß XRD-(Rietveld-)Analysen noch etwa 14 % der  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Phase nach der Wärmebehandlung der ZWO60-Probe vorhanden sind. Die Größenordnung des Einflusses dieser Phasenmenge auf das thermische Verhalten der Probe konnte jedoch nicht abgeschätzt werden.

#### 4.3.6. Wärmeleitfähigkeit

Abbildung 4.49 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit der ZWO50-Probe. Diese in Argon pyrolysierte Probe zeichnete sich durch eine niedrige Wärmeleitung im Vergleich zu anderen Keramiken wie SiC ( $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  -  $140 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [217]) oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $8,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [6]) aus. Publierte Werte der Wärmeleitfähigkeit des reinen Zirkoniumwolframat liegen zwischen  $0,51 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [196] und  $0,77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [218]. Die in Abbildung 4.49 dargestellten Werte von maximal  $0,66 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  liegen somit innerhalb dieses Bereichs, jedoch für die Zirkoniumwolframat-PDC.

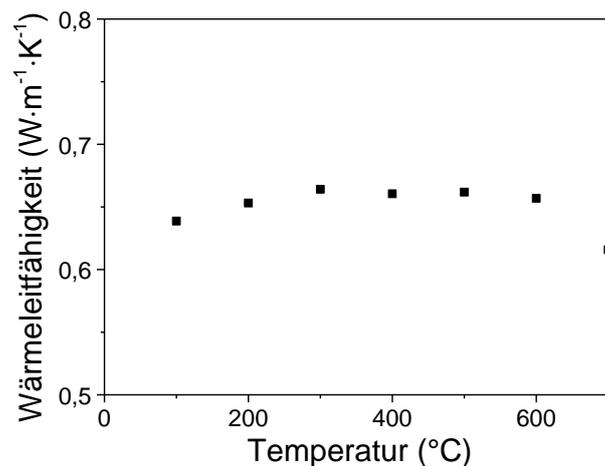


Abbildung 4.49 Wärmeleitfähigkeit der Probe ZWO50 nach Pyrolyse in Argon bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

In [196] wurde vermutet, dass derselbe Mechanismus, der die negative Wärmeausdehnung des Zirkoniumwolframat hervorruft, auch für seine niedrige Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ist. Die hoch anharmonischen Gitterschwingungen rufen mit niedriger Frequenz gekoppelte Schwingungen hervor, die die freie Weglänge der Phononen und damit die Wärmeleitfähigkeit reduzieren [196].

#### 4.3.7. Härte

Die Werte der Vickers-Mikrohärte sind in der Abbildung 4.50 als Funktion von Pyrolyseatmosphäre und Phasenzusammensetzung zusammengefasst. Wesentliche Unterschiede als Folge der Pyrolyseparameter wurden nicht festgestellt. Die Proben wiesen nach Pyrolyse in Stickstoff und nach Pyrolyse in Argon Härten von etwa 1,5 GPa auf. Sichtbare Abweichungen traten bei der Phasenzusammensetzung ZWO60 auf, bei der die Härte nach Pyrolyse in Argon auf 1,7 GPa zu- und nach Pyrolyse in Stickstoff auf 1,4 GPa abnimmt.

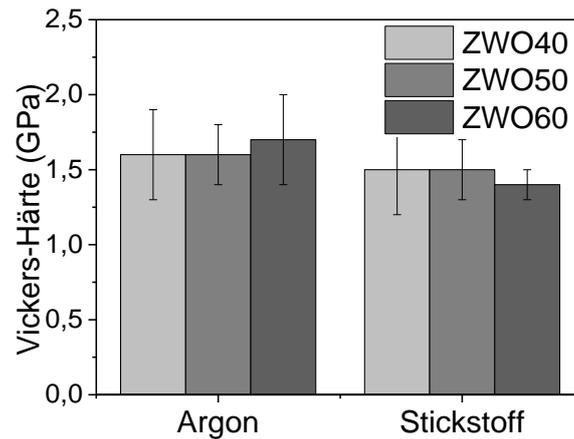


Abbildung 4.50 Härtewerte der ZWO-Werkstoffe als Funktion der Pyrolyse-atmosphäre und des Fülleranteils.

Unterschiede zwischen den untersuchten Werkstoffsystemen LAS und ZWO machten sich bereits bei der Herstellung der Grünproben beim Vernetzungsprozess bemerkbar. Die höhere Dichte des Zirkoniumwolframate verhinderte die gleichmäßige Verteilung der Werkstoffe in der Pressform und führte dazu, dass die Pressparameter verändert werden mussten. Es wurden niedrigere Drücke und Temperaturen angewandt, um das Ausfließen des geschmolzenen Polymers zu verhindern. Dennoch zeigten die Werkstoffe des ZWO-Systems deutlich niedrigere Werte ihrer mechanischen Eigenschaften. Deswegen war es nicht möglich, eine ausreichende Menge an für die mechanische Charakterisierung notwendigen Biegestäbchen aus den vernetzten Proben herzustellen. Deswegen wurde die mechanische Charakterisierung auf Härtemessung beschränkt: Aus diesen Parameteränderungen beim Vernetzungsprozess resultierte im ZWO-System eine deutlich höhere Porosität als im LAS-System.

Die Eigenspannungen im ZWO-System sind hoch genug, um die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung des  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  zu initiieren, weswegen die pyrolysierten Proben zum überwiegenden Teil aus der  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Phase bestehen [94]. Durch den sich anschließenden Wärmebehandlungsprozess konnte diese Phase stets in die  $\beta$ -Phase überführt werden. Der verbleibende, geringe Restanteil der druckinduziert gebildeten  $\gamma$ -Phase übt keinen merklichen Einfluss auf das Dehnungsverhalten des Verbundwerkstoffes aus.

Die Härtewerte unterscheiden sich nicht signifikant voneinander und deuten darauf hin, dass die beteiligten Phasen miteinander nicht wechselwirken.

#### 4.4. Dickschichten mit einem Füllstoff

Nach Charakterisierung der kompakten Proben wurden FE-Modellierungen zur Abschätzung der Eigenspannungen in den NTE-PDCs durchgeführt. Aus Gründen

der Übersichtlichkeit erfolgt jedoch an dieser Stelle die Ergebnisdarstellung der Dickschicht- und der Beschichtungsexperimente. Die Ergebnisse der FEM-Untersuchungen sind im Abschnitt 4.7 dargestellt.

#### 4.4.1. Rheologische Untersuchungen

Um Dickschichten mit dem Rakelverfahren erfolgreich herstellen zu können, erfolgte zunächst an den beiden Werkstoffsysteme LAS und ZWO die Optimierung der Zusammensetzung, bei der auch das rheologische Verhalten untersucht wurde. Für die Verarbeitung füllstoffbeladener Systeme ist scherverdünnendes Verhalten notwendig: Bei hohen Scherraten, wie sie beim Tauchbeschichten oder beim Rakelprozess auftreten, weist die Viskosität niedrige Werte, nach Abnahme der Scherrate, also nach erfolgtem Durchgang unter der Rakelklinge bei Wegfall der Scherkräfte, hohe Viskositätswerte auf. Ein solches Verhalten verhindert bzw. minimiert die Sedimentation der Füllstoffpartikel im viskosen System [212]. Die Herstellung der Schlicker wurde in Abschnitt 3.4 erläutert. Die Viskositätsverläufe der mit jeweils 50 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit bzw. Zirkoniumwolframat gefüllten Schlicker sind als Funktion der Scherrate  $\tau$  in Abbildung 4.51 dargestellt.

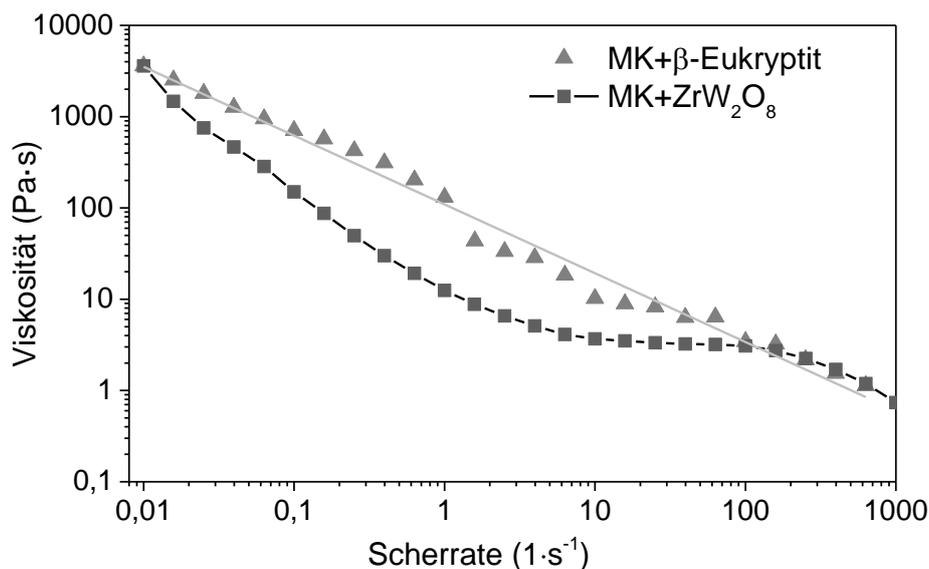


Abbildung 4.51 Viskosität der Schlicker mit jeweils 50 Vol.-% Füllstoff in Abhängigkeit von der Scherrate.

Bei beiden Schlickern wurde ein strukturviskoses, scherverdünnendes Verhalten beobachtet. Dabei gab es einige Unterschiede im Viskositätsverlauf. Der mit  $\beta$ -Eukryptit gefüllte Schlicker zeigt eine stetige Viskositätsabnahme während der Erhöhung der Scherrate. Währenddessen stellt sich beim Schlicker mit Zirkoniumwolframat bei einer Scherrate zwischen  $10 \text{ s}^{-1}$  und  $1000 \text{ s}^{-1}$  eine konstante Viskosität ein, die bei Scherraten von kleiner als  $10 \text{ s}^{-1}$  signifikant abnimmt. Ein

solcher Verlauf wurde bei beiden Schlickern auf die Ausrichtung der Polymermoleküle unter der Wirkung höherer Scherraten zurückgeführt [219].

#### 4.4.2. Thermische Analyse

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der Dickschichten mit den Füllstoffen  $\beta$ -Eukryptit und mit Zirkoniumwolframat sind in Abbildung 4.52 dargestellt.

Die vom LAS-System ermittelte Kurve zeigt drei Bereiche: Der erste Bereich bis etwa 600 °C zeichnet sich durch eine Masseabnahme um 2,3 % aus. Ab 600 °C beginnen die Umbaureaktionen des präkeramischen Polymers bis etwa 850 °C. Der ermittelte Masseverlust beträgt 4,3 %. Im weiteren Verlauf ist nur eine geringe Masseabnahme um 0,2 % zu verzeichnen. Der gesamte Masseverlust von Raumtemperatur bis 1300 °C beträgt 6,8 %. Auf die Prozesse der Polymer-Keramik-Umwandlung wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 eingegangen.

Der Masseverlust der Dickschichten fiel geringfügig höher als der Masseverlust der warmgepressten Proben aus. Besonders bemerkbar ist dieser Unterschied im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 600 °C. In diesem Bereich verringert sich die Masse der gepressten Probe um nur 1,5 %. Die größere Masseabnahme bei den Dickschichten deutet auf einen noch nicht vollständig abgeschlossenen Vernetzungsprozess hin.

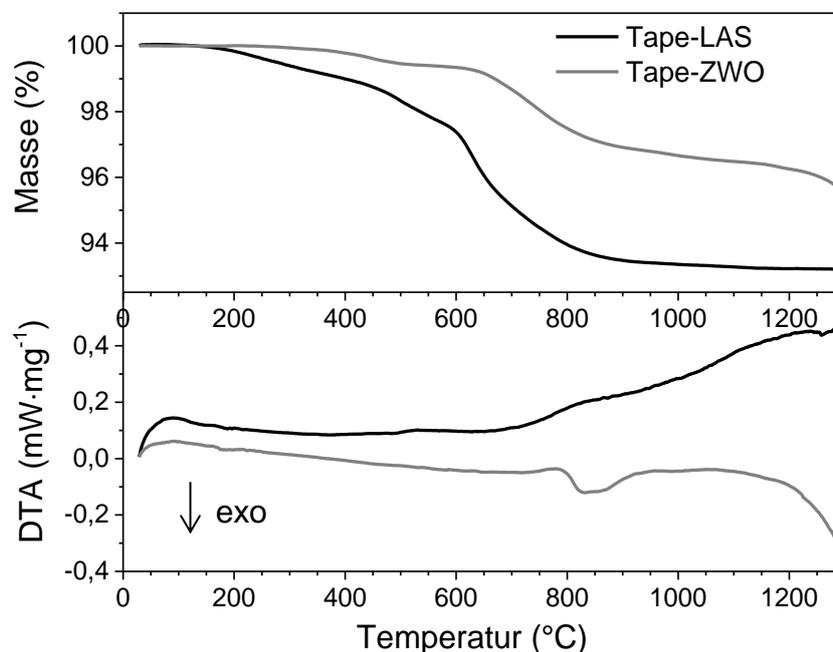


Abbildung 4.52 Thermogramme der LAS- und der ZWO-Dickschichten.

Bei der thermischen Analyse der Dickschichten mit Zirkoniumwolframat sind vier Bereiche erkennbar. Bis 600 °C bleibt die Masse mit einer geringen Masseabnahme um 0,8 % vergleichsweise gering. Während der Polymer-Keramik-Umwandlung von

600 °C bis ca. 850 °C wird ein Masseverlust von 2,4 % beobachtet und zwischen 850 °C und 1250 °C bleibt die Masse nahezu konstant. Daran schließt sich ein weiterer Masseverlust, der am Schluss der Messung bei 1300 °C etwa 1,2 % betrug. Im DTA-Profil tritt ein exothermer Peak auf, der auf den Zerfall des Zirkoniumwolframat zurückgeführt wurde. Bei dieser Messung wurde eine erneute Bildung des Wolframat im Stabilitätsbereich oberhalb 1100 °C nicht beobachtet.

Der Vergleich mit den warmgepressten Proben ergab auch beim ZWO-System einen etwas höheren Gesamtmasseverlust.

#### 4.4.3. Phasenzusammensetzung

Die XRD-Analyse der LAS-Dickschichten ergab ähnliche Ergebnisse wie bei ihren gepressten Pendants. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf den Temperaturbereich bis 1300 °C bei den Dickschichtproben erlaubte darüber hinaus die Überprüfung des Einflusses der SiOC-Matrix auf die Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits, der bei den kompakten Proben gefunden wurde.

In Abbildung 4.53 sind die Röntgendiffraktogramme von Pulvern aufgemahlener Dickschichten als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt. Die Reflexpositionen des  $\beta$ -Eukryptits sind mit Linien im unteren Bereich der Graphik gekennzeichnet.

Nach Pyrolyse bei 700 °C und 900 °C wurden neben  $\beta$ -Eukryptit nur geringe Mengen unumgesetzter Nebenprodukte aus der Synthese ( $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) gefunden. Nach Temperaturerhöhung auf 1100 °C wurden Reflexe von  $\beta$ -Spodumen allmählich erkennbar und mit weiter steigender Temperatur nimmt der Anteil dieser neu gebildeten  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Phase zu. Die deutlich höhere Peakintensität von  $\beta$ -Spodumen spiegelt die Fortsetzung der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix wider. Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt gemäß XRD-Analyse zur Verstärkung der beschriebenen Prozesse des  $\text{SiO}_2$ -Einbaus in das  $\beta$ -Eukryptit-Gitter (Abschnitt 2.2.2).

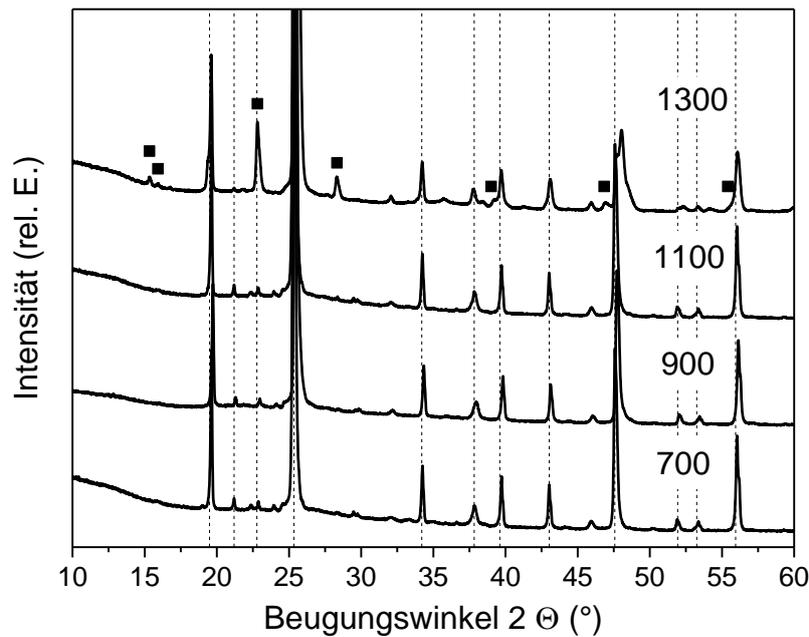


Abbildung 4.53 Röntgendiffraktogramme von LAS-Dickschichten als Funktion der Pyrolysetemperatur; ■ -  $\beta$ -Spodumen

So wie bei den Kompaktproben läuft die Fraktionierung des  $\beta$ -Eukryptits auch bei den Dickschichten ab einer bestimmten Pyrolysetemperatur, 1000 °C, ab. In Tabelle 4.17 sind die  $a/c$ -Gitterparameter-Verhältnisse des  $\beta$ -Eukryptit der Dickschichten bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. Die vollständigen Datensätze sind in Anhang A.II.d dargestellt. Nach Pyrolyse bei 700 °C und 900 °C konnte die Bildung der  $\beta'$ -Fraktion nicht eindeutig festgestellt werden, da das Hinzuziehen dieser Fraktion bei der Rietveld-Verfeinerung keine wesentliche Verbesserung erbrachte.

Tabelle 4.17  $a/c$  Verhältnis der Gitterparameter von  $\beta$ - und  $\beta'$ -Fraktion und Phasenverhältnisse

Pyrolyse- temperatur (°C)	$\beta$ -Fraktion	$\beta'$ - Fraktion	$\beta' / \beta$ -Fraktion- verhältnisse	$\beta$ -Spodumen-/ $\beta$ -Eukryptit
700	0,934	-	-	-
900	0,942	-	-	-
1100	0,940	0,946	0,28	0,07
1300	0,944	0,958	0,49	0,50

Die  $a/c$ -Verhältnisse sind mit denen der gepressten Proben vergleichbar. Auch die Verhältnisse zwischen den Fraktionsgehalten bei 1100 °C zeigen mit 0,25 bei den gepressten Proben und mit 0,28 bei den Dickschichten gute Übereinstimmung unabhängig von der Probenherstellungsmethode. Die weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt zur Erhöhung des  $a/c$ -Verhältnisses sowie zu einer

deutlichen Zunahme der  $\beta'$ -Fraktion. Die Dickschichten zeigen jedoch einen niedrigeren Anteil an  $\beta$ -Spodumen (niedrigeres  $a/c$ -Verhältnis) bei 1100 °C: 0,18 bei den gepressten Proben (vgl. Tabelle 4.16) und 0,07 bei den Dickschichten. Eine weitere Temperaturzunahme auf 1300 °C führt zur Steigerung dieses Verhältnisses bis auf einen Wert von 0,5.

Im Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, wie sich die Fraktionierung des  $\beta$ -Eukryptits in den Röntgendiffraktogrammen widerspiegelt. In Abbildung 4.54 ist der betreffende Ausschnitt aus Diffraktogrammen röntgenographisch untersuchter Dickschichten nach Pyrolyse bei 700 °C und 1300 °C mit dem (114)-Reflex dargestellt. Die fortlaufende Änderung von Breite und Form dieses Beugungsreflexes deutet auf einen kontinuierlich ablaufenden Prozess hin. Der (022)-Reflex bei 43° wird durch die Mischkristallbildung – die Aufnahme von  $\text{SiO}_2$  durch den  $\beta$ -Eukryptit - ebenso kontinuierlich verändert.

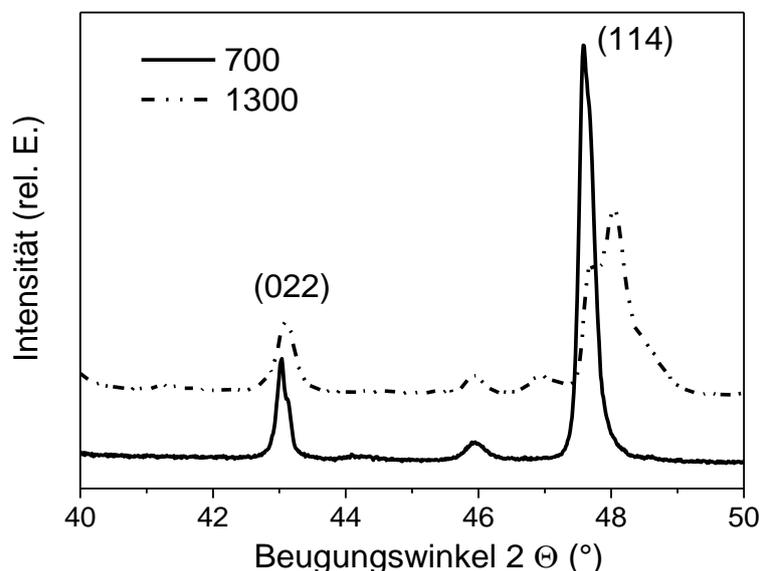


Abbildung 4.54 Durch Aufspaltung der (022)- und (114)-Reflexe des  $\beta$ -Eukryptits mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur beobachtete Fraktionierung.

Das Röntgendiffraktogramm der mit Zirkoniumwolframat gefüllten Dickschicht nach Temperaturbehandlung in Argon bei 700 °C ist in Abbildung 4.55 dargestellt. Auch bei der ZWO-Dickschicht zeigt die Röntgenifraktionsanalyse, dass die Vorgänge, die in gepressten Proben ablaufen, auch in Dickschichten stattfinden. Mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms des pyrolysierten Substrates wurde das Abflauen der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung bestätigt. Die quantitative Phasenanalyse ergab ein Masseverhältnis von 2:1 der  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -Modifikation.

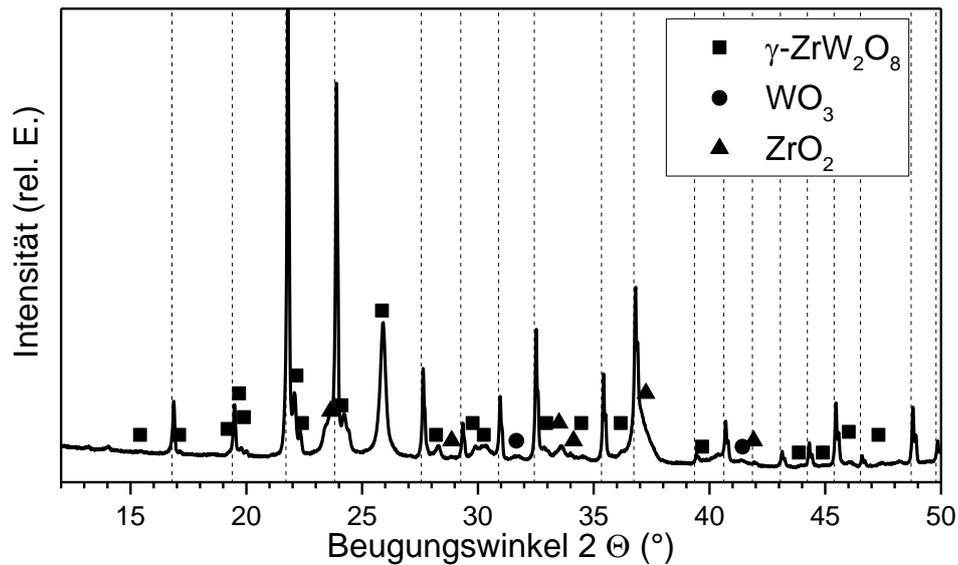


Abbildung 4.55 Röntgendiffraktogramm einer ZWO-Dickschicht nach Pyrolyse bei 700 °C in Argon.

#### 4.4.4. Dichte und Porosität

In Abbildung 4.56 sind die Reindichten der Dickschichten beider Systeme zusammengefasst. Die LAS-Proben zeigen eine Dichtezunahme von  $2,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  auf  $2,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1100 °C und eine folgende Abnahme auf  $2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei 1300 °C. Die Dichte der mit dem Zirkoniumwolframat gefüllten Dickschicht beträgt  $4,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Diese Dichten stimmen gut mit den Dichten der warmgepressten und pyrolytierten Proben LAS50 und ZWO50 überein, die vergleichbare Zusammensetzungen aufweisen (vgl. Abschnitte 4.2.4, 4.3.3).

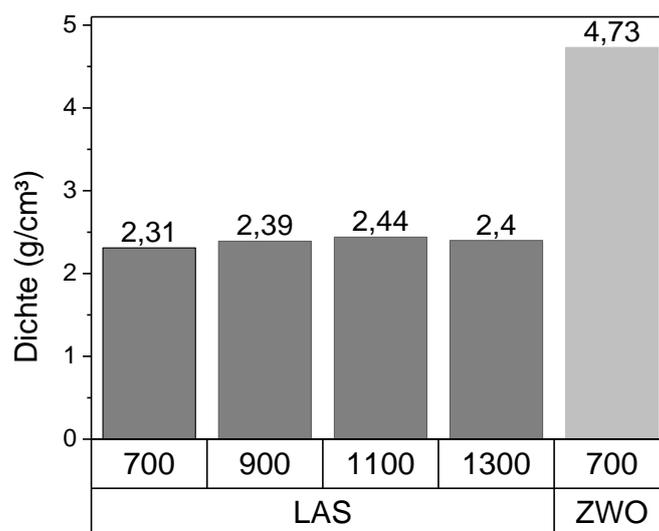


Abbildung 4.56 Reindichte der LAS- und ZWO-Dickschichten nach Pyrolyse in Argon

Die Gesamtporosität der LAS-Dickschichten stieg zunächst zwischen 700 °C und 900 °C von 47,7 % auf 51,4 % an (Abbildung 4.57). Ab 900 °C sank diese auf einen Wert von 38,3 % bei 1300 °C. Bei allen untersuchten Proben überwog der Anteil der offenen Porosität und die geschlossene Porosität lag mit etwa 2 % nahezu unverändert über dem untersuchten Temperaturbereich. Die Porosität der ZWO-Dickschicht ist mit 68,2 % wesentlich höher als die der LAS-Dickschichten; die geschlossene Porosität betrug 1 %.

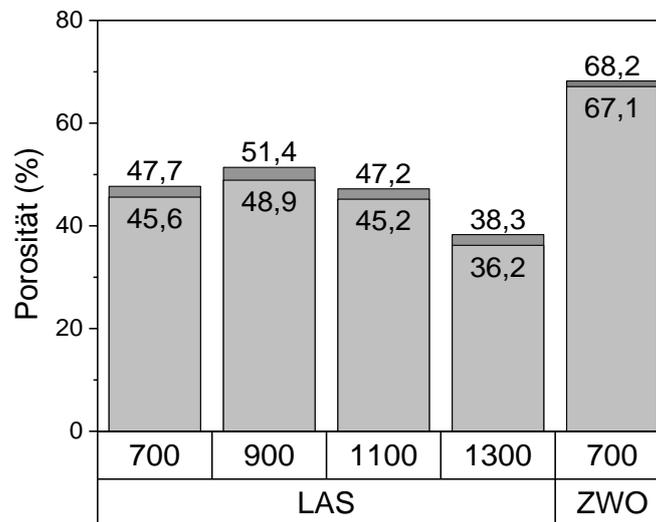


Abbildung 4.57 Offene und Gesamtporosität der LAS- und der ZWO-Dickschichten.

Die Porositätswerte der Dickschichten überschreiten deutlich diejenigen der warmgepressten Proben, vgl. Abschnitt 4.2.4, was als Hinweis gilt, die Vernetzung des gefüllten präkeramischen Polymers unter Druck durchzuführen, sollen Werkstoffe mit reduzierter Porosität benötigt werden.

#### 4.4.5. Gefüge

REM-Aufnahmen des Gefüges keramischer Dickschichten nach Pyrolyse in Argon sind in der Abbildung 4.58, wieder als Funktion der Pyrolysetemperatur, dargestellt.

Die bei 900 °C und 1100 °C pyrolysierten LAS-Proben weisen hohe Porositäten auf, wie dies auch in Dichtemessungen festgestellt wurde. Auch Mikrorisse sind im Gefüge sichtbar. Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt zur Reduzierung der Porosität, was in der REM-Aufnahme einer Probe nach Pyrolyse bei 1300 °C erkennbar ist (Abbildung 4.58, unten rechts).

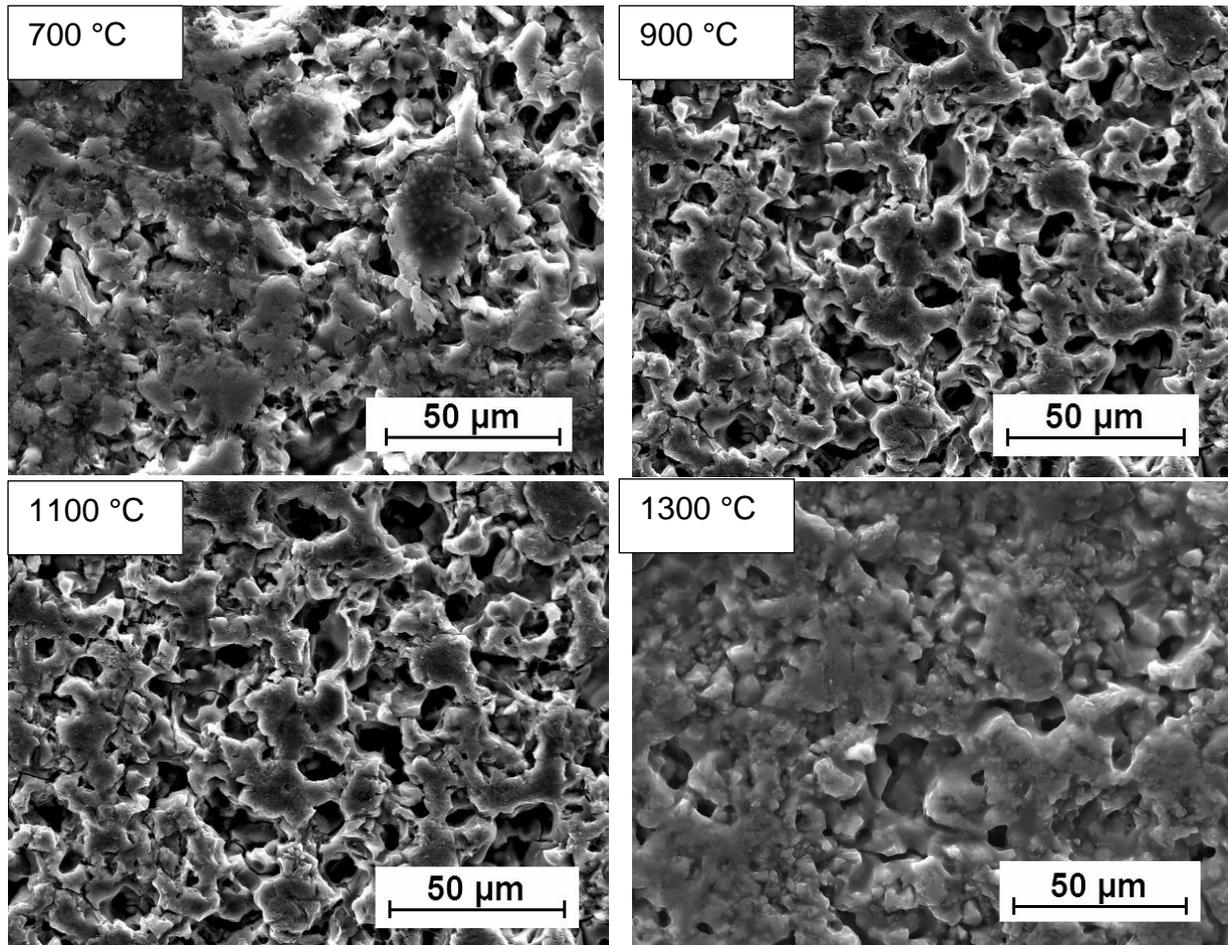


Abbildung 4.58 REM-Aufnahme des LAS-Dickschicht-Gefüges als Funktion der Pyrolysetemperatur.

REM-Aufnahmen der Dickschichten mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff (Abbildung 4.59) zeigen ein ähnliches Gefüge, wie es auch bei den warmgepressten Proben gefunden wurde.

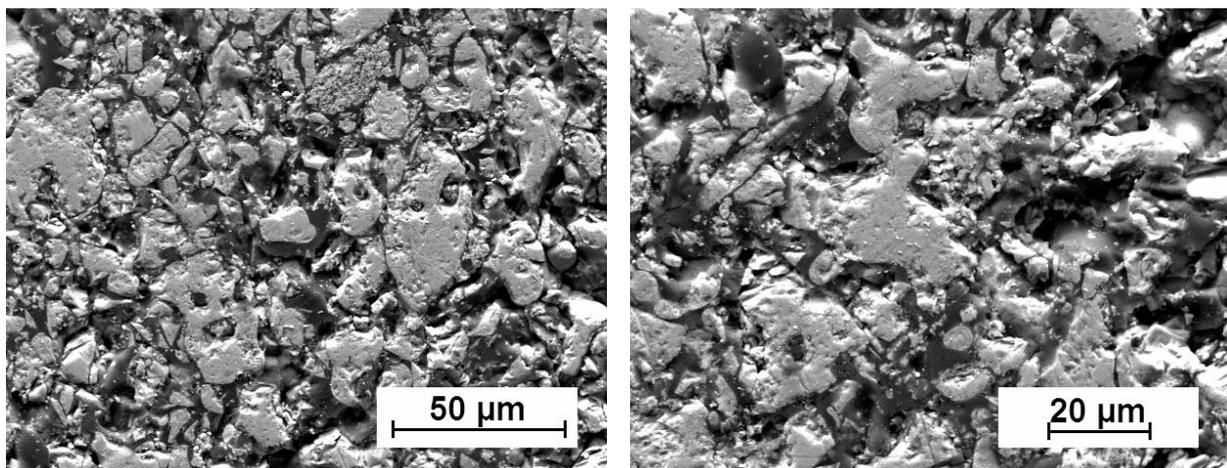


Abbildung 4.59 Gefüge der ZWO-Dickschichten nach Pyrolyse in Argon bei 700 °C

#### 4.4.6. Untersuchungen der Wärmeausdehnung

Die Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchungen der LAS-Dickschichten als Funktion der Pyrolysetemperatur sind in Abbildung 4.60 dargestellt. Bei den Dickschichten wurde ein größerer Pyrolysetemperaturbereich als bei den kompakten Proben untersucht.

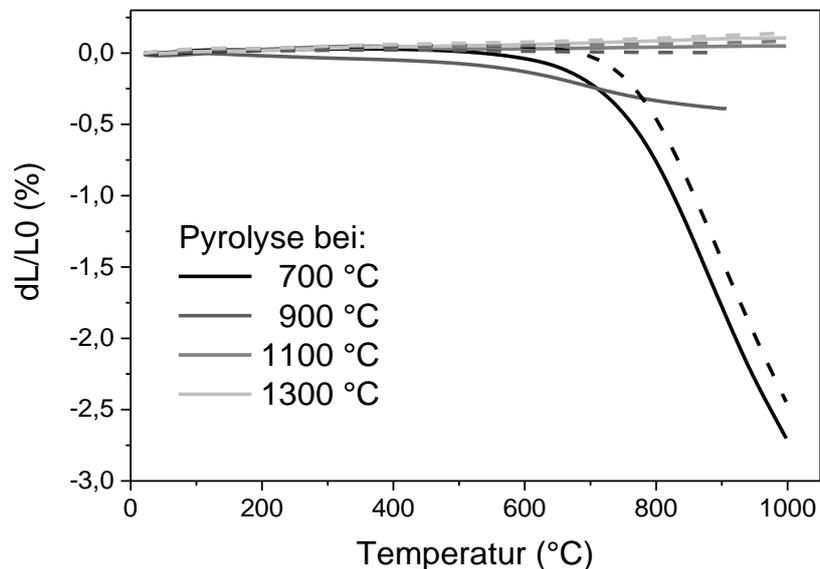


Abbildung 4.60 Relative Ausdehnung der Dickschichten mit  $\beta$ -Eukryptit als Funktion der Pyrolysetemperatur: 1. Messung - gefüllte Linien; 2. Messung - punktierte Linien.

Wie auch bei den gepressten Proben nimmt die Wärmedehnung mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur zu. Besonders bemerkenswert ist die Längenabnahme bei der bei 700 °C pyrolysierten Probe, die mit 2,7 % bis 1000 °C den Maximalwert aller untersuchten Proben aufweist. Die Längenreduktion ist besonders oberhalb von 600 °C deutlich ausgeprägt. Die Probe wurde bis 700 °C aufgeheizt, anschließend wurde die Messung wiederholt. Dabei trat eine weitere Längenabnahme von 2,5 % ab einer Temperatur geringfügig über 700 °C auf. Damit weist diese Probe die geringste Längenstabilität auf. Bei weiterer Zunahme der Messtemperatur über 700 °C hinaus vergrößert sich die Längenabnahme. Dieses Verhalten wurde auf eine unvollständige pyrolytische Umwandlung des präkeramischen Polymers zurückgeführt; die Messtemperatur überschritt die mit 700 °C recht niedrige Pyrolysetemperatur wesentlich, vgl. Thermogramm von reinem Silres MK in Abschnitt 4.2.1.

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis 900 °C resultiert in einer niedrigeren Längenveränderung. Nach der ersten Messung bis 900 °C betrug die Längenabnahme 0,4 % und bleibt nach Abkühlung erhalten. Während der zweiten Messung zeigt die Probe eine geringere negative Wärmeausdehnung und weist keinen Längenverlust nach vollständiger Abkühlung auf und erreicht die ursprüngliche Länge, die nach der ersten Messung erzielt wurde. Der WAK zwischen

30 °C und 900 °C betrug bei der ersten Messung  $-3,63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und bei der zweiten Messung  $-1,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Nach weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur verändert sich das Ausdehnungsverhalten des Verbundwerkstoffs zu positiven Längenänderungswerten  $\Delta l/l_0$ . Der Anstieg der Längenänderung ist über den gesamten Messbereich positiv. Bei Wiederholung der Messung der bei 1100 °C pyrolysierten Probe erfolgt eine Zunahme des WAK (20 °C – 1000 °C) von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei der ersten Messung, auf  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei der zweiten Messung. Bei 1300 °C pyrolysierte Proben zeigen ein ähnliches Verhalten mit einem WAK von  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nach der ersten und  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nach der Wiederholungsmessung.

Dichten und Phasenzusammensetzungen von Dickschichten und Kompaktproben beider Werkstoffsysteme sind miteinander vergleichbar; bei der Werkstoffbildung während der Pyrolyse laufen die gleichen Reaktionen ab. Dennoch gibt es einige werkstoffsystemspezifische Unterschiede gradueller Natur.

LAS-System: Unterschiede traten im Gefüge auf. Durch die drucklose Vernetzung der über einen Rakelprozess hergestellten Dickschichten wurden bei diesen Probenserien höhere Porositäten gefunden. Diese wiederum scheinen für diejenigen Matrix-Füllstoff-Wechselwirkungen verantwortlich zu sein, die zu Unterschieden des a/c-Verhältnisses in den  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n \cdot \text{SiO}_2$ -Phasen zwischen den nach unterschiedlichen Verfahren hergestellten Proben führen.

ZWO-System: Das Masseverhältnis der  $\alpha$ - zur  $\gamma$ -Modifikation des Zirkoniumwolframat nach Pyrolyse bei 700 °C änderte sich bei den warmgepressten Verbundwerkstoffen von 1:3,5 auf 1:2 bei den Dickschichten. Die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung ist druckinduziert und ihr Auftreten wurde aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnungen der Werkstoffkomponenten auf thermischen Spannungen zurückgeführt. Etwa ein Drittel der  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Phase wurde während der Wärmebehandlung der Dickschichten nicht umgewandelt. Diese erheblich größere Menge nicht umgewandelter Phase wurde auf die spannungsabbauende/spannungsverteilende Wirkung der höheren Porosität zurückgeführt.

Die Dickschichten eigneten sich zur Charakterisierung sehr gut und stellen somit eine Alternative zu den schwerer zugänglichen, gepressten/kompakten Proben dar.

## 4.5. Dickschichten mit zwei Füllstoffen (Euk/SiC)

### 4.5.1. Rheologische Untersuchungen

In Abbildung 4.61 sind die Ergebnisse rheologischer Untersuchungen als Funktion der Viskosität von der Scherrate dargestellt. Alle untersuchten Schlicker zeigten strukturviskoses Verhalten, was die Herstellung der Schichten durch Rakelverfahren ermöglichte. Die Unterschiede der Viskositätsverläufe wurden auf Änderungen der Partikelgrößenverteilungen durch Variation der Anteile von Siliciumcarbid und  $\beta$ -Eukryptit zurückgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Partikelgrößenverteilung folgt in Abschnitt 4.5.5.

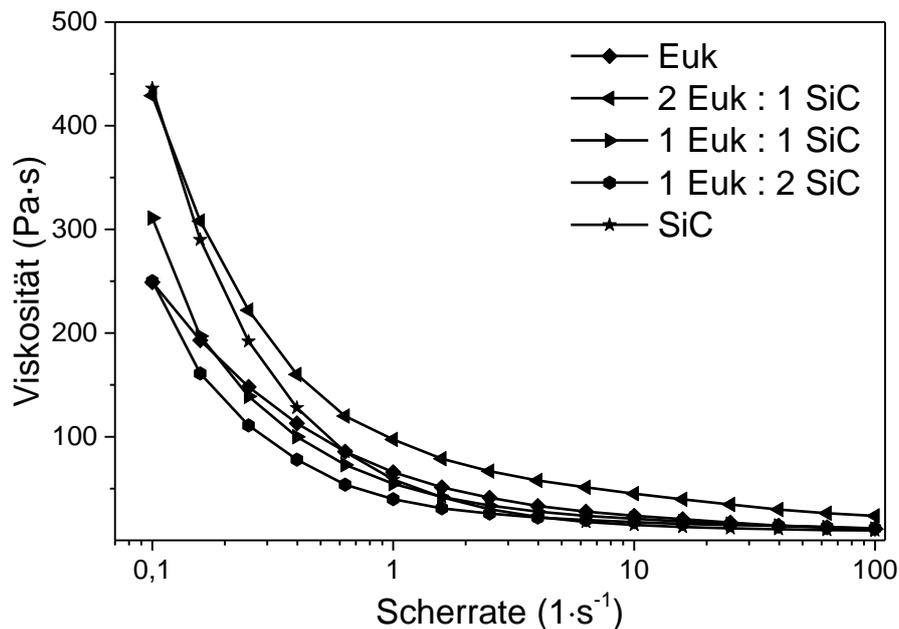


Abbildung 4.61 Viskosität der Euk/SiC-Schlicker in Abhängigkeit von der Scherrate.

### 4.5.2. Thermische Analyse

Die simultane TG- und DTA-Analyse wurde für Dickschichten mit fünf verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.62 zusammengefasst.

Der Masseverlust der Proben nahm mit steigendem SiC-Anteil ab. Bei ausschließlicher Verwendung von  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff reduziert sich die Probenmasse um 6,11 %, während die Proben mit reinem SiC als Füllstoff einen Masseverlust von 4,11 % aufwiesen. Die Kombination beider Füllstoffe führte zu Masseverlusten von 5,57 %, 5,4 % und 5,08 %, also einer Abnahme des Masseverlustes mit zunehmendem SiC- und abnehmendem  $\beta$ -Eukryptit-Gehalt.

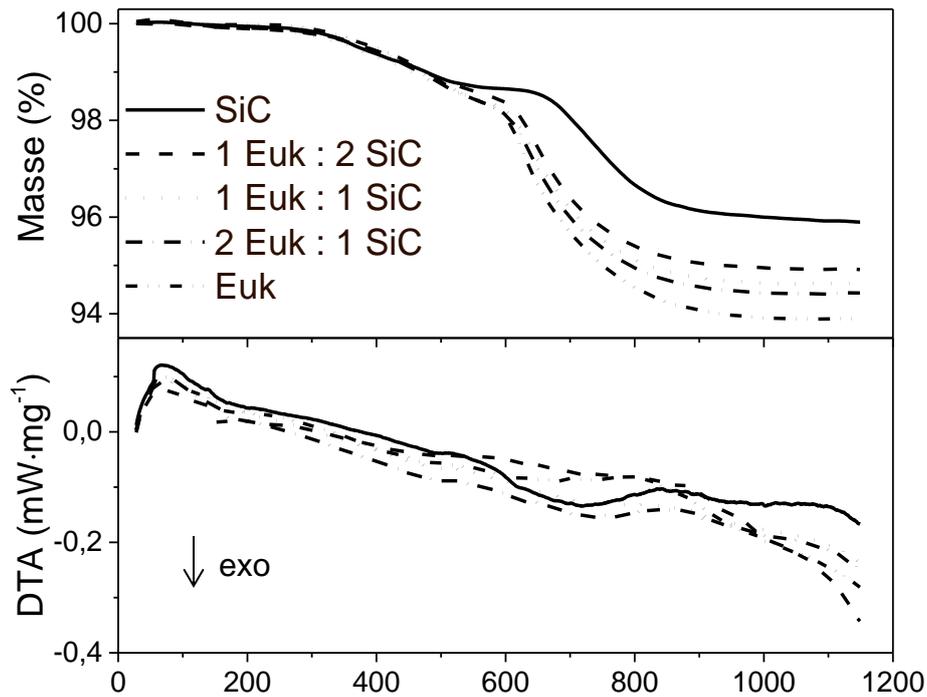


Abbildung 4.62 Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse von Euk/SiC-Dickschichten.

Die Proben wiesen ein ähnliches Verhalten zu demjenigen, das bereits in Abschnitt 4.4.2 für Dickschichten mit reinem  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff beschrieben wurde, auf. Die Veränderung des Vernetzungsprozesses durch Änderung der Füllerzusammensetzung und Erhöhung der Vernetzungstemperatur führen dazu, dass die Proben nach dem Vernetzungsprozess bei TG-Untersuchungen bis 300 °C keine Masseänderungen aufwiesen.

Diesem Bereich konstanter Masse schließt sich ein Bereich an, der sich durch einen geringfügigen Masseverlust von etwa 1,1 % auszeichnet. Bis 500 °C treten kaum Unterschiede in den Kurvenverläufen trotz variierender Zusammensetzung auf. Änderungen wurden bei den Onset-Temperaturen der Pyrolyse mit Änderung der Füllstoffzusammensetzung registriert: Je niedriger der Anteil des  $\beta$ -Eukryptits ist, desto mehr verschiebt sich diese Temperatur zu höheren Werten. Die Umbaureaktionen beginnen bei der Dickschicht mit  $\beta$ -Eukryptit bei etwa 560 °C. Die Zugabe von SiC verschiebt den Reaktionsbeginn bis auf etwa 590 °C. Bei ausschließlicher Verwendung von SiC als Füllern erhöhte sich diese Temperatur auf etwa 630 °C. Der durch den Beginn eines Plateaus gekennzeichnete Abschluss der Pyrolyse ist bei allen Proben wiederum gleich und liegt bei etwa 850 °C. Eine sich anschließende Temperaturerhöhung ruft keinen weiteren Masseverlust hervor.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei den DTA-Kurven gefunden. Die breiten, endothermen Peaks in den Kurven der reinen Füllstoffe zeigen zueinander deutlich versetzte Maxima. Proben mit Füllstoffgemischen zeigen schwächer ausgeprägte

DTA-Signale und überlappen beide Bereiche der Kurven der einzeln eingesetzten Füllstoffe.

### 4.5.3. Phasenanalyse

Bei Untersuchungen der Phasenveränderungen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wurden die gleichen Effekte der Wechselwirkungen zwischen  $\beta$ -Eukryptit und den Komponenten der polymerabgeleiteten Matrix wie bei den Kompaktproben beobachtet. Durch Zugabe von SiC als zweiten Füllstoff traten in den Diffraktogrammen die dem SiC zugeordneten Reflexe – mit zunehmendem SiC-Anteil mit wachsender Intensität – zusätzlich auf; Veränderungen dieser Reflexe wurden nicht beobachtet. Dieser Füllstoff besteht aus zwei SiC-Polytypen, die sich voneinander durch ihre Kristallstruktur unterscheiden: hexagonalem SiC (6H-Modifikation, etwa 96 Ma.-%) und trigonalem SiC (SiC-IV, etwa 4 Ma.-%). In Abbildung 4.63 sind die Diffraktogramme der Probenserie Euk/SiC nach Pyrolyse bei 1100 °C in Argon dargestellt.

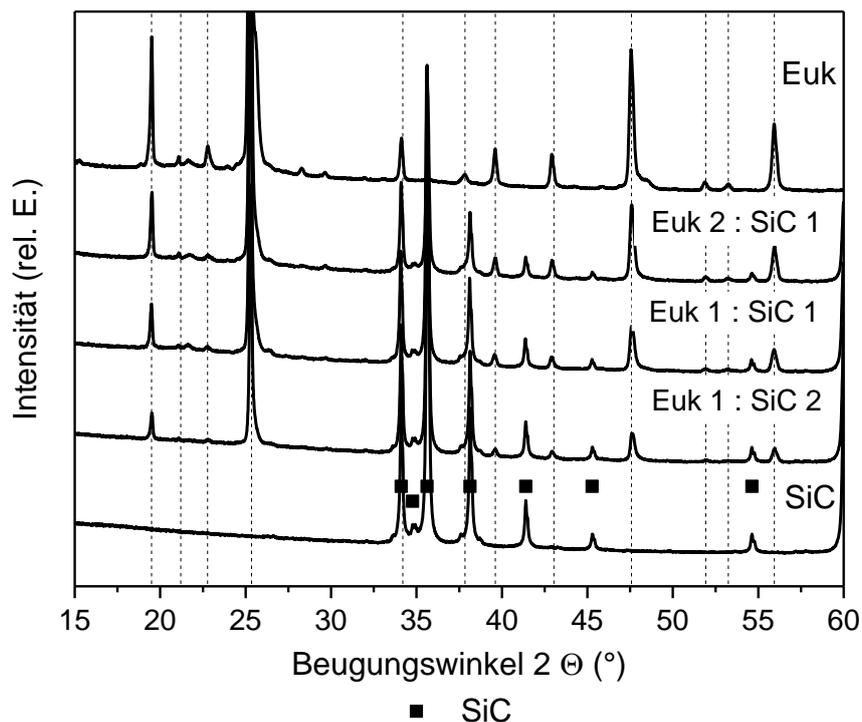


Abbildung 4.63 Röntgendiffraktogramme der Euk/SiC-Dickschichten nach Pyrolyse bei 1100 °C.

Wie in den Abschnitten 4.2.3 und 4.4.3 bereits angedeutet, wurden temperaturabhängige Veränderungen des  $\beta$ -Eukryptit gefunden, die sein a/c-Verhältnis betreffen. Tabelle 4.18 fasst dieses Verhältnis der unterschiedlichen Euk/SiC-Zusammensetzungen als Funktion der Pyrolysetemperaturen zusammen. Die voll-

ständigen Gitterparameter beider  $\beta$ -Eukryptit-Fractionen sind in Anhang A.II.d zusammengefasst.

Tabelle 4.18 a/c-Verhältnisse des  $\beta$ -Eukryptits als Funktion der Pyrolysetemperatur und der Füllstoffzusammensetzung

Pyrolysetemperatur (°C)	Euk	Euk 2 SiC 1	Euk 1 SiC 1	Euk 1 SiC 2
800	0,941	0,942	0,943	0,944
900	0,942	0,943	0,944	0,944
1000	0,942	0,943	0,945	0,945
1100	0,943	0,945	0,947	0,946

Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse weisen sehr deutlich auf die Eukryptit-Fraktionierung hin. Die bei 1000 °C und 1100 °C auftauchende  $\beta'$ -Fraktion zeigt ein höheres a/c-Verhältnis (Tabelle 4.19) als der ursprünglich eingesetzte  $\beta$ -Eukryptit, was auf einen höheren SiO<sub>2</sub>-Gehalt dieser Phase zurückzuführen ist. Die zweite  $\beta'$ -Fraktion trat bei allen Proben auf, die  $\beta$ -Eukryptit enthielten. Die nähere Betrachtung der a/c-Verhältnisse der ursprünglichen Eukryptit-Phase ergab eine Zunahme des a/c-Verhältnisses mit steigendem SiC-Anteil in der Probe.

Tabelle 4.19 a/c-Verhältnisse der  $\beta'$ -Fraktion geordnet nach Füllstoffzusammensetzung

Pyrolysetemperatur (°C)	Euk	Euk 2 SiC 1	Euk 1 SiC 1	Euk 1 SiC 2
1000	0,953	0,955	0,954	0,965
1100	0,954	0,953	0,953	0,971

Die in Tabelle 4.19 dargestellten a/c-Verhältnisse der  $\beta'$ -Fraktion sind geringfügig niedriger, als die für die warmgepressten Proben berechneten Verhältnisse, die bei LAS50 zwischen 0,955 und 0,957 liegen (vgl. Abschnitt 4.2.3). In dieser Reihe zeichnen sich die Proben mit der Füllstoffzusammensetzung Euk 1: SiC 2 durch das größte a/c-Verhältnis aus.

Der Anteil dieser Phase in den Dickschichten stimmt mit dem Anteil in den kompakten Proben gut überein (Tabelle 4.20). Nach Pyrolyse bei 1000 °C wurde aus dem a/c-Verhältnis ein  $\beta'/\beta$ -Fraktionsverhältnis von 0,19 für die gepressten Proben und von 0,2 für die Dickschichten berechnet, bei 1100 °C betrugen diese Werte 0,25 und 0,21. Nach Zugabe des SiC verändert sich dieses Verhältnis zunächst nur geringfügig. Eine weitere Erhöhung des SiC-Anteils beeinflusst die Fraktionszusammensetzung der Proben. Bei gleichem Anteil an  $\beta$ -Eukryptit und zunehmendem SiC-Anteil stieg das Fraktionsverhältnis von 0,23 auf 0,24 bei

1000 °C bzw. 1100 °C. Wenn der Eukryptit-Gehalt den SiC-Gehalt unterschreitet, steigt das Fraktionsverhältnis bei 1100 °C bis auf 0,33 an.

Tabelle 4.20 Fraktionsverhältnis der  $\beta'$ - und  $\beta$ -Fraktion geordnet nach der Füllstoffzusammensetzung.

Pyrolysetemperatur (°C)	Euk	Euk 2 SiC 1	Euk 1 SiC 1	Euk 1 SiC 2
1000	0,20	0,19	0,24	0,23
1100	0,21	0,21	0,23	0,23

Die Bildung einer weiteren LAS-Phase,  $\beta$ -Spodumen, wurde bei den Dickschichten ebenfalls nachgewiesen und das  $\beta$ -Spodumen/ $\beta$ -Eukryptit-Verhältnis wurde berechnet (Tabelle 4.21). Die relativen Anteile des  $\beta$ -Spodumens in den kompakten Proben und in den Dickschichten unterscheiden sich nur geringfügig: Nach Pyrolyse bei 1000 °C wurde ein Spodumen/Eukryptit-Verhältnis von 0,06 (kompakte Probe) und 0,09 (Dickschicht) berechnet und nach Pyrolyse bei 1100 °C betragen diese Werte 0,18 und 0,14. Die Einführung des zweiten Füllstoffs führt zur Abnahme des Spodumenanteils. Außerdem konnte die Bildung dieser Phase nur bei den Dickschichten nachgewiesen werden, bei denen der  $\beta$ -Eukryptit-Anteil größer oder gleich dem SiC-Anteil war. Wenn der SiC-Anteil doppelt so hoch wie der Eukryptitanteil war, wurden in der Rietveld-Verfeinerung keine Hinweise auf das Vorliegen von Spodumen gefunden.

Tabelle 4.21 Verhältnis zwischen  $\beta$ -Eukryptit und  $\beta$ -Spodumen geordnet nach der Füllstoffzusammensetzung.

Pyrolysetemperatur (°C)	Euk	Euk 2 SiC 1	Euk 1 SiC 1	Euk 1 SiC 2
1000	0,09	0,05	0,05	-
1100	0,14	0,15	0,11	-

#### 4.5.4. Dichte und Porosität

Die Reindichte der Dickschichten mit SiC und  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff sind in Abbildung 4.64 dargestellt. Mit steigendem SiC-Anteil wird aufgrund der Dichte von  $\rho_{\text{SiC}}=3,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  eine Dichtezunahme des Werkstoffs verzeichnet.

Alle Proben weisen eine stetige Steigerung der Dichte mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur von  $2,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Pyrolyse bei 800 °C, nur Eukryptit als Füller) auf  $3,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (SiC als Füller; Pyrolyse bei 1100 °C) auf.

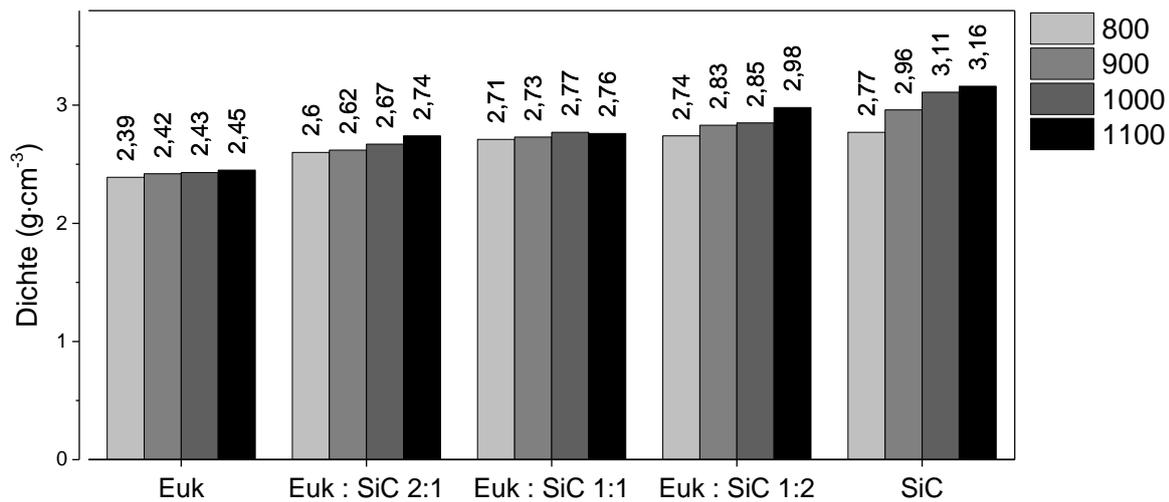


Abbildung 4.64 Reindichte der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur.

In Abbildung 4.65 sind die offene und die geschlossene Porosität der Dickschichten dargestellt. Die Behandlung des verwendeten Schlickers im Zentrifugalmischer, die nur mit dieser Probenreihe, nicht aber mit den Dickschicht-Probenreihen mit nur einem Füllstoff während des Herstellungsprozesses durchgeführt wurden, wirkte sich positiv auf die Porosität durch die Abnahme selbiger bis auf 42 % aus. Die Porositäten dieser Probenreihe änderten sich kaum merklich mit Variation der Pyrolysebedingungen.

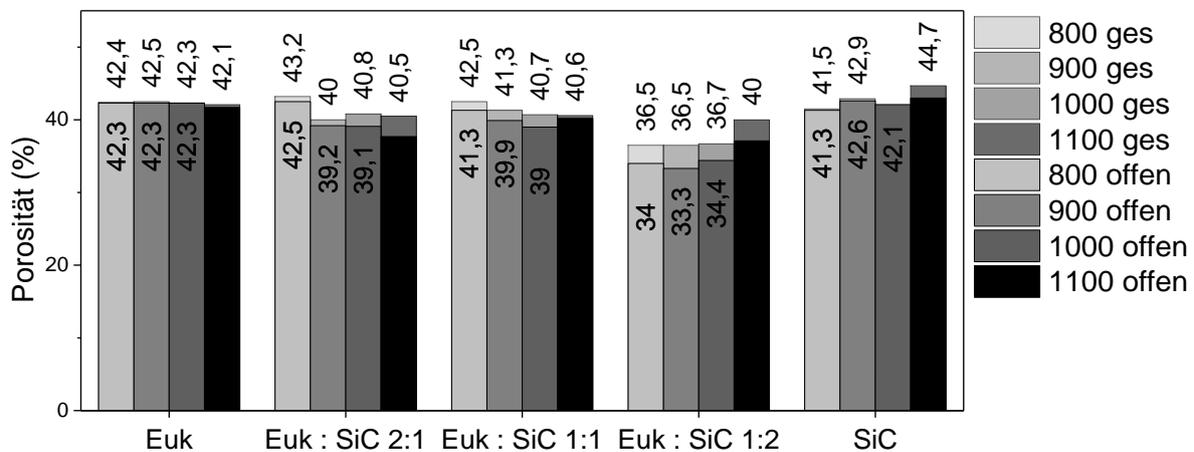


Abbildung 4.65 Offene und Gesamtporosität der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur.

Bei den Proben Euk2-SiC1 beträgt die Porosität bei 800 °C 43,2 % und reduziert sich bei höheren Temperaturen auf 40 %. Die geschlossene Porosität nimmt dabei von 0,7 % auf 2,8 % zu. Bei gleichem  $\beta$ -Eukryptit- und SiC-Anteil wiederholt sich dieser Verlauf, wobei die Werte von 42,5 % auf 40,6 % abnehmen. Eine weitere Erhöhung des SiC-Gehalts bewirkt eine weitere Reduzierung der Porosität, sodass die Probe mit dem größten SiC-Gehalt die kleinste Porosität in dieser Probenreihe zeigt.

Zwischen 800 °C und 1000 °C bleibt die Porosität unverändert bei 36 %. Durch Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis auf 1100 °C steigt die Porosität auf 40 % an und die geschlossene Porosität verbleibt bei 3 %. Die rein SiC-gefüllten Dickschichten wiesen eine Porosität von 41,5 % nach Pyrolyse bei 800 °C und 42,9 % bei 900 °C auf; weitere Temperaturerhöhung resultiert in einem Porositätsrückgang und wiederholtem Anstieg auf 44,7 % bei 1100°C.

#### 4.5.5. Gefüge

In Abbildung 4.66 ist das Gefüge derjenigen Dickschichten abgebildet, die nur mit einem Füllstoff beladen sind. In den REM-Aufnahmen wird die größere Partikelgröße des Eukryptit-Füllers deutlich. Auf der Oberfläche sind zwar kleinere Poren erkennbar, jedoch neigen die Proben nicht zu Rissbildung.

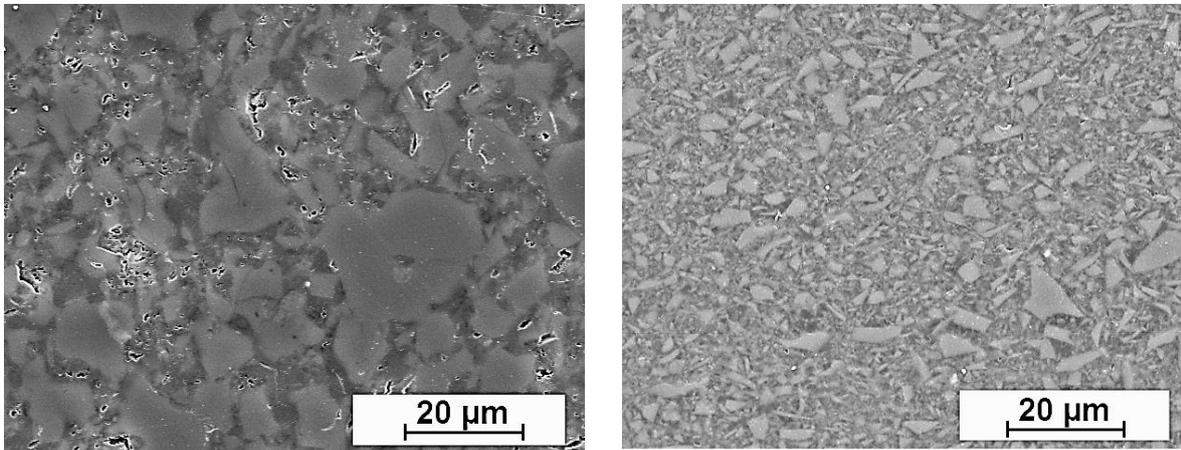


Abbildung 4.66 Gefüge der Dickschichten mit  $\beta$ -Eukryptit (links) bzw. SiC (rechts) als Füllstoff nach Pyrolyse in Argon bei 800 °C.

Abbildung 4.67 stellt die Ergebnisse der Partikelgrößenmessung der Füllstoffe dar. Erwartungsgemäß wurden unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen gefunden, wobei beim SiC der größte Anteil der Partikel eine deutlich kleinere Teilchengröße als der  $\beta$ -Eukryptits aufwies. Außerdem zeigt das SiC eine breitere Größenverteilung bis hin zu 400  $\mu\text{m}$ . Dennoch wiesen 98 % der Partikel einen Durchmesser von unter 131  $\mu\text{m}$  auf. Beim  $\beta$ -Eukryptit wurde durch fraktioniertes Sieben eine engere Größenverteilung eingestellt. Der Medianwert  $d_{50}$  beträgt beim SiC 3,8  $\mu\text{m}$  und beim  $\beta$ -Eukryptit 9,4  $\mu\text{m}$ .

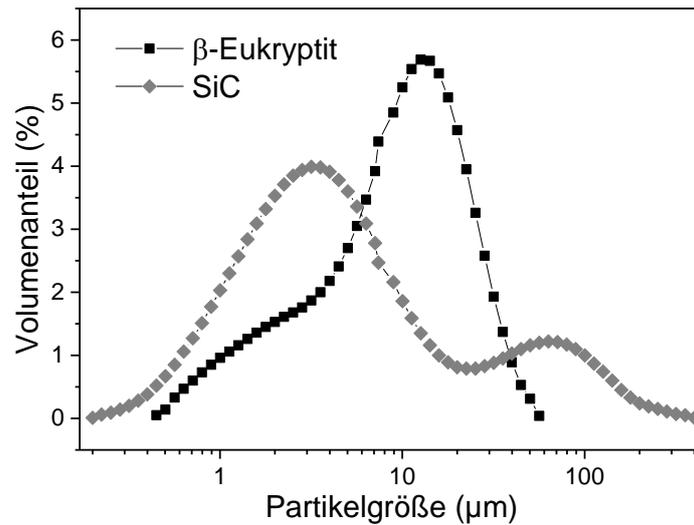


Abbildung 4.67 Partikelgrößenverteilung der Füllstoffe β-Eukryptit und SiC.

Aus den Unterschieden der Füllstoffmorphologie resultieren die unterschiedlichen Gefüge der Dickschichten, die in Abbildung 4.68 dargestellt sind. In diesen Aufnahmen wurden die dunkleren Partikel als β-Eukryptit und die kleineren hellen Partikel als SiC identifiziert. Durch die unterschiedliche Größenverteilung bilden das SiC und die Si-O-C-Matrix ein feinverteiltes Gemisch, in das der NTE-Füllstoff eingebettet ist. Die während der Pyrolyse gebildeten Poren befinden sich auf der Phasengrenze zwischen β-Eukryptit und in Bereichen, die aus SiC/PDC-Matrix bestehen.

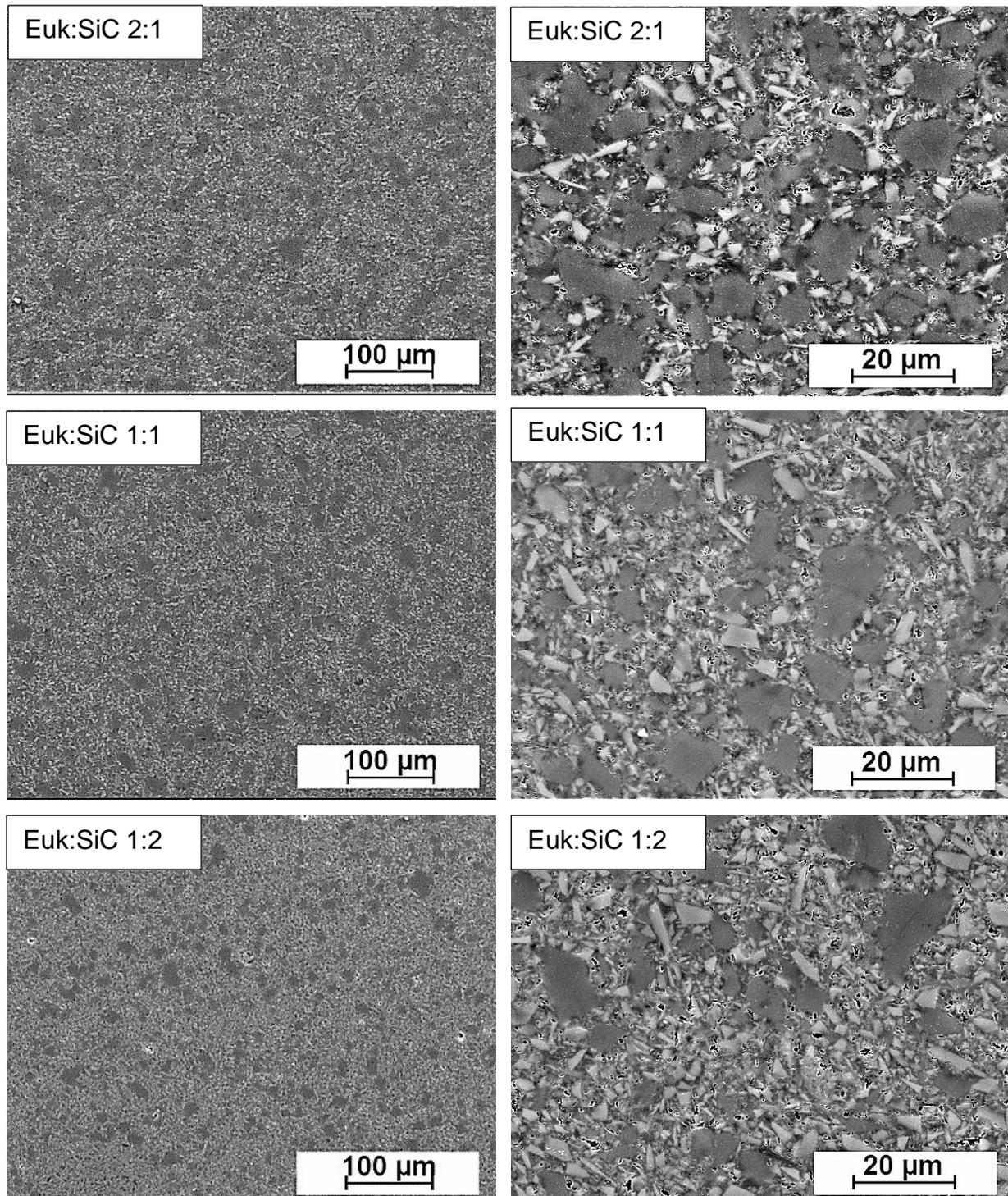


Abbildung 4.68 Gefüge der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion der Zusammensetzung (Pyrolyse: Ar, 1000 °C).

#### 4.5.6. Dilatometrische Untersuchungen

Abbildung 4.69 zeigt die Ergebnisse dilatometrischer Untersuchungen der Dickschichten mit zwei Füllstoffen nach Pyrolysetemperatur gruppiert. Für ein und dieselbe Probe wurden je zwei Messungen nacheinander durchgeführt, um mögliche

Veränderungen des Ausdehnungsverhaltens zu untersuchen. Durchgezogene Linien in Abbildung 4.69 kennzeichnen die erste, gestrichelte Linien die Wiederholungsmessung.

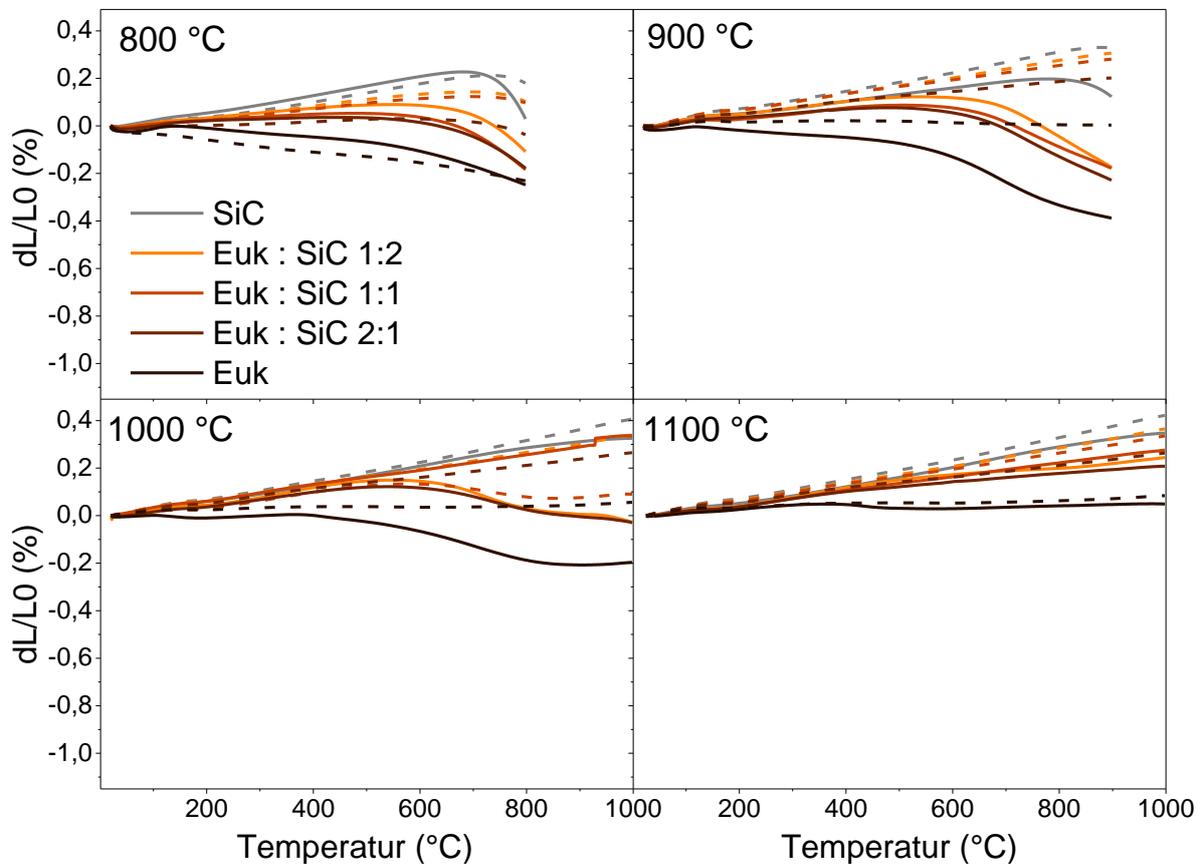


Abbildung 4.69 Relative Ausdehnung pyrolysierte Dickschichten mit  $\beta$ -Eukryptit und SiC als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur.

Anzumerken ist, dass alle SiC-Proben (100 % SiC als Füllstoff) bei der jeweiligen zweiten Messung unabhängig von der Pyrolysetemperatur das gleiche Verhalten aufweisen. Eine Ausnahme trat nach Pyrolyse bei 800 °C auf, bei der die Probe zum zweiten Mal auf Temperaturen von oberhalb 700 °C erhitzt wurde und zusätzliche Längenabnahme zeigte.

Alle Proben weisen die niedrigste Ausdehnung nach Pyrolyse bei 800 °C auf. Das Verhalten der Probe, die nur mit  $\beta$ -Eukryptit gefüllt ist, zeigt einen nahezu linearen Verlauf, während sich die Proben mit SiC als zweitem Füllstoff bis etwa 620 °C dehnen und nach weiterer Temperaturerhöhung kontrahierten. Mit steigendem SiC-Anteil nehmen die Ausdehnung während der ersten Pyrolysestufe und das Maß der Längenabnahme oberhalb 620 °C zu. Außerdem wurde nach beiden Messungen Schwindung derjenigen Proben beobachtet, die nach der zweiten Messung jedoch wesentlich geringer ausfiel.

Nach Pyrolyse bei 900 °C bleibt bei der Euk-Probe (nur  $\beta$ -Eukryptit als Füller) bei der ersten Messung das negative Ausdehnungsverhalten erhalten und bei der zweiten

Messung wechselt die Probe das Ausdehnungsverhalten von negativer zu Nahe-Nulldehnung mit  $0,008 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (30 °C - 900 °C). Bei der ersten Messung ist die Längenabnahme oberhalb von 570 °C stärker ausgeprägt. Dieser Übergang wurde bei allen  $\beta$ -Eukryptit-haltigen Proben gefunden. Unterhalb dieser Temperatur zeigen die Proben mit dem Mischfüllstoff annähernd gleiche Ausdehnung wie die SiC-Probe. Der WAK nimmt mit Abnahme des Eukryptit-Gehaltes zu.

Nach Pyrolyse bei 1000 °C wurde das negative Ausdehnungsverhalten bei Euk-Proben nur zwischen 400 °C und 800 °C beobachtet. Die SiC-Probe weist hingegen einen ständigen Längenzuwachs auf. Das Ausdehnungsverhalten der Proben mit beiden Füllstoffen wird offensichtlich von dem Füllstoff geprägt, der bei einer zugeordneten Messtemperaturbereich die größere Längenänderung aufweist. Dieses Verhalten unterscheidet sich nur geringfügig bei den unterschiedlichen Probenzusammensetzungen. Während die Längendehnung über den gesamten Bereich positiv ist, zeigt der  $\beta$ -Eukryptit eine Längenabnahme zwischen 400 °C und 800 °C. Ab 800 °C weist der  $\beta$ -Eukryptit Nulldehnung auf. Aus dem Zusammenspiel dieses unterschiedlichen Dehnungsverhaltens beider Füller kann der resultierende Dehnungsverlauf dieser Probe und damit die Längenabnahme des Werkstoffs bis 800 °C und bei weiterer Temperaturerhöhung die Längenzunahme erklärt werden, auch wenn diese sich noch in negativem Bereich befindet.

Die bei 1100 °C pyrolysierte Euk-Probe weist keine merklichen Unterschiede im Ausdehnungsverhalten zwischen zwei Messzyklen auf und zeigt eine nahezu lineare, aber sehr geringe Zunahme ihrer Länge. Bei der SiC-Probe nimmt der WAK bei der zweiten Messung zu. Mit dem Verhalten der Proben mit diesen beiden Grenzzusammensetzungen kann die positive lineare Ausdehnung auch von den Proben mit dazwischenliegenden Zusammensetzungen erklärt werden.

Im Anschluss an die Untersuchungen zu experimentell ermittelten Längenänderungen wurden mit Hilfe von theoretischen Betrachtungen erzielbare Längenänderungen für ausgewählte Proben und theoretische WAK nach der Mischungsregel berechnet [105]. Die verwendeten Gleichungen (Gl. 4.12 - 4.14) stellen das einfachste mathematische Modell zur Beurteilung der Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes dar, wobei nur die Ausdehnungskoeffizienten der Bestandteile entsprechend ihrer Volumenanteile berücksichtigt werden. Da keine Literaturwerte des WAK des reinen Siliconharzes verfügbar waren, wurde die Mischungsregel modifiziert. Anstelle des WAK des Siliconharzes wurde ein WAK, der an PDCs mit nur einer Füllstoffart ermittelt wurde (Euk-Probe und SiC-Probe), verwendet. Hierin bedeuten  $\alpha_{Euk}$  der WAK des  $\beta$ -Eukryptit-gefüllten Dickschichten und  $\alpha_{SiC}$  der WAK der SiC-gefüllten-Dickschicht. Die Indices bei  $\alpha_{2:1}$ ,  $\alpha_{1:1}$  und  $\alpha_{1:2}$  geben das Volumenverhältnis der Füllstoffe  $\beta$ -Eukryptit (linke Zahl) und SiC (rechte Zahl) wieder.

$$\alpha_{2:1} = \frac{2}{3} * \alpha_{Euk} + \frac{1}{3} * \alpha_{SiC} \quad (4.12),$$

$$\alpha_{1:1} = \frac{1}{2} * \alpha_{Euk} + \frac{1}{2} * \alpha_{SiC} \quad (4.13),$$

$$\alpha_{1:2} = \frac{1}{3} * \alpha_{Euk} + \frac{2}{3} * \alpha_{SiC} \quad (4.14),$$

Abbildung 4.70 zeigt den Vergleich der WAK der Proben, die bei 800 °C und 1100 °C pyrolysiert wurden; links: erste Messung und rechts: Wiederholungsmessung. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die berechneten WAK, die durchgezogenen Linien stellen die gemessenen WAK-Werte dar.

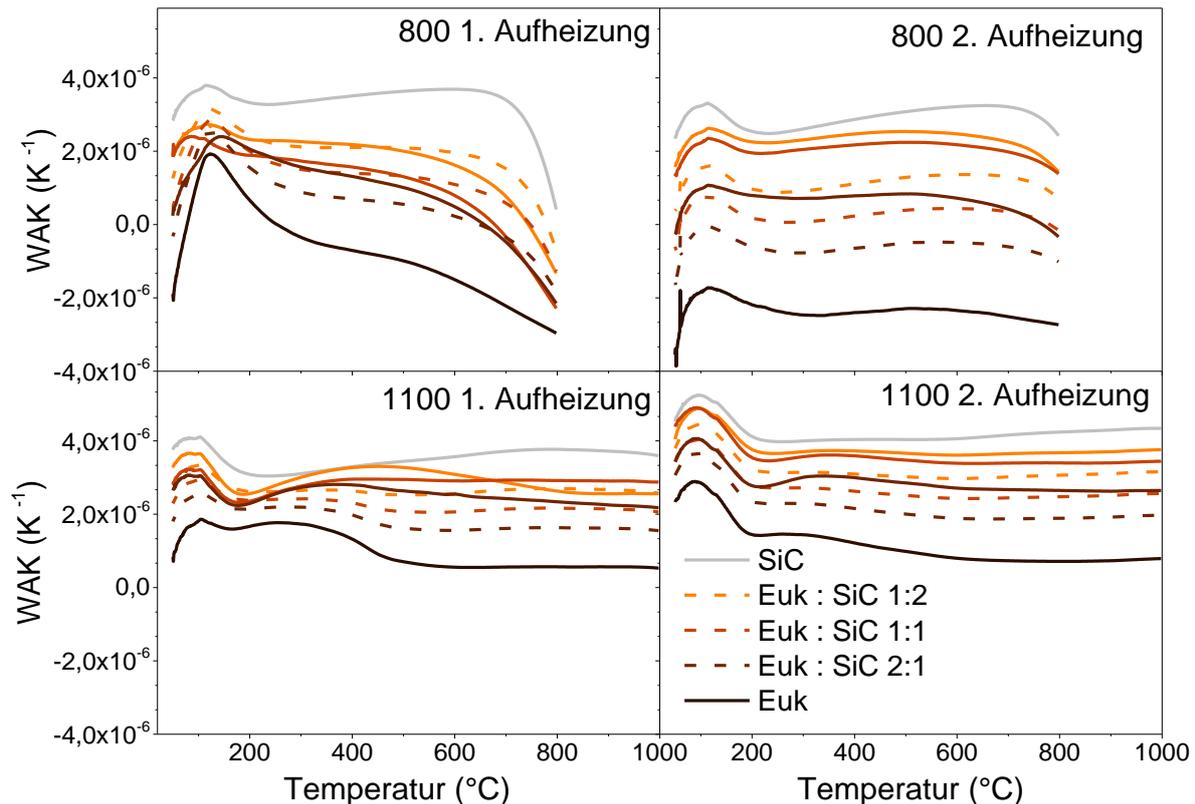


Abbildung 4.70 Berechnete (gestrichelte Linien) und gemessene (durchgezogene Linien) WAK der mit  $\beta$ -Eukryptit und SiC gefüllten Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur.

Alle WAK, die nach der ersten Messung berechnet wurden, zeigen eine Zunahme der negativen Dehnung oberhalb von 600 °C. Die oberen Grafiken (1. und 2. Messung) zeigen eine niedrigere Ausdehnung der bei 800 °C pyrolysierten Proben bei der zweiten Messung. Bei den bei 1100 °C pyrolysierten Proben zeigt sich ein anderes Bild: Bei den Wiederholungsmessungen wurden jeweils höhere Ausdehnung gefunden.

Der Vergleich der berechneten und gemessenen WAK ergab bei allen Proben für die gemessenen WAK geringfügig höhere Werte als für die berechneten WAK. Die Probe mit dem Euk:SiC Verhältnis 2:1 zeigt einen WAK, der nahe dem des für die Euk:SiC-Zusammensetzung von 1:1 berechneten WAK liegt. Die experimentell

bestimmten WAK für die Füllstoff-Zusammensetzungsverhältnisse von 1:1 und 1:2 liegen nahe beieinander. Zu den Abweichungen der Werte zwischen experimentell ermittelten und berechneten WAK wird ausdrücklich hervorgehoben, dass die Voraussetzungen für die Anwendung der Mischungsregel eine fehlerfreie Struktur, die Abwesenheit thermischer Spannungen und die homogene Verteilung der elastischen Eigenschaften im gesamten Verbundwerkstoff voraussetzt. In der hier vorliegenden Abschätzung wurde mit Annahmen gearbeitet und die Porosität der Proben vernachlässigt. Dies verdeutlicht noch einmal den Charakter einer Abschätzung zur Ermittlung der Größenordnung der WAK.

#### 4.5.7. Biegefestigkeit

Die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche der Dickschichtproben sind in Abbildung 4.71 zusammengefasst.

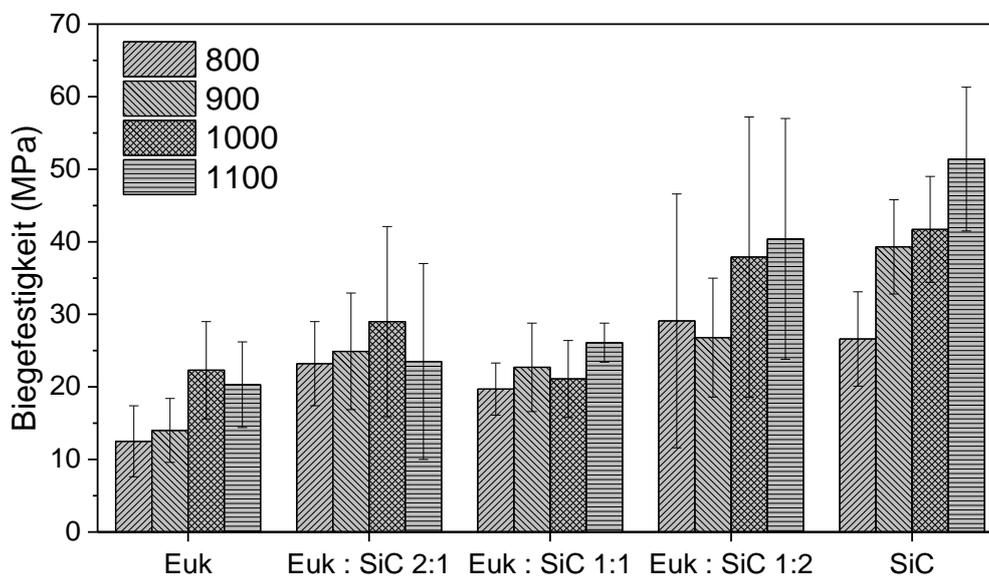


Abbildung 4.71 Biegefestigkeit der Euk/SiC-Dickschichten als Funktion von Zusammensetzung und Pyrolysetemperatur

Der Vergleich der Biegefestigkeit der warmgepressten Proben (Abschnitt 4.2.9.) und der Dickschichten mit gleicher Zusammensetzung (Euk) ergab höhere Festigkeiten als die der gepressten Proben aus dem LAS-System, die mit größeren Partikeln hergestellt wurden, vgl. Abbildung 4.40. Bei den warmgepressten Verbundwerkstoffen lag die Biegefestigkeit nach allen Pyrolysetemperaturen nach Pyrolyse in Argon bei etwa 12 MPa. Die Dickschichten zeigten diesen Wert nach Pyrolyse bei 800 °C und die Erhöhung der Prozesstemperatur auf 1000 °C führt zur Steigerung der Biegefestigkeit bis auf 22,3 MPa. Oberhalb dieser Temperatur wurde eine geringfügige Festigkeitsabnahme beobachtet.

Die Zugabe des zweiten Füllstoffes führte erwartungsgemäß zur Zunahme des Biegemoduls. Bei allen Proben, die mit zwei Füllstoffen beladen wurden, lagen die Werte stets über 20 MPa. Beim Füllstoffverhältnis  $\text{LiAlSiO}_4:\text{SiC}=2:1$  lag die Biegefestigkeit nach Pyrolyse bei 800 °C mit 23,2 MPa fast doppelt so hoch wie ohne SiC-Verstärkung. Eine weitere Zunahme bis 29 MPa wurde bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1000 °C verzeichnet und nach Pyrolyse bei 1100 °C reduzierte sich der Wert auf 23,5 MPa

Bei gleichen Anteilen beider Füllstoffe lag die Biegefestigkeit nach Pyrolyse bei 800 °C nur bei 19,7 MPa. Pyrolyse bei 900 °C resultiert in einer leichten Zunahme auf 22,7 MPa; ein Abfall auf 21,1 MPa wurde nach Pyrolyse bei 1000 °C und ein erneuter Anstieg auf 25,1 MPa nach Pyrolyse bei 1100 °C wurde gefunden.

Überstieg der SiC-Anteil den  $\beta$ -Eukryptitanteil, wurden die höchsten Festigkeitswerte gefunden; die maximale Festigkeit wurde für die Probe mit einem SiC-Eu-Verhältnis von 2:1 nach Pyrolyse bei 1100 °C gefunden und betrug 40,4 MPa.

Die Messungen der Dickschichten mit SiC als zweitem Füllstoff zeigen, dass die Festigkeit des NTE-haltigen Werkstoffs mit thermisch konventionellen Füllstoffen erhöht werden kann, wobei negative und niedrige resultierende WAK möglich sind. Die Homogenisierung im Zentrifugalmischer führte zur Verringerung der Porosität und zu einem homogeneren Gefüge als bei den Proben, die nur mit  $\beta$ -Eukryptit hergestellt und nicht im Zentrifugalmischer homogenisiert wurden. Darüber hinaus wurde gefunden, dass der Zweitfüllstoff die Wechselwirkungen zwischen der SiOC-Matrix und den  $\beta$ -Eukryptit-Partikeln beeinflusst. Mechanismen wie die Fraktionierung und die Spodumenbildung liefen solange ab, wie der SiC-Anteil den Eukryptitanteil nicht überstieg. Bei weiterer Erhöhung des SiC-Gehaltes wurde die Spodumenbildung unterdrückt.

## **4.6. Beschichtungen**

### **4.6.1. Analyse der Oberfläche und Gefüge**

REM-Untersuchungen der Beschichtungen zeigten Poren- und Rissbildung bei allen Proben unabhängig vom gewählten Substrat. In Abbildung 4.72 oben sind LAS-Beschichtungen (50 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit) auf  $\text{SiO}_2$ - (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten (rechts) dargestellt. Es sind die in die Si-O-C-Matrix eingebetteten Eukryptit-Teilchen zu erkennen.

Zur Verringerung der Sedimentation der ZWO-Partikel wurde der Beschichtungsschlicker mit kolloidalem  $\text{SiO}_2$  modifiziert. Die resultierenden Oberflächen der

beschichteten Substrate (links:  $\text{SiO}_2$ ; rechts:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erscheinen daher weniger gleichmäßig, weisen jedoch weniger Risse als die LAS-Schichten auf.

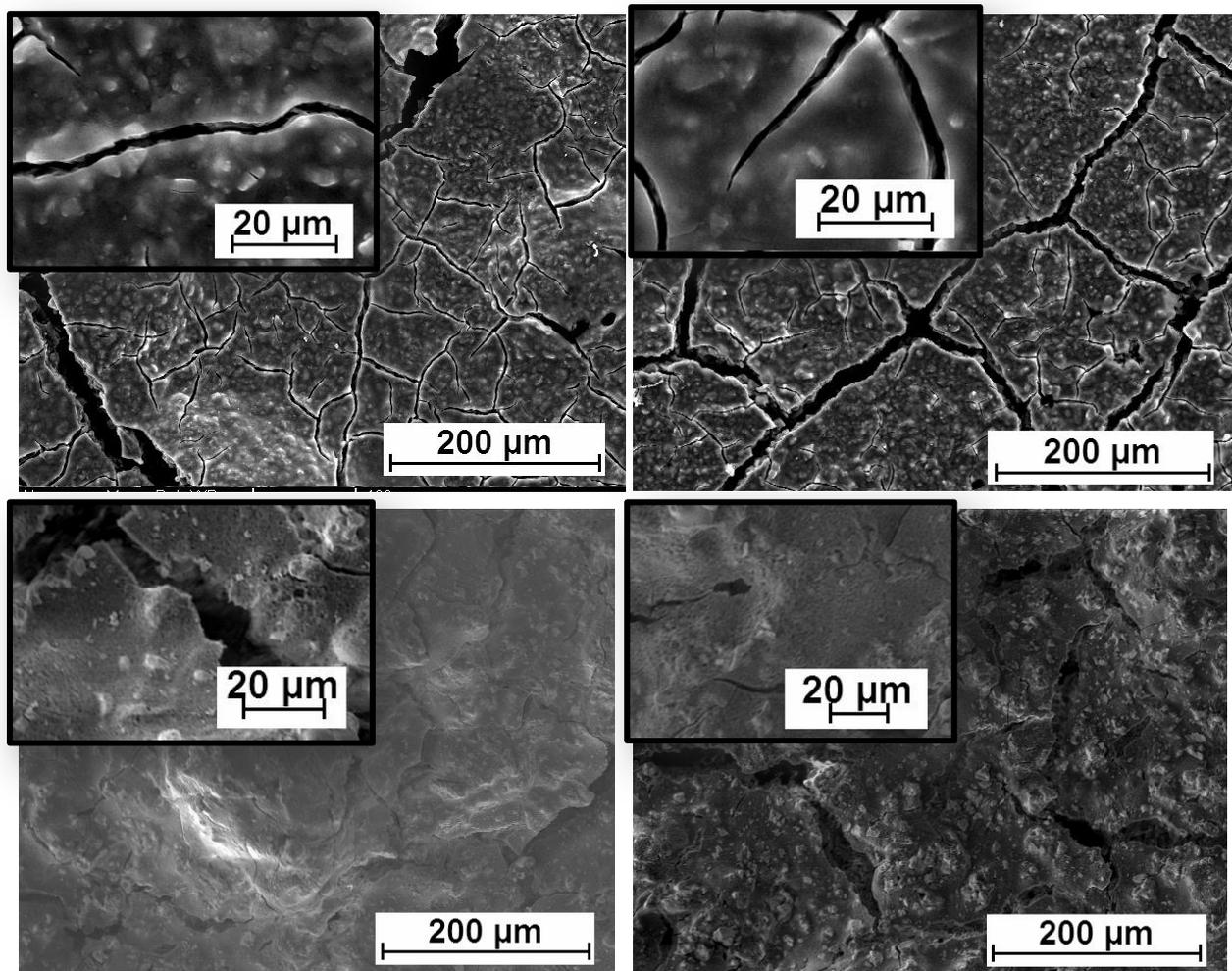


Abbildung 4.72 REM-Aufnahme beschichteter Glas- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate mit dem LAS- (oben) und dem ZWO-Beschichtungssystem (unten); LAS – 800 °C, Ar; ZWO – 700 °C, Ar

Abbildung 4.73 zeigt Beschichtungen auf Stahlsubstraten (1.4301). Die Querschnitte erlaubten es, die Dicke der Schichten und ihre Gleichmäßigkeit zu beurteilen. Vor Aufbringen der LAS-Schicht wurde eine Zwischenschicht aus Silres MK und Aluminiumoxid aufgebracht und an Luft pyrolysiert. Die Grenze zwischen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gefüllten und der LAS-Schicht ist in den Querschnittsaufnahmen aufgrund der unterschiedlichen Füllstoffkontraste gut erkennbar. Nennenswerte Risbildung wurde nicht gefunden und die visuell beurteilte Haftung von Zwischenschicht auf Substrat und NTE-Schicht auf Zwischenschicht wurde zunächst als hinreichend charakterisiert. Die Gesamtschichtdicke beträgt etwa 20 µm.

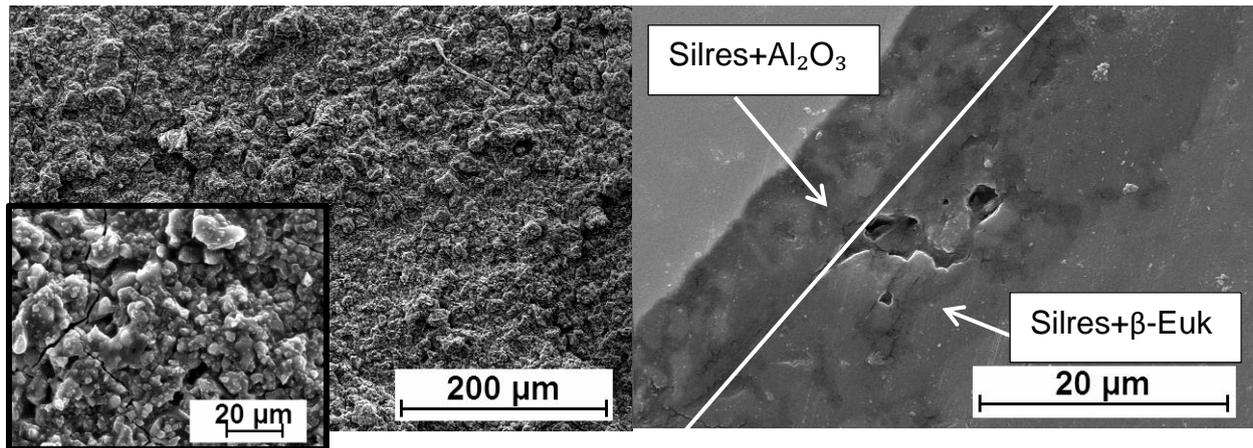


Abbildung 4.73 REM-Aufnahme beschichteter Stahlsubstrate mit LAS-Schicht und mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gefüllter Zwischenschicht nach Pyrolyse bei 800 °C in Ar.

Bei der Herstellung von ZWO-Schichten auf Stahl wurde gefunden, dass die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Zwischenschicht segregierte und zu weniger guten Beschichtungsergebnissen führte, Abbildung 4.74. Der Verzicht auf die Zwischenschicht führte zu einer gut haftenden ZWO-Schicht mit einer Dicke von bis zu 50 µm, die keinerlei Ablösung vom Substrat aufwies.

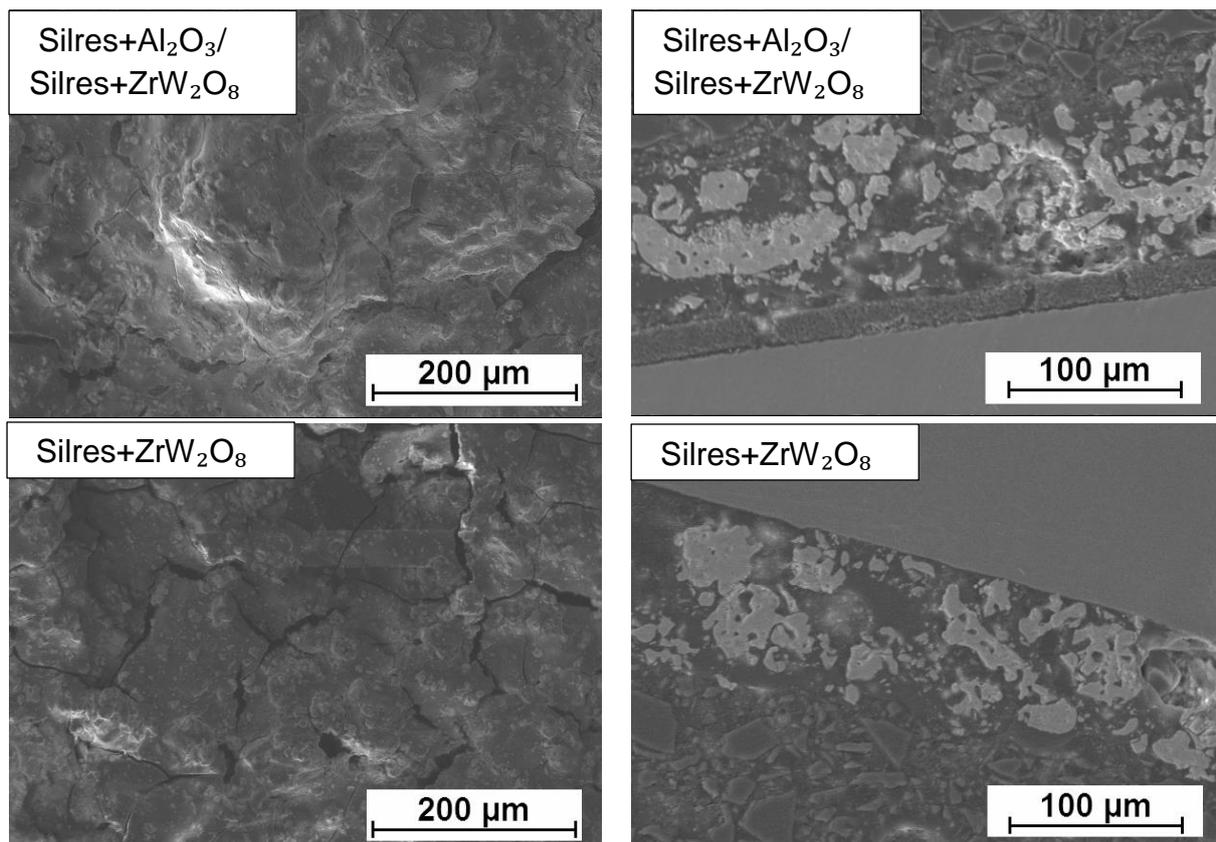


Abbildung 4.74 REM-Aufnahme beschichteter Stahlsubstrate mit ZWO-Schicht (50 Vol.-% Füllstoff, 700 °C, Ar) mit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gefüllten Zwischenschicht (50 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (oben) bzw. ohne Zwischenschicht (unten).

#### 4.6.2. Phasenzusammensetzung

Für XRD-Untersuchungen wurden Schichten mit einem Spatel von der Oberfläche entfernt und in einem Achatmörser gemahlen. Die XRD-Ergebnisse der LAS-Beschichtungen in Abbildung 4.75 weisen dieselben Phasen auf, wie die kompakten Proben. Trotz der niedrigen Pyrolysetemperatur wurde in den Diffraktogrammen eine geringe Menge an  $\beta$ -Spodumen identifiziert. Bei der Schicht auf Stahlsubstrat wurden im Diffraktogramm auch die Reflexe des Aluminiumoxids identifiziert, da die Zwischenschicht gemeinsam mit der NTE-Schicht für die Charakterisierung entfernt und charakterisiert wurde.

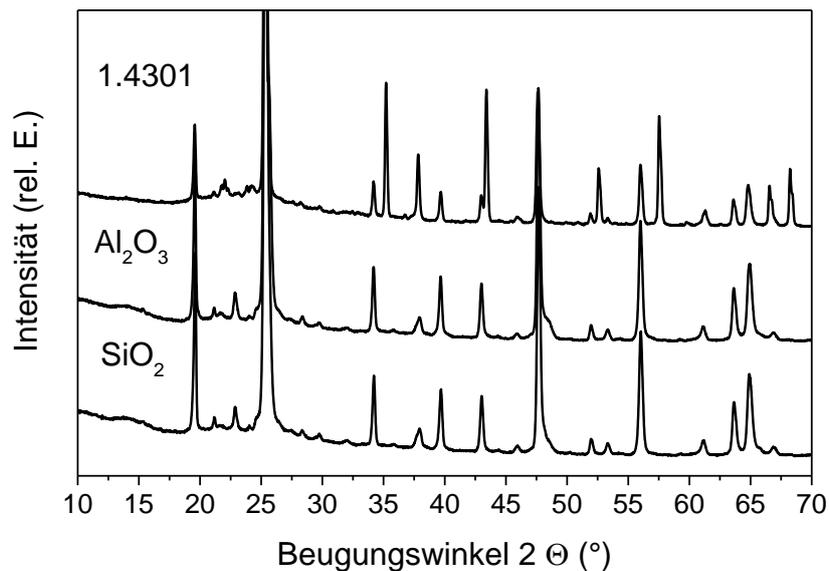


Abbildung 4.75 Röntgendiffraktogramme der LAS-Schichten auf unterschiedlichen Substraten nach Pyrolyse bei 800 °C im Ar und anschließender Entfernung vom Substrat.

Die Schichten des ZWO-System zeigen die Bildung des  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und die gleichen Reflexlagen wie bei den monolithischen Proben (Abbildung 4.76).

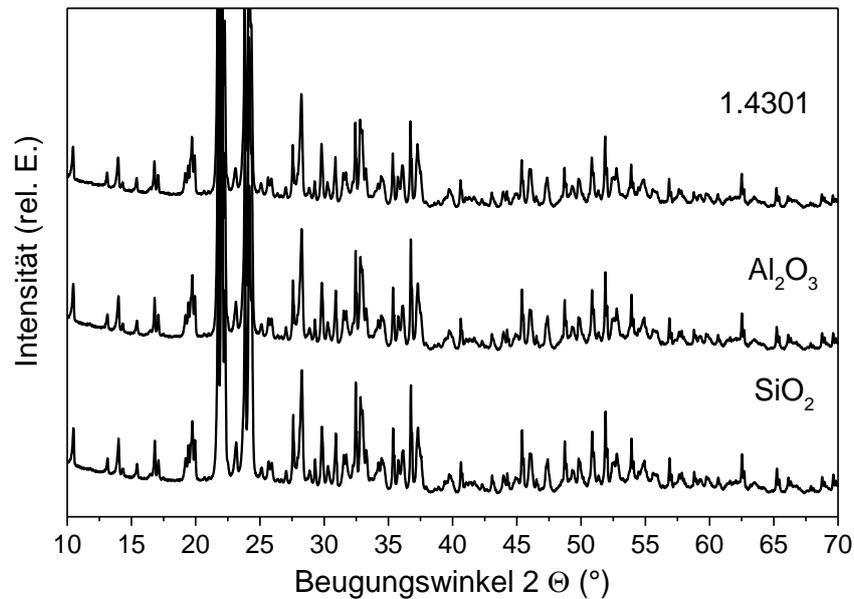


Abbildung 4.76 Röntgendiffraktogramme der ZWO-Schichten auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen nach Pyrolyse (700 °C, Ar) und Entfernung vom Substrat.

Diese ersten Versuche zur Herstellung der NTE-Schichten zeigen deutlich, dass Schichten mit niedriger oder negativer Wärmedehnung auf Substraten mit positiver Wärmedehnung möglich sind. Dazu ist jedoch eine keramische Zwischenschicht notwendig. Diese Schicht erlaubt es offensichtlich, die Spannungen zwischen der NTE-Schicht und dem Substrat auszugleichen.

## 4.7. Ergebnisse der FE-Modellierung

### 4.7.1. Validierung des Modells

Eine einfache Methode zur Validierung der durch die Modellierung erzielten Ergebnisse ist ein Vergleich der unterschiedlichen Modelle. In dieser Arbeit wurde eine überschlägige Kontrollrechnung der Eigenspannungen (vgl. Abschnitt 3.6.2) durchgeführt, um die Gültigkeit des entwickelten Modells zu überprüfen.

Für die Berechnungen wurde das Modell von Selsing eingesetzt [186]. Ursprünglich wurde dieses Modell für die Abschätzung von Eigenspannungen in Glaskeramiken an der Grenzfläche zwischen kristalliner und Glasphase entwickelt, jedoch wurde seine Gültigkeit auch für die Modellierung von Verbundwerkstoffen bestätigt [94]. Das erlaubt es, die Eigenspannungen zwischen Matrixphase und Partikeln abzuschätzen, die durch hohe Unterschiede in den WAK ( $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$ ) in einem Verbundwerkstoff entstehen können. Die dazu herangezogene Gleichung wurde in Abschnitt 3.6.2 erläutert.

Die berechneten Eigenspannungen betragen für die Grenzfläche zwischen SiOC-Matrix und  $\beta$ -Eukryptit-Partikeln 456 MPa bei Abkühlung von 800 °C auf

Raumtemperatur und 512 MPa nach Abkühlung von 1000 °C auf Raumtemperatur. Für die  $ZrW_2O_8$ -Partikeln in der SiOC-Matrix wurde bei Abkühlung von 700 °C auf Raumtemperatur ein Wert von 456 MPa gefunden.

Diese Werte wurden mit den Spannungen verglichen, die aus dem Einzelpartikel-Modell resultierten (Abbildung 4.77). Für  $\beta$ -Eukryptit ergab die FE-Modellierung eine Hauptspannung von 443 MPa für den Temperaturbereich von 800 °C auf 25 °C und von 530 MPa bei Abkühlung von 1000 °C auf 25 °C. Für  $ZrW_2O_8$  wurde für den Temperaturbereich von 700 °C auf 25 °C ein Wert von 384 MPa erhalten.

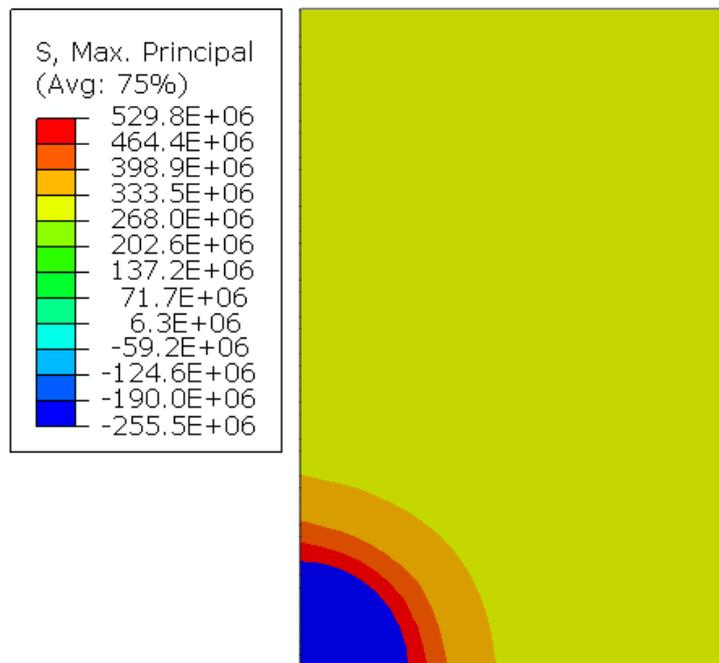


Abbildung 4.77 Hauptspannung beim Einzelpartikel-Modell für das LAS-System bei Abkühlung von 800 °C auf 20 °C.

Es wurde festgestellt, dass das mathematische Modell im Vergleich zum FE-Modell für beide Systeme zu höheren Hauptspannungswerten führte. Das wird besonders am Beispiel ZWO deutlich, bei dem keine temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften eingesetzt wurden. Bei  $\beta$ -Eukryptit hingegen wurden für die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls Literaturdaten verwandt [29]. Dadurch wurden gut übereinstimmende Werte erhalten.

Als nachteilig erwies sich beim mathematischen Modell von Selsing die fehlende Möglichkeit, die Eigenschaften temperaturabhängig zu betrachten. Deswegen ist es nur zur Abschätzung der entstehenden Eigenspannungen geeignet. Darüber hinaus fehlt die Möglichkeit, den Einfluss des Füllstoffanteils zu berücksichtigen. Deswegen wurde die Modellierung mit einem Multipartikel-Modell fortgesetzt, um den Einfluss der Volumenanteil des Füllstoffs zu erfassen [3].

#### 4.7.2. Einfluss der Volumenfraktion des Füllstoffes auf die Eigenspannungen

Abbildung 4.78 präsentiert die Verteilung der radialen Spannungen im LAS-System mit unterschiedlichen Füllstoffbeladungen. Es wird deutlich, dass bei niedrigen Füllstoffanteilen die Partikeln weit genug voneinander entfernt vorliegen, so dass keine oder nur zu geringe Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten (Abbildung 4.78, 10 Vol.-%). Mit Erhöhung der Volumenfraktion des Füllstoffes erfolgt eine Überlappung der Spannungsfelder.

Die lineare Anordnung der Partikel gestattete eine übersichtliche Darstellung der Spannungsfelder und ihrer Wechselwirkungen um die Partikel herum. Mit Erhöhung des Füllstoffanteils wechselten die Spannungen in den Bereichen zwischen den Füllstoffpartikeln von Zug- zu Druckspannungen. Ein höherer Füllstoffanteil führte zu höheren Druckspannungen. Die höchsten Druckspannungen von - 450 MPa wurden bei 50 Vol.-% erreicht.

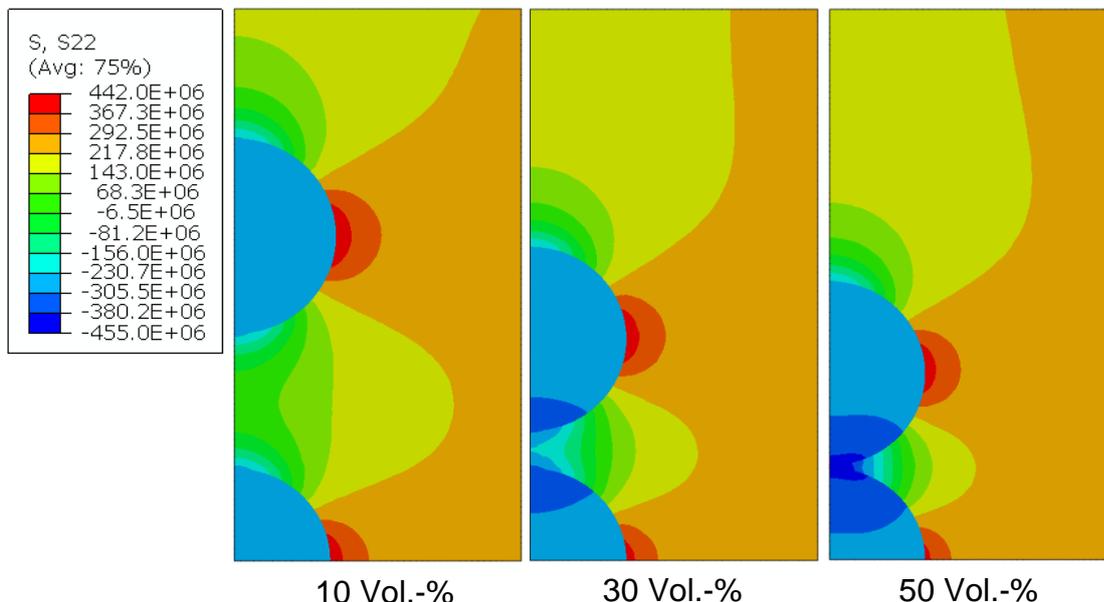


Abbildung 4.78 Radiale Belastung in Form von Normalspannungen an der Grenzfläche des LAS-Systems bei Abkühlung von 800 °C auf 20 °C.

In Abbildung 4.79 ist der Einfluss eines größeren Temperaturbereichs auf die Ausbildung von Hauptspannungen im LAS-System dargestellt. Je höher die Herstellungstemperatur war, desto größere Spannungen entwickelten sich auf der Partikel-Matrix-Interface. Dadurch wird der gesamte Werkstoff zwischen den Partikeln beansprucht und die Grenzen des Bereiches, in dem die Spannungen entstehen, verbreiterten sich im untersuchten Werkstoff. Die maximale Hauptspannung, die zwischen 800 °C und Raumtemperatur beim LAS-System entstand, betrug 467 MPa, während diese zwischen 1000 °C und Raumtemperatur bis auf 567 MPa anstieg. Dementsprechend vergrößerte sich der gesamte beanspruchte Bereich, was aus der Farbcodierung in Abbildung 4.79 ersichtlich wird.

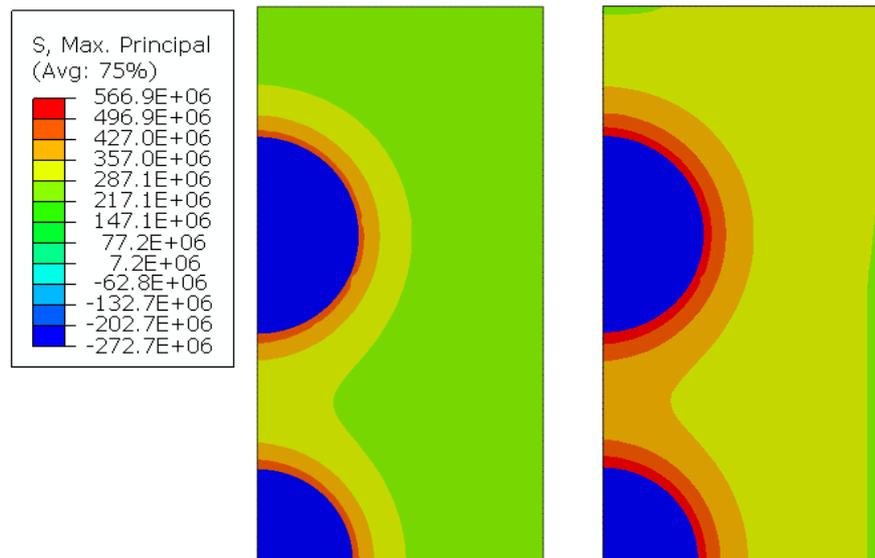


Abbildung 4.79 Hauptspannung bei LAS50; links: 800 °C – 25 °C; rechts: 1000 °C – 25 °C.

Die Hauptspannungen nahmen mit Erhöhung des Füllstoffanteils signifikant zu. In Abbildung 4.80 sind die Hauptspannungen bei der höchsten untersuchten Volumenfraktion des  $\beta$ -Eukryptits für Abkühlung von 800 °C (links) und 1000 °C (rechts) je auf Raumtemperatur dargestellt. Die Gefahr des katastrophalen Werkstoffbruchs wird an diesem Beispiel durch hohe Spannungswerte und durch den Bereich, an dem sie entstehen, deutlich. In dem hier gewählten, geringen Abstand zwischen den Partikeln entstehen Zugspannungen, die mit Druckspannungen innerhalb der Partikel benachbart auftreten. Ein solches Spannungsfeld kann zur Rissentstehung an der Grenzfläche führen [189].

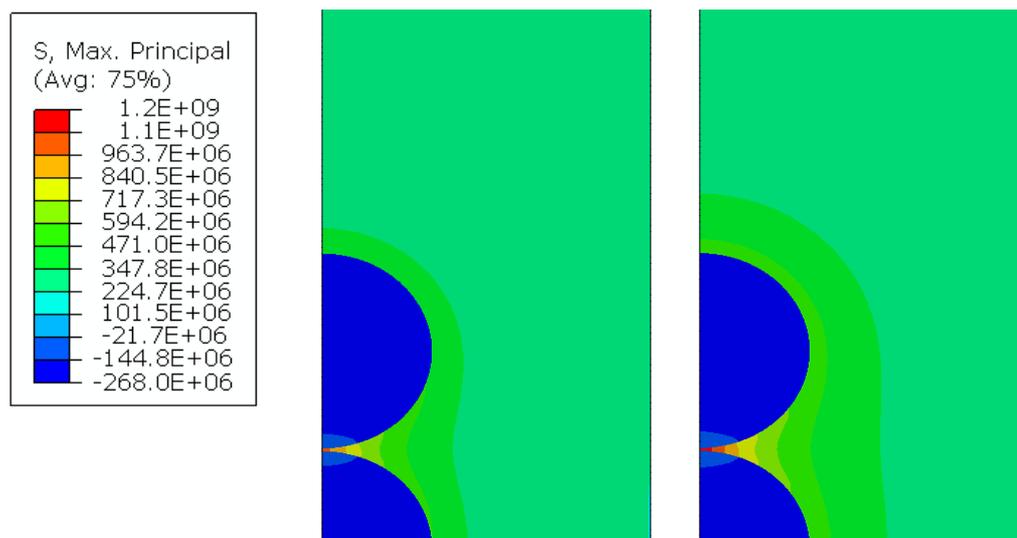


Abbildung 4.80 Hauptspannungen bei LAS mit 50 Vol.-% Füllstoff; links: Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur; rechts: Abkühlung von 1000 °C auf Raumtemperatur.

Die berechneten Hauptspannungen sind für die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffsysteme  $\beta$ -Eukryptit-PDC und  $ZrW_2O_8$ -PDC als Funktion der Füllstoffanteile zusammenfassend in Abbildung 4.81 dargestellt. Dabei wurden auch unterschiedliche Partikelgrößen und Abkühlintervalle miteinander verglichen und der Einfluss der untersuchten Parameter betrachtet.

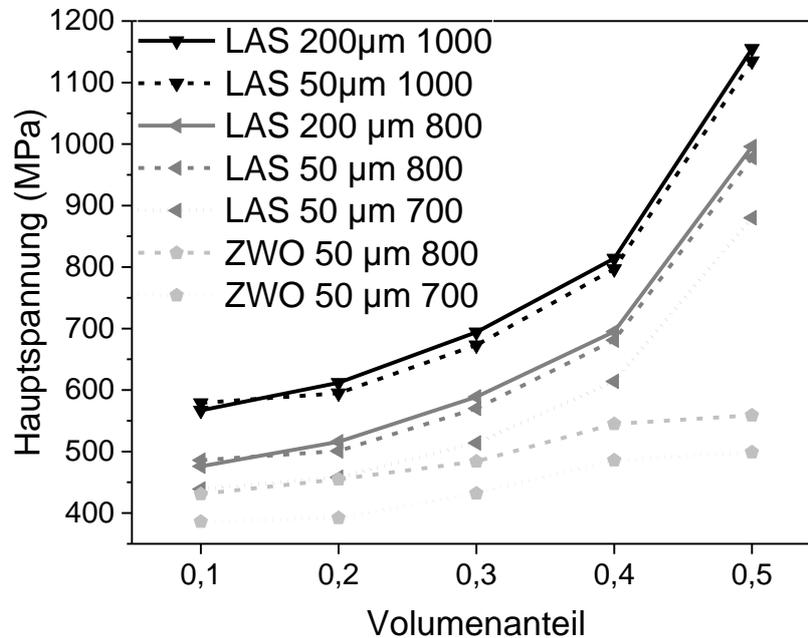


Abbildung 4.81 Hauptspannungen des LAS- und des ZWO-Systems als Funktion von Füllstoffanteil, Temperaturbereich und Partikelgröße.

Während die Partikelgröße der Füllstoffe nur einen geringen Einfluss auf die Ausprägung der Hauptspannungen ausübt, nimmt der Einfluss zunehmender Volumenfraktion überproportional zu. Der Einfluss der Starttemperatur der Abkühlung ist ebenfalls größer als der der Partikelgröße. Im ZWO-System wurden im Vergleich zum LAS-System bei vergleichbaren Abkühlbedingungen und Fülleranteilen niedrigere Eigenspannungen und kleinere Änderungen der Eigenspannungen bei Parametervariation, z. B. bei der Zunahme des Fülleranteils gefunden.

#### 4.7.3. Eigenspannungen bei Partikeln mit unterschiedlich ausgerichteter Wärmedehnung

In Abschnitt 4.5 wurden Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, bei denen durch die gleichzeitige Verwendung von Füllstoffen mit positivem und von Füllstoffen mit negativem WAK die Eigenspannungen im resultierenden Verbundwerkstoff reduziert und dadurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden sollten. Die Spannungsverteilung in solchen Verbundwerkstoffen wurde anhand eines Multipartikel-Modells betrachtet, vgl. Abschnitt 3.6.3, in dem zwei verschiedene Partikelsorten verwendet und je einer Sorte das ihr eigene Eigenschaftsspektrum,

hier jeweils der Wert für eine positive und ein Wert für eine negative Wärmedehnung, zugeschrieben wurden.

Abbildung 4.82 zeigt die radiale Belastung um zwei Partikel herum, die unterschiedlich ausgerichtete Wärmedehnung aufweisen. Mit steigendem Füllstoffanteil überlagern sich die Spannungsfelder aufgrund der Partikelannäherung. Der Spannungsgradient verschiebt sich aus dem Bereich zwischen den Partikeln zu dem Partikel mit dem positiven WAK. Während innerhalb des Partikels die Spannungen zwischen 41 MPa und 512 MPa verteilt sind, herrschen zwischen den Partikeln vergleichsweise niedrige Spannungen. Obwohl die Spannungen entgegengerichtet sind, sind die Werte mit -90 MPa bis + 40 MPa niedrig.

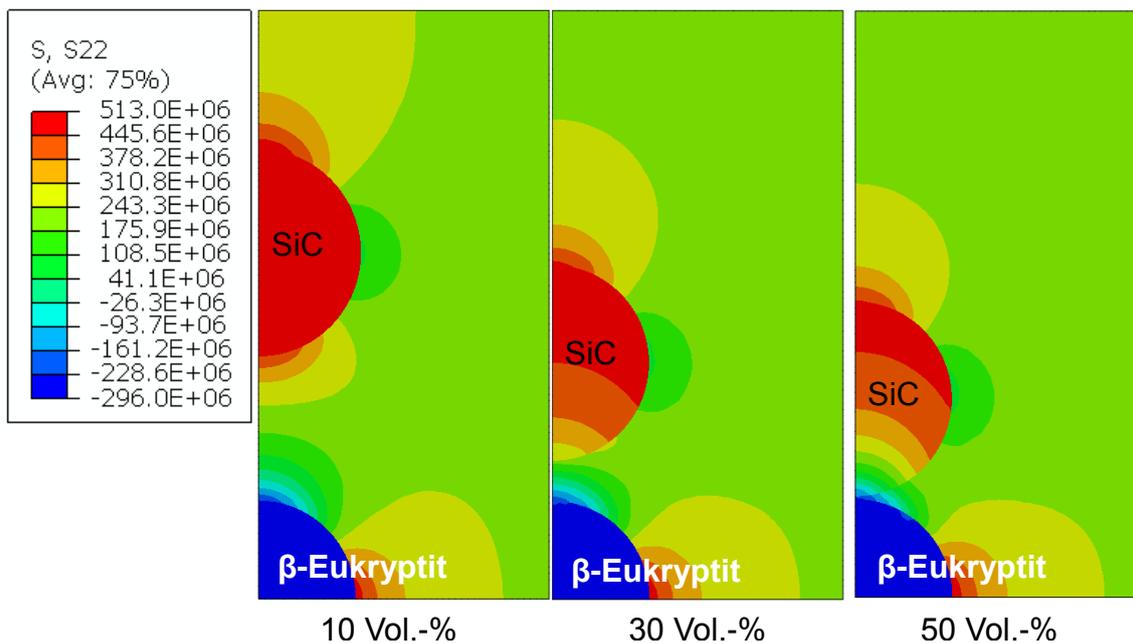


Abbildung 4.82 Normalspannungen des Euk/SiC-Systems als Funktion des Füllstoffanteils; Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur.

Abbildung 4.83 fasst die Hauptspannungen in den unterschiedlich gefüllten Werkstoffen mit zwei Partikelarten zusammen. Die Entstehung abweichender Spannungen innerhalb des SiC-Partikels (hier mit Zugspannungen auf der Farbskala von grün bis rot codiert) ist auch in diesem Fall erkennbar. Der Maximalwert der Hauptspannungen im Vergleich zu den Normalspannungen (Abbildung 4.82) ist deutlich niedriger in dem Bereich, in dem die maximale Belastung auftritt und sich im Vergleich zu dem vorherigen Model verschiebt. Als Ursache wurde angenommen, dass SiC aufgrund seines deutlich höheren E-Modul im Vergleich zur PDC-Matrix auch deutlich größere Spannungen aufnehmen kann.

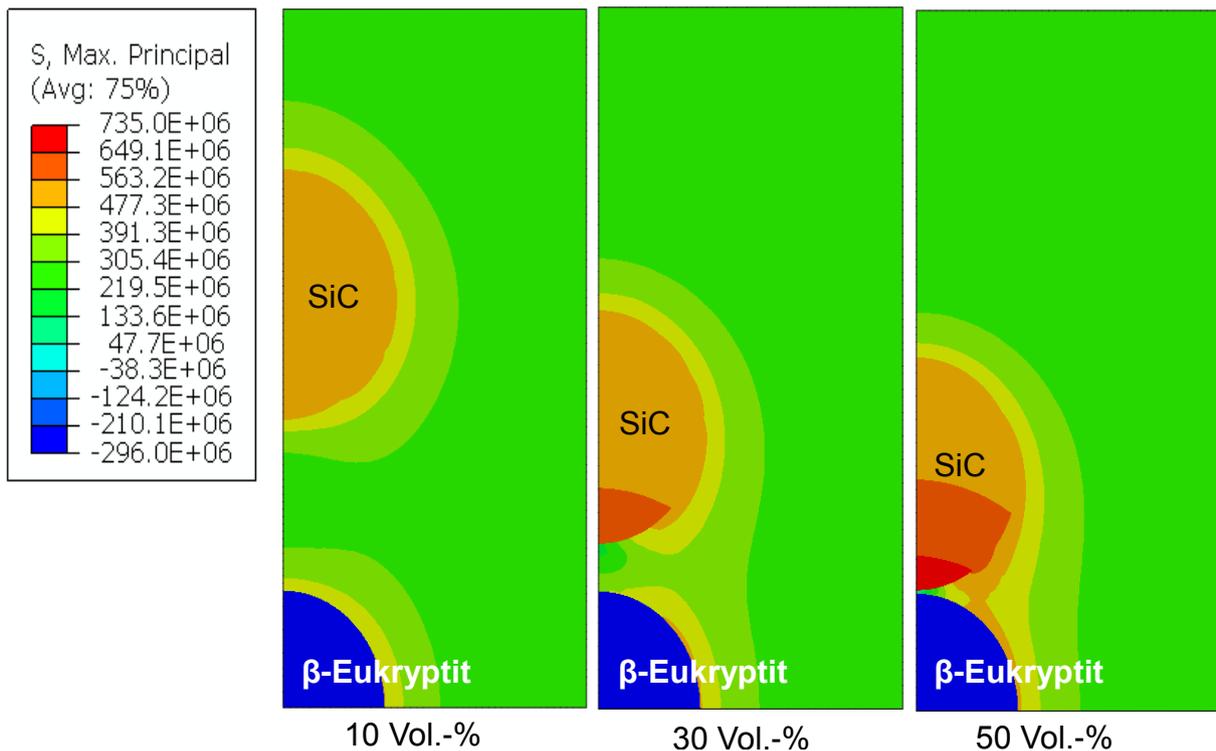


Abbildung 4.83 Hauptspannungen beim Euk/SiC-System als Funktion des Füllstoffanteils; Abkühlung von 800 °C auf Raumtemperatur.

Das angewandte Modell erlaubte es, die Spannungsänderungen unterschiedlicher Temperaturbereiche in Verbundwerkstoffen mit variiertem Füllstoffanteil zu untersuchen. Die lineare Anordnung der Partikel im Multipartikel-Modell ermöglichte dabei eine übersichtliche Visualisierung der Spannungsfelder, die durch einen Unterschied der WAK der resultierenden Werkstoffe entstehen. So ist es gelungen, den Einfluss der sich überlappenden Spannungsfelder auf die resultierende Zunahme der Eigenspannungen bei Abnahme der Partikelabstände zu betrachten. Das Modell erlaubte jedoch nicht, die Wirkung unterschiedlicher Partikelgrößen zu beurteilen. Die geringfügigen Abnahmen der Spannungen bei Verwendung von Partikeln mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  wurde mit der niedrigeren Anzahl der Netzelemente im Vergleich zu den Untersuchungen der Partikel mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  erklärt.

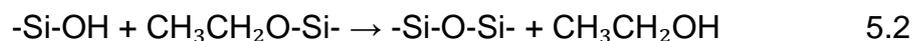
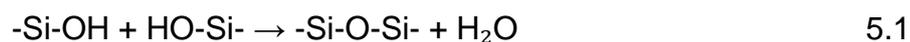
## 5. Diskussion

### 5.1. Einfluss der Füllstoffe auf das Syntheseverhalten

Der Teil der Diskussion, der die polymerabgeleitete Matrix bzw. die Veränderung der Matrix beim Polymer-Keramik-Übergang betrifft, gilt gleichermaßen für  $\beta$ -Eukryptit- und für Zirkoniumwolframat-gefüllte PDCs. Die vertiefte Diskussion betrifft ausschließlich das  $\beta$ -Eukryptit-gefüllte Werkstoffsystem; hier war der Temperaturbereich der Pyrolyse deutlich größer und es wurden Wechselwirkungen zwischen PDC-Matrix und Füllstoff, die beim Zirkoniumwolframat nicht auftraten, im Detail untersucht.

Nach Analyse der Messergebnisse wurde festgestellt, dass die Zersetzungsprozesse der Polymer-Keramik-Umwandlung während der Pyrolyse nicht nur von den Pyrolysebedingungen (insbesondere der Temperatur) sondern auch signifikant vom Füllstoffanteil beeinflusst werden. Die Vernetzung des Polymers erfolgte während des Warmpressens bei 200 °C. Nach Angaben des Herstellers enthält das MK-Polymer 0,5 Ma.-% an Hydroxy- (Silanol-) und 4,4 Ma.-% an Ethoxygruppen [220;221]. Diese Bestandteile sind für die weitere Kondensation hin zum Duroplasten, die unter Katalysatoreinfluss bei etwa 100 °C den Maximalwert der Kondensationsrate erreicht, essentiell. In diesem Temperaturbereich verläuft die Kondensation der Silanolgruppen.

Unmittelbar nach dieser Kondensation erfolgt die Reaktion zwischen Hydroxy und Alkoxygruppen, die zur Ausbildung der Siloxanbindung, -Si-O-Si-, führt. Die Produkte dieser sich überlagernden Vernetzungsprozesse sind Wasser und Ethanol. In [208] wurden dafür Gleichungen 5.1 und 5.2 vorgeschlagen.



Nach Abschluss dieser Prozesse bleibt der so erhaltene Duroplast in diesem Temperaturbereich stabil und weist kaum weiteren Masseverlust auf, bis der temperaturinduzierte Umbau bei etwa 350 °C einsetzt und sich bis zu Temperaturen von über 800 °C erstreckt. Die Abspaltung von Methan beginnt bei etwa 400 °C, die Maximalrate wird jedoch erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht und die Masseabnahme bleibt niedrig. Dies erklärt die geringe Masseänderung in diesem Temperaturbereich. Bei etwa 700 °C wird die maximale Abspaltungsrate von Methan erreicht und der Masseverlust zwischen 600 °C und 800 °C wird deutlich sichtbar. Diese Veränderungen konnten auch mithilfe von DTA-Messungen beobachtet werden, deren Kurven zwischen 500 °C und 800 °C einen breiten endothermen Peak aufweisen.

Bei Zugabe der  $\beta$ -Eukryptit-Füllstoffe wurden deutliche Unterschiede zum bisherigen Masseänderungsverlauf beobachtet, was den Schluss nahelegt, dass dieser Füllstoff das thermische Umbauverhalten bei Vernetzung und Pyrolyse merklich beeinflusst. Diese Unterschiede zwischen füllstofffreien und gefüllten Polymeren sind umso stärker, je größer der Füllstoffanteil in der jeweiligen Probe ist. Aus zahlreichen Untersuchungen zum Einfluss von Füllstoffen auf das Pyrolyseverhalten präkeramischer Polymere ist bekannt, dass der Masseverlust mit zunehmendem Fülleranteil abnimmt [140]. Wird  $\beta$ -Eukryptit als Füller verwendet, zeigt sich jedoch das Gegenteil: Mit zunehmender Füllerfraktion nahm der Masseverlust zu und der Masseverlust setzt mit steigendem Fülleranteil bei niedrigeren Temperaturen ein.

Massenspektrometrische Ergebnisse zeigen, dass die Spektren bei Zunahme des Füllstoffanteils zunehmend den Spektren des unvernetzten Polymers ähneln. Dabei wurde eine Verringerung der Anzahl von Fragmentmolekülen festgestellt, was auf eine Verzögerung der Vernetzung während des Warmpressens hinweist.

Das Eingreifen der Füllstoffpartikel in den Vernetzungsprozess kann auch das Verschieben der Umwandlungstemperatur des Polymers erklären: Wenn die Vernetzung bei höheren  $\beta$ -Eukryptit-Gehalten während des Warmpressens behindert wird, sollte dieser Prozess während der Pyrolyse stattfinden. Dadurch vergrößert sich der Masseverlust während der Pyrolyse umso mehr, je höher der Füllstoffanteil ist. So kann die Ähnlichkeit des Pyrolyseverhaltens zwischen Proben mit hohen Fülleranteilen und dem unvernetzten Polymer erklärt werden. Analoges gilt für die Umwandlungstemperatur, die sich mit zunehmendem Fülleranteil zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und näher an die Umwandlungstemperatur des unvernetzten Silres MK heranrückt. Die dahinter liegenden Mechanismen bedürfen einer detaillierteren Untersuchung, um diese Hypothese zu stützen.

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie deuten darauf hin, dass der  $\beta$ -Eukryptit den Vernetzungsprozess verlangsamt oder teilweise behindert. Mechanistisch lassen sich zwei Möglichkeiten ins Auge fassen: 1. die Füllstoffpartikel bewirken eine sterische Hinderung durch Vergrößerung der Abstände zwischen den kondensationsaktiven Gruppen, so dass diese mit zunehmendem Füllstoffanteil immer weiter voneinander entfernt werden und immer eingeschränkter miteinander wechselwirken können, also eine geometrische Inhibierung, und 2. lässt sich auch vermuten, dass die  $\beta$ -Eukryptit-Partikel mit den kondensationsaktiven Gruppen des präkeramischen Polymers bereits bei niedrigen Temperaturen wechselwirken und diese dadurch inhibiert werden. Durch die Verringerung der Anzahl der OH-Gruppen nimmt die Wahrscheinlichkeit ihrer Begegnung ab, also eine sterische Hinderung durch chemische Inhibierung. Für die Verifizierung dieser Hypothese sind zusätzliche Untersuchungen von Reaktionen an der Oberfläche der Füllstoffpartikel notwendig. Bislang ist keine Studie zu aktiven Gruppen des  $\beta$ -Eukryptits bekannt.

Der Verlauf des Masseverlusts zeigt trotz Füllstoffzugabe die charakteristischen Bereiche der Polymer-Keramik-Umwandlung. Die hier diskutierten Änderungen betreffen die Größenordnung der Masseabnahme und die Temperaturverschiebungen, die aus der Füllstoffzugabe resultieren. Der parallele Verlauf der TG-Kurven des ungefüllten Polymers und der gefüllten Polymere bei Temperaturen oberhalb 850 °C deutet darauf hin, dass die Umwandlung bei der gleichen Temperatur unabhängig von Füllstoffpräsenz und Anteil abgeschlossen ist. In diesem Temperaturbereich treten zwischen Füllstoff und der in Entstehung befindlichen polymerabgeleiteten Matrix keine chemischen Wechselwirkung auf, was aus dem Vergleich mit dem Kurvenverlauf des reinen Polymers und der Ähnlichkeit der DTA-Profile geschlussfolgert wurde. Bei weiterer Temperaturerhöhung (ab etwa 900 °C) nach Abschluss der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung treten keine weiteren Reaktionen zwischen PDC-Matrix und Füllstoff auf, die zu Massenveränderungen führen. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Pyrolyseatmosphäre keinen Einfluss auf den Verlauf der Massenänderungskurven ausübt. Die resultierenden Masseverluste bei Pyrolyse in Argon und bei Pyrolyse in Stickstoff unterscheiden sich kaum und die Unterschiede in den DTA-Kurven lassen sich mit den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der zur Pyrolyse verwendeten Gase erklären.

Die Befunde und Interpretationen gelten strenggenommen für das LAS-System. Für das System mit Zirkoniumwolframat als Füllstoff lässt sich festhalten, dass der Masseverlust während der Pyrolyse niedriger ist, als beim LAS-System. Vermutlich wurde in diesem System die Vernetzung während des Warmpressens nicht abgeschlossen, was zu einer zusätzlichen Masseabnahme im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 300 °C führt. Der hypothetisch niedrigere Vernetzungsgrad führte zu höheren Verlusten während der Herstellung. Der Ausfluss des Polymers aus der Warmpressform führte zur Verringerung des Polymeranteils und wird als die Ursache für die vergleichsweise niedrige Masseabnahmen betrachtet. Diese Ergebnisse stellen die darauf aufbauenden Ergebnisse der Phasenbildung, Phasenumwandlung im Verbundwerkstoff und Anwendbarkeit als Dickschicht oder Beschichtung auf Substraten nicht in Frage, da es sich bei Vernetzung und Pyrolyse um unterschiedliche Temperaturbereiche handelt und die Phasenbildung/-Umwandlung nach dem Vernetzungsprozess erfolgten.

## **5.2. Veränderung der Zusammensetzung des $\beta$ -Eukryptits unter dem Einfluss der Si-O-C-Matrix**

Bislang sind keine Publikationen zum Thema polymerabgeleitete Keramik mit  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff bekannt, weshalb an dieser Stelle nur auf einzelne durch experimentelle Befunde gestützte Aspekte dieser Wechselwirkungen eingegangen werden kann. Für eine mechanistische Beschreibung fehlen weitere experimentelle Details, deren Untersuchung nicht Gegenstand dieser Arbeit war. Erste Vorstellung

zu Veränderungen der  $\beta$ -Eukryptit-Zusammensetzung wurde anhand von XRD- und REM-Untersuchungen erarbeitet.

Durch die Verwandtschaft der  $\beta$ -Eukryptit-Struktur mit der des Quarzes ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Lithiumaluminiumsilicats variabel, was im Phasendiagramm durch ein Mischkristallgebiet gekennzeichnet ist. Der Bereich der hexagonalen Mischkristalle erstreckt sich bis zu einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4$ . Wird diese Löslichkeitsgrenze überschritten und eine Übergangstemperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht, bildet sich aus dem  $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$  Mischkristall die Folgeverbindung der Reihe  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ : der  $\beta$ -Spodumen, der die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  aufweist [222]. Beim Eukryptit-Spodumen-Übergang erfolgt eine Umwandlung von der hexagonalen in die orthorhombische Kristallstruktur. Mit zunehmender Haltedauer nimmt die Übergangstemperatur ab [223]. Von praktischer Bedeutung ist dieses Verhalten in erster Linie durch die Änderung des Ausdehnungsverhaltens bei diesem Phasenübergang. Während bei den Mischkristallphasen mit hexagonaler Struktur negative Ausdehnung dominiert, weisen die orthorhombischen Phasen positive WAK-Werte auf.

Eine solche Veränderung spielt eine Rolle bei der Herstellung von Glaskeramiken mit negativen oder niedrigen WAK; die Eukryptit-Spodumen Umwandlung oberhalb von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  wirkt sich auf die Werkstoffherstellung aus und begrenzt die Einsatz- bzw. Wärmebehandlungstemperaturen. Längeres Halten bei Temperaturen nahe der Umwandlungstemperatur kann ebenso zum Übergang führen, wenn die dafür notwendige Zusammensetzung durch  $\text{SiO}_2$ -Aufnahme erreicht wird. Dies führt dann zum Wechsel des Ausdehnungsverhaltens [222].

Bei Untersuchungen der Phasenzusammensetzung der LAS-Verbundwerkstoffe wurde festgestellt, dass sich bei Pyrolyse über  $900\text{ }^\circ\text{C}$  die  $\beta'$ -Fraktion des Eukryptit und der  $\beta$ -Spodumen bilden. Diese Phasenumwandlungen wurden bei allen untersuchten Proben unabhängig von ihrer Herstellung (Kompaktproben, Dickschichten mit einem und mit zwei Füllstoffarten) gefunden. Aus der Bildung dieser Phasen in den PDCs wurde geschlossen, dass mit dem Vorliegen einer  $\text{SiO}_2$ -Komponente in der PDC-Matrix die Voraussetzungen für die Veränderung der Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits während der Pyrolyse erfüllt sind und sich die Komponentenstöchiometrie in  $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}n\text{SiO}_2$  hin zu größeren Werten von  $n$  verschiebt.

Die Bildung der zweiten  $\beta$ -Eukryptit-Fraktion ( $\beta'$ -Eukryptit) wurde durch Reflexverbreiterung in den zugehörigen Diffraktogrammen (Abbildung 4.23 in Abschnitt 4.2.3) sowie mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung belegt. Die Analyse der Gitterparameter dieser  $\beta'$ -Fraktion ergab eine Zunahme des  $a/c$ -Verhältnisses, die dem zusätzlichen Einbau von  $\text{SiO}_2$  in die Eukryptitstruktur zugeschrieben wurde [52]. Im Falle polymerabgeleiteter Si-O-C-Keramiken stellt die PDC-Matrix das für diese Mischkristallbildung notwendige  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung.

Aufgrund eines großen Anteils an amorpher Phase aus der PDC-Matrix war es nicht möglich, den tatsächlichen Anteil des  $\beta'$ -Eukryptit zu bestimmen, jedoch konnte durch die temperaturbedingten Änderungen der Phasenzusammensetzung das Verhältnis zwischen den Anteilen der  $\beta'$ - und  $\beta$ -Fraktion berechnet werden.

Mit zunehmendem Füllstoffanteil verringerte sich bei gleicher Pyrolysetemperatur der Anteil der  $\beta'$ -Fraktion. Diese Tendenz machte sich besonders bei den höheren Pyrolysetemperaturen bemerkbar. Während nach Pyrolyse bei 1000 °C das Verhältnis zwischen den Fraktionen nahezu gleich ist, unterscheidet es sich bei Erhöhung der Behandlungstemperatur zwischen unterschiedlichen Zusammensetzungen um mehr als 10 %.

Darüber hinaus wurde gefunden, dass der Anteil des Spodumens mit Zunahme des Füllstoffanteils und mit Zunahme der Pyrolysetemperatur ab oberhalb 950 °C steigt. Der Effekt der Zunahme des Spodumen-Anteils mit zunehmender Füllstofffraktion wurde auf die zunehmende Kontaktfläche mit zunehmender Füllerbeladung zurückgeführt. Diese Prozesse wurden auch bei Dickschichten und beschichteten Substraten gefunden. Die Dickschichten, die durch höhere Porositäten gekennzeichnet sind, zeigen vergleichbare  $\beta'/\beta$ -Verhältnisse wie bei den Kompaktproben, aber niedrigere Spodumengehalte. Nach Pyrolyse bei 1300 °C erhöht sich das  $\beta'/\beta$ -Verhältnis des Eukryptit und das Verhältnis zwischen Spodumen und Eukryptit. Das deutet darauf hin, dass der größere Anteil an  $\beta$ -Eukryptit durch die Wechselwirkung mit der PDC-Matrix den Mischkristall ausbildet, dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt die Löslichkeitsgrenze der hexagonalen Struktur überschreitet und somit die Umwandlung zum Spodumen initiiert.

Nach Zugabe des zweiten Füllstoffs zu den Dickschichten nimmt der Anteil von  $\beta$ -Spodumen ab und gleichzeitig entsteht ein größerer Anteil der  $\beta'$ -Fraktion des  $\beta$ -Eukryptits (Abschnitt 4.5.3). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der  $\text{SiO}_2$ -Anteil, der den Übergang zu der nächsten  $\text{LiAlSiO}_x$ -Zusammensetzung ermöglicht, nicht erreicht wird und es bei der Eukryptitfraktionierung bleibt. Dieser Prozess ist umso stärker ausgeprägt, je größer der Anteil des zweiten Füllstoffs SiC ist: Bei der Zusammensetzung Euk:SiC 1:2 zeigt das Röntgendiffraktogramm keine Spuren von  $\beta$ -Spodumen. Gleichzeitig steigt das  $a/c$ -Verhältnis der  $\beta'$ -Fraktion über 0,96 an, was auf einen sehr hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil im Eukryptit hindeutet [52]. Trotz dieses Wertes, der höher als alle andere beobachtete  $a/c$ -Verhältnisse ist, findet die Umwandlung hin zum Spodumen nicht statt. Daraus wurde geschlossen, dass Poren und zusätzliche Einschlüsse (SiC) eine Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung verhindern und dadurch die Spodumenbildung erschweren. Es liegt nahe, dass die sich mit zunehmendem SiC-Gehalt verringernde Grenzfläche zwischen  $\beta$ -Eukryptit-Füller und PDC-Matrix und damit einhergehend das abnehmende  $\text{SiO}_2$ -Angebot aus der Matrix für diesen Effekt verantwortlich sind.

Die Veränderung der Elementverteilung und somit der Phasenzusammensetzung ist ebenfalls durch die Ergebnisse von REM und EDX belegt. Wie im Abschnitt 4.2.5 angedeutet, konnte mittels Elementanalyse der Grenzfläche zwischen  $\beta$ -Eukryptitpartikel und PDC-Matrix festgestellt werden, dass sich die Zusammensetzung in diesem Bereich nach Temperaturerhöhung verändert. Bei Pyrolysetemperaturen bis einschließlich 900 °C wurden nur Bereiche mit Zusammensetzungen gefunden, die entweder dem  $\beta$ -Eukryptit oder der PDC-Matrix zugeschrieben werden konnten. Oberhalb von 1000 °C entstanden auf der Matrix/Füllstoff-Grenze Zusammensetzungsbereiche, die sich durch einen höheren Si- und O-Gehalt auszeichneten.

Die Veränderung der  $\beta$ -Eukryptit-Zusammensetzung durch Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts führt zur Zunahme des WAK, was sich wiederum auf das Ausdehnungsverhalten des jeweiligen Verbundwerkstoffs auswirkt. Die Ergebnisse dilatometrischer Untersuchungen aus Abschnitt 4.2.6 weisen eine Zunahme des WAK mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf. Der Einbau des  $\text{SiO}_2$  in die  $\beta$ -Eukryptit-Struktur und der steigende Anteil an  $\beta$ -Spodumen erklären zwar diese Veränderungen, der Einfluss des PDC-Matrixwerkstoffs auf das thermische Verhalten des Verbundwerkstoffs bleibt jedoch unklar.

Eine weitere Veränderung des Werkstoffs betrifft die Volumen-(Längen-)abnahme, die bei dilatometrischen Messung der pyrolysierten Proben beobachtet wurde. Da der  $\beta$ -Eukryptit keine Volumenänderung bis zu 1300 °C zeigt, wurde dieser Effekt auf Prozesse in der PDC-Matrix zurückgeführt. Eine größere Volumenänderung mit steigendem Polymeranteil und die Dimensionsstabilität von bei 1100 °C pyrolysierten Proben gelten als weitere Belege für diese Vermutung. Diese Effekte wurden ebenfalls bei allen Probenarten unabhängig von ihrer Herstellung gefunden.

Aufgrund des Mangels an verlässlichen Daten zur PDC-Matrix, aber auch mangels Daten der mechanischen Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptit sowie den an dieser Stelle getätigten Annahmen wurden vergleichsweise große Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und berechneten WAK erhalten. Ein weiterer Schwachpunkt ist die Veränderung der PDC-Matrix mit Veränderung der Pyrolysetemperatur. Unter Berücksichtigung dieser Punkte könnten in weiterführenden Arbeiten die Mechanismen der PDC-Matrix-getriggerten Umwandlung des Eukryptit und die Bildung des Spodumen untersucht und eine für theoretische Betrachtungen geeignetere Datenlage geschaffen werden.

### **5.3. Einfluss der Eigenspannungen auf die mechanischen Eigenschaften polymerabgeleiteter Verbundwerkstoffe**

In der vorliegenden Arbeit wurde die negative Wärmedehnung des  $\beta$ -Eukryptit stets mit der Bildung von Mikrorissen assoziiert. Trotz des theoretischen WAK der  $\beta$ -Eukryptit-PDCs, der nahe bei null liegt, zeigen die PDCs mit stöchiometrischer

Zusammensetzung des  $\beta$ -Eukryptits in experimentellen Untersuchungen ausgeprägte Kontraktion mit Zunahme der Temperatur. Diese Unterschiede der Ausdehnung zwischen theoretischen und experimentellen Werten wurden der Wirkung von Mikrorisse zugeschrieben, die aufgrund des anisotropen Ausdehnungsverhaltens des  $\beta$ -Eukryptit entstehen; die wahren Ursachen dieses Verhaltens sind bislang unklar.

Die Differenz zwischen den WAK der Verbundwerkstoffkomponenten unterstützt die Entstehung von Eigenspannungen und Rissen während der Abkühlung. Dies erklärt die niedrigen mechanischen Festigkeiten der NTE-PDCs. Ein weiterer, die Rissbildung unterstützender Faktor ist das hohe Maß der bei Pyrolyse einsetzenden Schwindung, die mit Erhöhung des Polymeranteils zunimmt. Dies erklärt auch die äußerst geringe mechanische Belastbarkeit der LAS40-Probe. Hinzu kommen Risse, wie sie in REM und  $\mu$ -CT-Untersuchungen gefunden wurden; diese wirken bei mechanischer Belastung an ihren Spitzen als Spannungskonzentratoren [218]. Andererseits ist bekannt, dass bei der Polymer-Keramik-Umwandlung durch die während der Pyrolyse einsetzende Schwindung Risse, bevorzugt im Bereich zwischen 600 °C und 1000 °C, entstehen, was von einigen Autoren auf den Gasdruck der dabei entstehenden flüchtigen Komponenten zurückgeführt wurde [207].

Die Simulation der Eigenspannungen bei Abkühlung von 800 °C und von 1000 °C auf Raumtemperatur erlaubte es, eine Vorstellung über die Spannungsverteilungen im untersuchten Verbundwerkstoff zu entwickeln. Demnach entstehen die größten Eigenspannungen auf der Phasengrenze zwischen PDC-Matrix und Füller, was auf die entgegengerichteten WAK der Komponenten zurückgeführt wurde. Eine solche Spannungsverteilung unterstützt in jedem Falle die Rissbildung in diesem Bereich, was mittels REM-Aufnahmen belegt werden konnte (Abbildung 5.1) und darauf hindeutet, dass diese Spannungen die Bindungskräfte zwischen den Verbundwerkstoffkomponenten übersteigen.

Trotz Zunahme der Eigenspannungen mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur wurde eine Zunahme der Biegefestigkeit beobachtet.

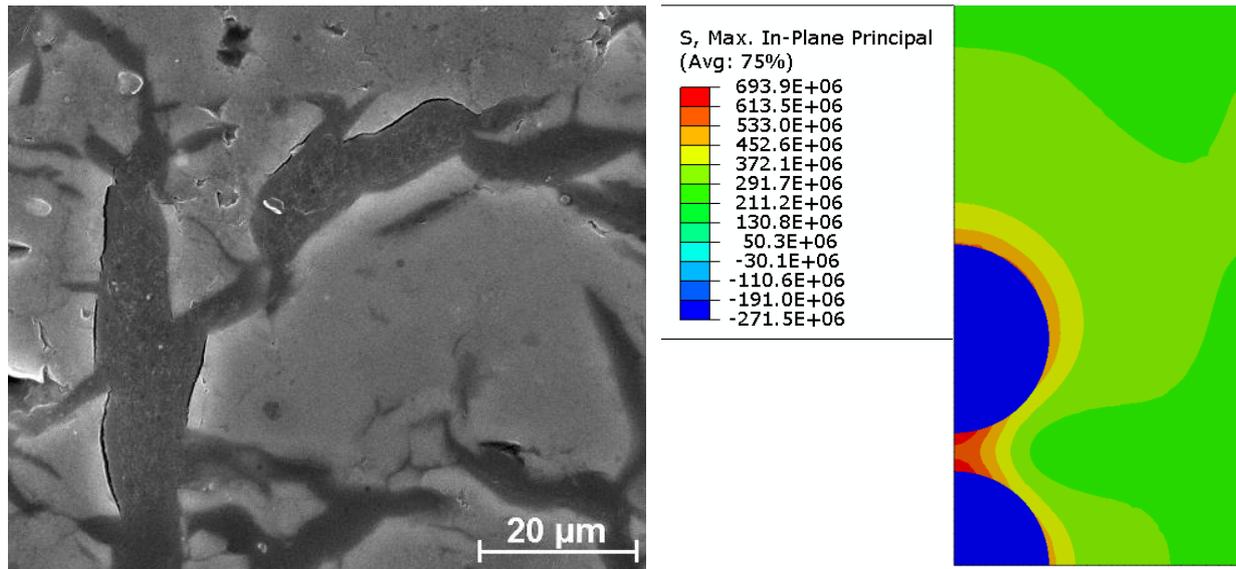


Abbildung 5.1 Links: REM-Aufnahme der Probe LAS40 (Pyrolyse 1100 °C, N<sub>2</sub>); rechts: Simulation der Entstehung von Hauptspannungen beim Abkühlung von 1000 °C auf Raumtemperatur, 40 Vol.-% Füllstoff.

Wie XRD- und EDX-Ergebnisse zeigen, bestehen zwischen  $\beta$ -Eukryptit und PDC-Matrix merkliche Wechselwirkung bei Temperaturen ab etwa 1000 °C. Aus diesem Grund kann der  $\beta$ -Eukryptit als Füllstoff bei Pyrolysen ab etwa 950 °C nicht mehr als inerte Füllstoff adressiert werden. Auch dieser Prozess kann die resultierende Festigkeit beeinflussen: Während bei inerten Füllstoffen die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix überwiegend auf physikalischen Kräften beruht [224], werden im hier untersuchten System die Grenzflächen zwischen Füller und PDC-Matrix durch den Ablauf oberflächenchemischer Prozesse, vermutlich durch die Ausbildung von O-Brücken, dominiert [225]. Beim erstgenannten Mechanismus wurde die physikalischen Bindungen der zerstörenden Wirkung der Eigenspannungen, die durch die Matrixschwindung und den WAK-Unterschied hervorgerufen werden, unterworfen. Im Vergleich dazu führen Reaktionen zwischen Füller und PDC-Matrix zur Erhöhung der Festigkeit des resultierenden Verbundwerkstoffs. Bei den Proben, die bei 1000 °C oder bei 1100 °C pyrolysiert wurden, wurden höhere Festigkeiten gefunden, die im Zusammenhang mit der SiO<sub>2</sub>-Aufnahme des  $\beta$ -Eukryptit aus der PDC-Matrix stehen könnten.

Die Verkleinerung der Partikelgröße führte zur Erhöhung der Festigkeit. Aus der Literatur ist bekannt, dass in Verbundwerkstoffen der Verstärkungseffekt mit Abnahme der Partikelgröße zunimmt [226]. Wird nun die oben vorgeschlagene, zusätzliche Wirkung der chemischen Bindung in Betracht gezogen, fördern kleinere Partikel die Reaktionen zwischen Füller und Matrix durch Zunahme der Größe der Grenzfläche. Für die theoretische Überprüfung und zuverlässige Berechnung der Eigenspannungen sind wiederum, wie bereits unter 5.2.1 beschrieben, weitere Daten zum thermischen Verhalten der PDC-Matrix notwendig.

Die Zugabe eines zweiten Füllstoffs führte zur weiteren Erhöhung der Biegefestigkeit bei Dickschichtproben im Vergleich zu solchen Proben, die nur mit  $\beta$ -Eukryptit gefüllt waren. Ein Vergleich der Eigenspannungsverteilungen ergab eine deutliche Abnahme der Spannungen auf der Füllstoff/Matrix-Grenze.

Das hierfür verwandte Modell erwies sich als passend für die Abschätzung der temperaturbedingt entstandenen Eigenspannungen. Obwohl für die Datenlage auch hierfür Verbesserungsbedarf besteht, erwies es sich für die schnelle Abschätzung der Eigenspannungen als geeignet. Dies wurde auch anhand von REM-Aufnahmen bestätigt, die für die Bereiche mit den höchsten Eigenspannungen, also die Grenzfläche zwischen Matrix und Füllstoffpartikel, die größte Risshäufigkeit aufwiesen.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Erweiterung des Werkstoff- und Prozesskonzepts füllstoffbeladener polymerabgeleiteter Keramiken um die Möglichkeiten der Einstellung sehr niedriger oder negativer Wärmedehnungen in dieser vergleichsweise neuen Werkstoffklasse. Dazu erfolgte die Einteilung der experimentellen Arbeiten in drei Abschnitte:

1. Herstellung und Charakterisierung polymerabgeleiteter Keramiken auf Basis eines Polymethylsilsesquioxans mit Füllstoffen mit negativem Wärmeausdehnungskoeffizienten; als Füllstoffe wurden der sich thermisch anisotrop verhaltende  $\beta$ -Eukryptit und das thermisch isotrope Zirkoniumwolframat – beide wurde nach je zwei unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt – verwendet. Die Probenherstellung erfolgte über Warmpressen mit anschließender Pyrolyse in Argon und in Stickstoff bei 700 °C bis 1300 °C bei den  $\beta$ -Eukryptit-gefüllten Werkstoffen, bei 700 °C bei den Zirkoniumwolframat-PDCs.
2. Modellierung der Eigenspannungen mittels Finite-Elemente-Methoden und Abgleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten.
3. Nachweis der technischen Anwendbarkeit durch Herstellung von Dickschichten mittels Foliengießverfahren und Beschichtungen von metallischen und keramischen Substraten und deren Charakterisierung.

Im ersten Schritt wurden die Verbundwerkstoffe durch Warmpressen der Ausgangskomponenten bei 200 °C hergestellt und im oben aufgeführten Temperaturbereich über je 1 Stunde pyrolysiert. Im zweiten Schritt erfolgte die Charakterisierung der erhaltenen kompakten Proben mit Verfahren der Festkörperanalytik: thermische Analyse, Röntgenpulverdiffraktometrie, Raster-elektronenmikroskopie, Massenspektrometrie und Methoden der Porosimetrie. Die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wurden mittels Härtemessungen und Dreipunktbiegebruchversuchen beurteilt.

Untersuchungen des für den Thermoplast-Duroplast-Übergang notwendigen Vernetzungsverhaltens zeigen, dass im  $\beta$ -Eukryptit-gefüllten System die Variation des Füllstoffanteils den Vernetzungsprozess und somit die Masseabnahme bei der Pyrolyse beeinflusst. Thermoanalytische und massenspektrometrische Untersuchungen belegen eine hemmende Wirkung dieses Füllstoffs auf die Polymervernetzung: Die Thermogramme weisen einen zunehmenden Masseverlust mit zunehmendem Füllstoffanteil auf und in den Massenspektren zeigt sich eine Änderung der Zusammensetzung der bei der Vernetzung entstehenden Gase als Funktion des Füllstoffanteils.

Die Analyse der Phasenzusammensetzung zeigt zunächst temperaturbedingte Veränderungen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füllstoff. Demnach unterstützt im System  $\beta$ -Eukryptit-PDC die  $\text{SiO}_2$ -reiche PDC-Matrix die Bildung des  $\text{SiO}_2$ -reichen  $\beta$ -Eukryptit-Mischkristalls ( $\beta'$ -Fraktion) durch Einbau von  $\text{SiO}_2$  aus der Matrix in die Eukryptitphase, was durch einen Vergleich der Gitterparameter des Füllstoffs als Funktion der Pyrolysetemperatur bestätigt wurde. Oberhalb von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Bildung einer weiteren Phase,  $\beta$ -Spodumen, festgestellt, die nach Erreichen der dafür notwendigen Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\cdot\text{SiO}_2$  gemäß Literatur ab  $960\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt. Diese Ergebnisse wurden bei allen untersuchten Probenarten – Kompaktproben, Dickschichten und Beschichtungen –, die unter identischen Bedingungen pyrolysiert wurden, gefunden. Eine zunehmende Porosität oder die Präsenz eines zweiten Füllstoffs, wie er bei der Herstellung von Dickschichten eingesetzt wurde, verlangsamten zwar diesen  $\text{SiO}_2$ -Einbauprozess oder die Umwandlung zu  $\beta$ -Spodumen, unterdrücken beide Prozesse jedoch nicht.

In diesen Werkstoffsystemen ist es gelungen, Kompaktproben mit niedrigen oder negativen WAK zu erhalten. Dabei zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten eine deutliche Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und wies Veränderungen nach der jeweils ersten Messung auf. Erst Pyrolyse bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  erlaubt es, Proben mit einem stabilen Ausdehnungsverhalten nach mehrmaligen Messungen zu erhalten.

Im System  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -PDC wurde das Auftreten des druckinduzierten  $\alpha\rightarrow\gamma$  Phasenübergangs beobachtet. Die Bildung der  $\gamma$ -Phase mit einem positiven WAK oberhalb Raumtemperatur resultiert in einem positiven WAK der Verbundwerkstoffe, eine nachgelagerte Wärmebehandlung bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  erlaubte jedoch eine Rückumwandlung in die ursprüngliche Phase. Diese Rückumwandlung wurde auch während dilatometrischer Messungen beobachtet, bei denen eine Volumenabnahme bei etwa  $150\text{ }^\circ\text{C}$  auftrat.

FE-Modellierungen der Eigenspannungen deuteten auf die Zunahme selbiger mit steigendem Füllstoffanteil in der PDC-Matrix hin. Mit den Ergebnissen der FE-Modellierung wurde auch die Entstehung von Rissen im Verbundwerkstoff erklärt und es wurde gefunden, dass eine abnehmende Pyrolysetemperatur zur Reduzierung von Eigenspannungen führt.

Phasenanalytische und dilatometrische Untersuchungen an Dickschichten zeigen in beiden untersuchten Füllstoffsystemen ein zu den Kompaktproben analoges Verhalten. Darüber hinaus wurde mit der Zugabe eines zweiten Füllstoffs – Siliciumcarbid – zum System  $\beta$ -Eukryptit-PDC der Nachweis erbracht, dass sich die mechanischen Eigenschaften (in Grenzen) nahezu unabhängig von den thermischen

Eigenschaften steuern lassen. Diese Ergebnisse und die Ergebnisse von Tauchbeschichtungen mit beiden Füllstoffsystemen verweisen auf die Möglichkeit zur Umsetzung der Ergebnisse in technische Anwendungen.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass sich polymerabgeleitete keramische Werkstoffe mit niedriger und sogar mit negativer Wärmedehnung herstellen und anwenden lassen. Dabei liegen die Eigenspannungen bei moderater Festigkeit auf einem vertretbar hohen Niveau. Um solche Werkstoffe in technische Anwendungen wie keramische Dickschichten oder geträgerte Schichten zu integrieren, sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig. So konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, wie der  $\beta$ -Eukryptit die Vernetzung des präkeramischen Polymers beeinflusst. Ebenso blieb der Mechanismus der Festigkeitssteigerung bei Pyrolyse in Stickstoff ungeklärt und Betrachtungen zum Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit könnten die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Werkstoffsystems aufzeigen.

## Literaturverzeichnis

1. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, Wiley-VCH, Weinheim (2012) 1100 S. ;
2. Bach, H.: *Low thermal expansion glass ceramics*, Springer, Berlin, New York (1995) 1 online resource (xv, 223).
3. Miller, W.; Smith, C. W.; Dooling, P.; Burgess, A. N.; Evans, K. E.: Reduced thermal stress in composites via negative thermal expansion particulate fillers, *Composites Science and Technology*, 70 (2010) 2 318–327.
4. Miller, W.; Smith, C. W.; Dooling, P.; Burgess, A. N.; Evans, K. E.: Tailored thermal expansivity in particulate composites for thermal stress management, *physica status solidi (b)*, 245 (2008) 3 552–556.
5. Greil, P.: Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, *Journal of The American Ceramic Society*, 78 (1995) 4 835–848.
6. Salmang, H.; Scholze, H.: *Keramik*, Springer, Berlin (1998) 600.
7. Hornbogen, E.; Jost, N.; Thumann, M.: *Werkstoffe*, Springer, Berlin u.a. (2012) XVI, 596 S.
8. Grüneisen, E.: *Handbuch der Physik* ed. H. Geiger and K. Scheel., Springer, Berlin (1926).
9. Roy, R.; Agrawal, D. K.; McKinstry, H. A.: Very low thermal expansion coefficient materials, *Annual Review of Materials Science*, 19 (1989) 59–81.
10. Brese, N. E.; O'Keefe, M.: Bond-valence parameters for solids, *Acta Crystallographica, Sect. B*, 47 (1991) 192.
11. Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, *Acta Crystallographica, Sect. B*, 41 (1985) 244.
12. Rosetti, G. A.; Cline, J. P.; Navrotsky, A.: Phase transition energetics and thermodynamic properties of ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ , *Journal of Material Research*, 13 (1998) 3197.
13. White, G. K.: Solids: Thermal expansion and contraction, *Contemporary Physics*, 34 (2006) 4 193–204.
14. Miller, W.; Smith, C. W.; Mackenzie, D. S.; Evans, K. E.: Negative thermal expansion: a review, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 20 5441–5451.
15. Megaw, H. D.: *Crystal structures*, no. 10 Saunders, Philadelphia (1973) xviii, 563.
16. Dove, M. T.; Heine, V.; Hammonds, K. D.: Rigid unit modes in framework silicates, *Mineralogical Magazine*, 59 (1993) 629–639.
17. Hazen, R. M.; Finger, L. W.: *Comparative crystal chemistry*, Wiley, Chichester, New York (1982) xv, 231.
18. Hammonds, K. D.; Bosenick, A.; Dove, M. T.; Heine, V.: Rigid unit modes in crystal structures with octahedrally coordinated atoms, *American Mineralogist*, 83 (1998) 476–479.

19. Takenaka, K.: Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion, *Science and Technology of Advanced Materials*, 13 (2012) 1 13001.
20. Evans, J.S.O.; Hu, Z.; Jorgensen, J. D.; Argyriou, D. N.; Short, S.; Sleight, A. W.: Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate,  $ZrW_2O_8$ , *Science*, 275 (1997) 61–65.
21. Evans, J. S. O.; Mary, T. A.: Structural phase transitions and negative thermal expansion in  $Sc_2(MoO_4)_3$ , *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 1 143–151.
22. Evans, J.S.O.; Mary, T.A.; Sleight, A.W.: Negative thermal expansion materials, *Physica B: Condensed Matter*, 241-243 (1997) 311–316.
23. Gignoux, D.; Givord, D.; Givord, F.; Lemaire, R.: Invar properties in the rare earth-3d transition metal alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 10 (1979) 288–293.
24. Chikazumi, S.: Invar anomalies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 10 (1979) 2-3 113–119.
25. Schlosser, W. F.; Graham, G. M.; Meincke, P.P.M.: The temperature and magnetic field dependence of the forced magnetostriction and thermal expansion of Invar, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 (1971) 5 927–938.
26. Salvador, J. R.; Guo, F.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G.: Zero thermal expansion in  $YbGaGe$  due to an electronic valence transition, *Nature*, 425 (2003) 6959 702–705.
27. Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica, A* 32 (1976) 751–767.
28. Azuma, M.; Chen, W.; Seki, H.; Czapski, M.; Olga, S.; Oka, K.; Mizumaki, M.; Watanuki, T.; Ishimatsu, N.; Kawamura, N.; Ishiwata, S.; Tucker, M. G.; Shimakawa, Y.; Attfield, J. P.: Colossal negative thermal expansion in  $BiNiO_3$  induced by intermetallic charge transfer, *Nature communications*, 2 (2011) 347.
29. Bush, E. A.; Hummel, F. A.: High-temperature mechanical properties of ceramic materials: II,  $\beta$ -eucryptite, *Journal of The American Ceramic Society*, 42 (1959) 8 388–391.
30. Martinek, C.; Hummel, F. A.: Linear thermal expansion of three tungstates, *Journal of The American Ceramic Society*, 51 (1968) 4 227–228.
31. Pryde, A. K.A.; Hammonds, K. D.; Dove, M. T.; Heine, V.; Gale, J. D.; Warren, M. C.: Origin of the negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $ZrV_2O_7$ , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8 (1996) 10973–10982.
32. Evans, J.S.O.: Negative thermal expansion materials, *Journal of the Chemical Society* (1999) 3317–3326.
33. Woodcock, D. A.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.; Villaescusa, L. A.; Diaz-Cabanias, M.-J.; Cambor, M. A.: Strong negative thermal expansion in the siliceous

- zeolites ITQ-1, ITQ-3 and SSZ-23, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 349–351.
34. Evans, J. S. O.; Mary, T. A.; Sleight, A. W.: Negative thermal expansion in  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 137 (1998) 148–160.
  35. Woodcock, D. A.; Lightfoot, P.; Ritter, C.: Negative Thermal Expansion in  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 149 (2000) 92–98.
  36. Welche, P. R. L.; Heine, V.; Dove, M. T.: Negative thermal expansion in beta-quartz, *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 (1998) 63–77.
  37. Dove, M. T.; Gambhir, M.; Hammonds, K. D.; Heine, V.; Pryde, A. K.A.: Distortions of framework structures, *Phase Transitions*, 58 (1996) 1-3 121–143.
  38. Attfeld, M. P.; Sleight, A. W.: Exceptional negative thermal expansion in  $\text{AlPO}_4$ -17, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2013–2019.
  39. Tao, J.Z; Sleight, A.W: The role of rigid unit modes in negative thermal expansion, *Journal of Solid State Chemistry*, 173 (2003) 2 442–448.
  40. Amos, T. G.; Sleight, A. W.: Negative thermal expansion in orthorhombic  $\text{NbOPO}_4$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 1 230–238.
  41. Evans, J.S.O.; Mary, T. A.; Vogt, T.; Subramanian, M. A.; Sleight, A. W.: Negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ , *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 2809–2823.
  42. Sleight, A. W.: Isotropic negative thermal expansion, *Annual Review of Materials Research*, 28 (1998) 29–43.
  43. Williams, D. J.; Partin, D. E.; Lincoln, F. J.; Kouvetakis, J.; O'Keefe, M.: The Disordered Crystal Structures of  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  and  $\text{Ga}(\text{CN})_3$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 134 (1997) 164–169.
  44. Goodwin, A. L.; Kepert, C. J.: Negative thermal expansion and low-frequency modes in cyanide-bridged framework materials, *Physical Review B*, 71 (2005) 14 1–4.
  45. Winkler, H.G.F: Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits,  $\text{LiAlSiO}_4$ , *Acta Crystallographica*, 27 (1948) 1 27–34.
  46. Winkler, H.: Tief- $\text{LiAlSiO}_4$  (Eukryptit), 6 (1953) 1 99.
  47. Isaacs, T.; Roy, R.: The  $\alpha$ - $\beta$  inversions in eucryptite and spodumene, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15 (1958) 213–217.
  48. Buerger, M. J.: The stuffed derivatives of the silica structures, *American Mineralogist*, 39 (1954) 600–614.
  49. Behruzi, M.; Hahn, T.: Hoch- $\text{LiAlSiO}_4$  und verwandte Phasen im System  $\text{LiAlSiO}_4$ – $\text{LiGaSiO}_4$ – $\text{LiAlGeO}_4$ – $\text{LiGaGeO}_4$ , *Zeitschrift für Kristallographie*, 133 (1971) 405–421.
  50. Petzoldt, J.: Metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur mit Oxidsystem  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{MgO}$ – $\text{ZnO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ , *Glastechnische Berichte*, 40 (1967) 385–396.
  51. Schulz, H.: Thermal expansion of beta eucryptite, *Journal of The American Ceramic Society*, 57 (1974) 7 313–318.

52. Xu, H.; Heaney, P. J.; Beall, G. H.: Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the  $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$  join, *American Mineralogist*, 85 (2000) 971–979.
53. Tscherry, V.; Laves, F.: Synthesis and X-ray reflection pattern of  $\beta$ -eucryptite, *Naturwissenschaften*, 57 (1970) 194.
54. Behruzi, M.; Hahn, T.: Struktur und thermische Ausdehnung des ungeordneten  $\beta$ -Eukryptits, *Fortschritte der Mineralogie*, 55 (1977) 197.
55. Xu, H.; Heaney, P. J.; Yates, D. M.; Dreele, R. B. von; Bourke, M. A.: Structural mechanisms underlying near-zero thermal expansion in beta-eucryptite: A combined synchrotron x-ray and neutron Rietveld analysis, *Journal of Material Research*, 14 (1999) 3138–3150.
56. Birkenstock, J.: Strukturen und Phasen des  $\beta$ -Eukryptits sowie die Sammlung von Beugungsdaten mit axialen q-Scans, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (23.11.2002).
57. Pillars, W. W.; Peacor, W. D.: The crystal structure of beta eucryptite as a function of temperature, *American Mineralogist*, 58 (1973) 681–690.
58. Khosrovani, N.; Sleight, A.W: Strong anisotropic thermal expansion in oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 1 3–10.
59. Ogiwara, T.; Noda, Y.; Shoji, K.; Kimura, O.: Low-temperature sintering of high-strength  $\beta$ -eucryptite ceramics with low thermal expansion using  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  as a sintering additive, *Journal of The American Ceramic Society*, 94 (2011) 5 1427–1433.
60. Pelletant, A.; Reveron, H.; Chêvalier, J.; Fantozzi, G.; Blanchard, L.; Guinot, F.; Falzon, F.: Grain size dependence of pure  $\beta$ -eucryptite thermal expansion coefficient, *Materials Letters*, 66 (2012) 68–71.
61. García-Moreno, O.; Fernández, A.; Khainakov, S.; Torrecillas, R.: Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures, *Scripta Materialia*, 63 (2010) 2 170–173.
62. Li, C. T.; Peacor, D. R.: The crystall structure of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II ( $\beta$ -spodumene), *Zeitschrift für Kristallographie*, 126 (1968) 46–65.
63. Riedel, R.; Chen, I-W.: *Ceramics science and technology*, Wiley-VCH, Weinheim (2008) 1 online resource (4 volumes).
64. Li, C. T.: Transformation mechanism between high-quartz and keatite phases of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  compositon, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27 (1971) 6 1132–1140.
65. Li, C. T.: The role of lithium in stabilizing some high-temperature silica phases, *Zeitschrift für Kristallographie*, 138 (1973) 216–236.
66. Hummel, F. A.: Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals, *Journal of The American Ceramic Society*, 34 (1951) 8 235–239.
67. Graham, J.; Wadsley., A. D.; Weymouth, J. H.; Williams, L. S.: A new ternary oxide,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , *Journal of The American Ceramic Society*, 42 (1959) 11 570.

68. Chang, L. L. Y.; Scroger, M. G.; Phillips, B.: Condensed phase relations in the systems  $ZrO_2$ - $WO_2$ - $WO_3$  and  $HfO_2$ - $WO_2$ - $WO_3$ , *Journal of The American Ceramic Society*, 50 (1967) 4 211–215.
69. Mary, T. A.; Evans, J.S.O.; Vogt, T.; Sleight, A. W.: Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $ZrW_2O_8$ , *Science*, 272 (1996) 90–92.
70. Holzer, H.; Dunand, D. C.: Phase transformation and thermal expansion of Cu/ $ZrW_2O_8$  metal matrix composites, *Journal of Materials Research*, 14 (1999) 3 780–789.
71. Chaplot, S. L.; Mittal, R.; Choudhury, N.: *Thermodynamic properties of solids*, Wiley-VCH, Weinheim (2010) 1 online resource (xx, 322).
72. Hampson, M. R.; Hodgkinson, P.; Evans, J. S. O.; Harris, R. K.; King, I. J.; Allen, S.; Fayon, F.: The nature of oxygen exchange in  $ZrW_2O_8$  revealed by two-dimensional solid-state  $^{17}O$  NMR, *Chemical communications* (2004) 4 392–393.
73. Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U.; Morán, E.; Alario-Franco, M. Á.: XRD study of  $ZrW_2O_8$  versus temperature and pressure, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 1 123–129.
74. Evans, J.S.O.; Jorgensen, J. D.; Short, S.; David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Sleight, A. W.: Thermal expansion in the orthorhombic  $\gamma$  phase of  $ZrW_2O_8$ , *Physical Review B*, 60 (1991) 643–648.
75. Kameswari, U.; Sleight, A. W.; Evans, J.S.O.: Rapid synthesis of  $ZrW_2O_8$  and related phases, and structure refinement of  $ZrWMoO_8$ , *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 4 333–337.
76. Yang, X.; Cheng, X.; Yan, X.; YANG, J.; FU, T.; QIU, J.: Synthesis of  $ZrO_2$ / $ZrW_2O_8$  composites with low thermal expansion, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 6 1167–1171.
77. Kanamori, K.; Kineri, T.; Fukuda, R.; Nishio, K.; Yasumori, A.: Preparation and Formation Mechanism of  $ZrW_2O_8$  by Sol-Gel Process, *Journal of The American Ceramic Society*, 91 (2008) 11 3542–3545.
78. de Buysser, K.; Smet, P. F.; Schoofs, B.; Bruneel, E.; Poelman, D.; Hoste, S.; van Driessche, I.: Aqueous sol-gel processing of precursor oxides for  $ZrW_2O_8$  synthesis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43 (2007) 3 347–353.
79. Closmann, C. et al.: Low-temperature synthesis of  $ZrW_2O_8$  and Mo-substituted  $ZrW_2O_8$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 139 (1998) 424–426.
80. Xing, Q.; Xing, X.; Yu, R.; Du, L.; Meng, J.; Luo, J.; Wang, D.; Liu, G.: Single crystal growth of  $ZrW_2O_8$  by hydrothermal route, *Journal of Crystal Growth*, 283 (2005) 1-2 208–214.
81. Kowach, G. R.: Growth of single crystals of  $ZrW_2O_8$ , *Journal of Crystal Growth*, 212 (2000) 1-2 167–172.
82. Xue, Z. W.; Wang, L. D.; Yang, C. T.; Liu, Z.; Fei, W. D.: Effects of thermal cycling on thermal expansion behaviors of  $\beta$ - $LiAlSiO_4$  reinforced copper matrix composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 384–388.

83. Wang, L.; Xue, Z.; Liu, Z.; Fei, W.: Thermal expansion behavior of a  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>/Cu composite, *Rare Metals*, 28 (2009) 1 82–85.
84. Wang, L.D; Fei, W.D; Hu, M.; Jiang, L.S; Yao, C.K: A study on an aluminum matrix composite reinforced by both  $\beta$ -eucryptite particle and aluminum borate whisker, *Materials Letters*, 53 (2002) 1-2 20–24.
85. Wang, L. D.; Fei, W. D.: Microstructure and interfacial reactions of  $\beta$ -eucryptite particles in aluminum matrix composites, *Materials Science and Engineering: A*, 433 (2006) 1-2 291–297.
86. Wang, L. D.; Cui, Y.; Yang, C.-t.; Wang, K. P.; Fei, W. D.: Metastable phase of  $\beta$ -eucryptite and thermal expansion behavior of eucryptite particles reinforced aluminum matrix composite, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 280–284.
87. García-Moreno, O.; Borrell, A.; Bittmann, B.; Fernández, A.; Torrecillas, R.: Alumina reinforced eucryptite ceramics: Very low thermal expansion material with improved mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 9 1641–1648.
88. García-Moreno, O.; Fernandez, A.; Torrecillas, R.: Conventional sintering of LAS-SiC nanocomposites with very low thermal expansion coefficient, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3219–3225.
89. Iguchi, M.; Umezue, M.; Kataoka, M.; Nakamura, H.; Ishii, M.: Influence of nitride on sinterability of the composite of lithium aluminum silicate and silicon Carbide, *Key Engineering Materials*, 317-318 (2006) 177–180.
90. Mandal, S.; Chakrabarti, S.; Das, S.K; Ghatak, S.: Synthesis of low expansion ceramics in lithia–alumina–silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel, *Ceramics International*, 33 (2007) 2 123–132
91. Shimada, T.; Mizuno, M.; Kurachi, K.; Kato, N.; Sakurada, O.; Hashiba, M.; Nurishi Y.: Simultaneous fabrication of a composite with low thermal expansion and high strength in the eucryptite - yttria-stabilized PSZ system, *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 3691–3695.
92. Verdon, C.; Dunand, D. C.: High-temperature reactivity in the ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Cu system, *Scripta Materialia*, 36 (1997) 9 1075–1080.
93. Della Gaspera, E.; Tucker, R.; Star, K.; Lan, E. H.; Ju, Y. S.; Dunn, B.: Copper-based conductive composites with tailored thermal expansion, *Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 21 10966–10974.
94. Wu, G.; Zhou, C.; Zhang, Q.; Pei, R.: Decomposition of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in Al matrix and the influence of heat treatment on ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al–Si thermal expansion, *Scripta Materialia*, 96 (2015) 29–32.
95. Matsumoto, A.; Kobayashi, K.; Nishio, T.; Ozaki, K.: Fabrication and thermal expansion of Al-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites by pulse current sintering process, *Materials Science Forum*, 426-432 (2003) 2279–2284.
96. Wang, X.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Lu, F.: Synthesis and thermal expansion of 4J36/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites, *Rare Metals*, 29 (2010) 4 371–375.

97. Trujillo, J. E.; Kim, J. W.; Lan, E. H.; Sharratt, S.; Ju, Y. S.; Dunn, B.: Metal-matrix nanocomposites with tailored coefficients of thermal expansion for improved thermomechanical reliability, *Journal of Electronic Materials*, 41 (2012) 6 1020–1023.
98. Aoyama, M.; Amano, Y.; Inoue, K.; Honda, S.; Hashimoto, S.; Iwamoto, Y.: Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors, *Journal of Luminescence*, 135 (2013) 211–215.
99. Sharma, G. R.; Lind, C.; Coleman, M. R.: Preparation and properties of polyimide nanocomposites with negative thermal expansion nanoparticle filler, *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2012) 2 448–457.
100. Tani, J.-i.; Kimura, H.; Hirota, K.; Kido, H.: Thermal expansion and mechanical properties of phenolic resin/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2007) 5 3343–3347.
101. Sullivan, L. M.; Lukehart, C. M.: Zirconium tungstate (ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)/polyimide nanocomposites exhibiting reduced coefficient of thermal expansion, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 8 2136–2141.
102. Yamashina, N.; Isobe, T.; Ando, S.: Low thermal expansion composites prepared from polyimide and ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> particles with negative thermal expansion, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 25 (2012) 3 385–388.
103. Badrinarayanan, P.; Kessler, M. R.: Zirconium tungstate/cyanate ester nanocomposites with tailored thermal expansivity, *Composites Science and Technology*, 71 (2011) 11 1385–1391.
104. Yilmaz, S.: Thermal mismatch stress development in Cu–ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composite investigated by synchrotron X-ray diffraction, *Composites Science and Technology*, 62 (2002) 14 1835–1839.
105. Jakubinek, M. B.; Whitman, C. A.; White, M. A.: Negative thermal expansion materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99 (2010) 1 165–172.
106. Lind, C.; Coleman, M. R.; Kozy, L. C.; Sharma, G. R.: Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: Challenges and opportunities, *physica status solidi (b)*, 248 (2011) 1 123–129.
107. Lommens, P.; Meyer, C. de; Bruneel, E.; de Buysser, K.; van Driessche, I.; Hoste, S.: Synthesis and thermal expansion of ZrO<sub>2</sub>/ ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 16 3605–3610.
108. Sun, L.; Kwon, P.: ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites by in situ synthesis of ZrO<sub>2</sub>+WO<sub>3</sub>: Processing, coefficient of thermal expansion, and theoretical model prediction, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2009) 1-2 93–97.
109. Yang, X.; Xu, J.; Li, H.; Cheng, X.; Yan, X.: In situ synthesis of ZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites with near-zero thermal expansion, *Journal of The American Ceramic Society*, 90 (2007) 6 1953–1955.
110. Niwa, E.; Wakamiko, S.; Ichikawa, T.; Wang, S.; Hashimoto, T.; Takahashi, K.; Morito, Y.: Preparation of dense ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/ZrO<sub>2</sub> cosintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112 (2004) 5 271–275.

111. de Buysser, K.; Lommens, P.; Meyer, C. de; Bruneel, E.; Hoste, S.; van Driessche, I.: ZrO<sub>2</sub>-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites with tailor-made thermal expansion, *Ceramics-Silikaty*, 48 (2004) 4 139–144.
112. Colombo, P.; Riedel, R.; Soraru, G. D.; Kleebe, H.-J.: Historical review of the development of polymer derived ceramics (PDCs). DEStech Publications Lancaster, PA, 2010,
113. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D.: Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics, *Journal of The American Ceramic Society* (2010) 7 1805–1837
114. Ainger, F. W.; Herbert, J. M.: The preparation of phosphorus nitrogen compounds as non-porous solids, "Special Ceramics" Ed. by Popper, Academic Press, New York (1960) 168.
115. Chantrell, P. G.; Popper, P.: Inorganic polymers and ceramics, "Special Ceramics" Ed. by Popper, Academic Press, New York (1965) 87–103.
116. Verbeek, W.: Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride. Deutschland,
117. Yajima, S.; Hayashi, J.; Imori, M.: Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength, *Chemical Letters*, 4 (1975) 9 931–934.
118. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, I.: Development of high tensile strength silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor, *Nature*, 273 (1978) 525–527.
119. Pouskouleli, G.: Metallorganic compounds as preceramic materials I. Non-oxide ceramics, *Ceramics International*, 15 (1989) 4 213–229.
120. Polymer derived ceramics, DEStech Publications, Lancaster, PA (2010) xiii, 476.
121. Bill, J.; Aldinger, F.: Precursor-derived covalent ceramics, *Advanced Materials Research*, 7 (1995) 9 775–787.
122. Greil, P.: Pyrolysis of active and passive filler-loaded preceramic polymers. Elsevier Academic Press Amsterdam, Boston, 2003,
123. Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Douglas, W. E.: Poly(carbosilane) precursors of silicon carbide: the effect of cross-linking on ceramic residue, *Chemistry of Materials*, 3 (1991) 487.
124. Shilling, C. L., JR.; Wesson, J. P.; Williams, T. C.: Polycarbosilane precursors for silicon carbide, *American Ceramic Society Bulletin*, 62 (1983) 912.
125. Corriu, R.; Jutzi, P.: Tailor-made silicon-oxygen compounds, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1996) ix, 332.
126. Noll, W.: Chemistry and technology of silicones, Elsevier Science, Oxford (1968) 1 online resource (716).
127. Seyferth, D.; Wiseman, G. H.; Prud'homme, C.: Silicon-nitrogen polymers and ceramics derived from reactions of dichlorsilane, H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, *Materials Research Bulletin*, 17 (1984) 263.
128. Popper, P.: New electrical ceramics and inorganic polymers, *British Ceramic Research Association*, 57 (1967) 1.

129. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Kloneczynski, A.: Silicon-based polymer-derived ceramics synthesis properties and applications - a review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114 (2006) 425–444.
130. Rochow, E. G.: Preparation of organosilicon halides. USA, US2380995 A.
131. Shina, K.; Kumada, M.: Thermal rearrangement of hexamethyldisilane to trimethyl(dimethylsilylmethyl)-silane, *Journal of Organic Chemistry*, 23 (1958) 139.
132. Mera, G.; Riedel, R.: Organosilicon-based polymers as precursors for ceramics. DEStech Publications Lancaster, PA, 2010,
133. Ionescu, E.; Gervais, C.; Babonneau, F.: Polymer-to-ceramic transformation. DEStech Publications Lancaster, PA, 2010,
134. Ionescu, E.; Riedel, R.: Polymer processing of ceramics. John Wiley & Sons Hoboken, N.J, 2012,
135. Greil, P.; Seibold, M.: Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 1053–1060.
136. Gadow, R.; Kienzle, A.: Entwicklung metallorganisch basierter Keramiken, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 29 (1998) 7 371–384.
137. Yajima, S.; Shishido, T.; Kayano, H.; Okamura, K.; Omori, M.; Hayashi, J.: SiC sintered bodies with three-dimensional polycarbosilane as binder, *Nature*, 264 (1976) 238–239.
138. Akkaş, H. D.; Öveçoğlu, M. L.; Tanoğlu, M.: Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 15 3441–3449.
139. Colombo, P.; Gambarayan-Roisman, T.; Scheffler, M.; Buhler, P.; Greil, P.: Conductive ceramic foams from preceramic polymers, *Ultrahigh-Temperature Ceramics*, 84 (2001) 10 2265–2268.
140. Torrey, J. D.; Bordia, R. K.: Filler systems (bulk components and nanocomposites). DEStech Publications Lancaster, PA, 2010,
141. Günthner, M.; Kraus, T.; Dierdorf, A.; Decker, D.; Krenkel, W.; Motz, G.: Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 10 2061–2068.
142. Günthner, M.; Schütz, A.; Glatzel, U.; Wang, K.; Bordia, R. K.; Greißl, O.; Krenkel, W.; Motz, G.: High performance environmental barrier coatings, Part I, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 15 3003–3010.
143. Scheffler, F. A.; Torrey, J. D.: Coatings. DEStech Publications Lancaster, PA, 2010,
144. Scheffler, M.; Rannabauer, S.; Fedorova, A.: Füllkörper für den Einsatz in Wärmeübertragern und Wärmeübertrager mit Füllkörpern. Deutschland, DE102012005659 B4.

145. Barroso, G. S.; Krenkel, W.; Motz, G.: Low thermal conductivity coating system for application up to 1000°C by simple PDC processing with active and passive fillers, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 12 3339–3348.
146. Colombo, P.: Engineering porosity in polymer-derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 7 1389–1395.
147. Kusakabe, K.; Li, Z. Y.; Maeda, H.; Morooka, S.: Preparation of supported composite membrane by pyrolysis of polycarbosilane for gas separation at high temperature, *Journal of Membrane Science*, 103 (1995) 1-2 175–180.
148. Iwamoto, Y.; Sato, K.; Kato, T.; Inada, T.; Kubo, Y.: A hydrogen-permselective amorphous silica membrane derived from polysilazane, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2-3 257–264.
149. Konegger, T.; Felzmann, R.; Achleitner, B.; Brouczek, D.: Mullite-based cellular ceramics obtained by a combination of direct foaming and reaction bonding, *Ceramics International*, 41 (2015) 7 8630–8636.
150. Naviroj, M.; Miller, S. M.; Colombo, P.; Faber, K. T.: Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting of preceramic polymers, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 8 2225–2232.
151. Zeschky, J.; Höfner, T.; Arnold, C.; Weißmann, R.; Bahloul-Hourlier, D.; Scheffler, M.; Greil, P.: Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity, *Acta Materialia*, 53 (2005) 4 927–937.
152. Zeschky, J.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J.; Jason Lo, S. H.; Kummer, B.: Preceramic polymer derived cellular ceramics, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 16 2361–2370.
153. Rocha, R. M.; Bressiani, J. C.; Bressiani, A.H.A.: Ceramic substrates of  $\beta$ -SiC/SiAlON composite from preceramic polymers and Al–Si fillers, *Ceramics International*, 40 (2014) 9 13929–13936.
154. Cromme, P.; Scheffler, M.; Greil, P.: Ceramic tapes from preceramic polymers, *Advanced Engineering Materials*, 4 (2002) 11 873–877.
155. Dietrich, N.: Herstellung und Charakterisierung von  $\beta$ -Eukryptit und modifizierten Eukryptit-Keramiken  $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$  (M = Cr, Mn, Fe) für die Verwendung als Hochleistungswerkstoffe, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (14.03.2008).
156. de Buysser, K.: Negative thermal expansion in substituted  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and its ceramic composites, Universität Gent, Gent (Oktober 2007).
157. Worthoff, R.: Technische Rheologie in Beispielen und Berechnungen, Wiley-VCH-Verl., Weinheim (2013) XII, 185 S.
158. Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf, Basel, New York (1986) 487.
159. Grathwohl, G.; Herrmann, M.; Klemm, H.; Kollenberg, W.; Kuntz, M.; Lehmann, S.; Lucke, R.; Moos, R.; Reetz, T.; Schilm, J.; Schnapp, J. D.; Woydt, M.: Eigenschaften und Prüfverfahren. Vulkan-Verl. Essen, 2. Aufl., 2009,
160. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, New York (2005) x, 456 S.

161. Budzikiewicz, H.; Schäfer, M.: Massenspektrometrie, Wiley-VCH-Verl., Weinheim (2012) XVI, 222 S.
162. Gross, J. H.: Massenspektrometrie, Springer Spektrum, Berlin [u.a.] (2013) XXII, 802 S.
163. Hunger, H.-J.: Werkstoffanalytische Verfahren, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart (1995) ca. 400 S.
164. Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart (1994) 426 S.
165. Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B.: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1994) x, 194 S.
166. Young, R. A.: The Rietveld method, 5 International Union of Crystallography; Oxford University Press, [Chester, England], Oxford, New York (1993) x, 298.
167. Cheary, R. W.; Coelho, A. A.; Cline, J. P.: Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 109 (2004) 1 1–25.
168. Dahme, U.: Chlorid in karbonatisierendem Beton, H. 12 Cuvillier, Göttingen (2006) X, 133 S.
169. Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Annalen der Physik, 25 (1908) 3 377–425.
170. Crolly, G.: Partikelgrößenbestimmung mit der statischen Lichtstreuung, Analytic News (2009) 1–4.
171. Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1997) Online-Ressource.
172. Gysau, D.: Füllstoffe, Vincentz Network, Hannover (2006) 214 S.
173. Buffiere, J.-Y.; Maire, E.; Cloetens, P.; Lormand, G.; Fougères, R.: Characterization of internal damage in a MMCp using X-ray synchrotron phase contrast microtomography, Acta Materialia, 47 (1999) 5 1613–1625
174. Krenkel, W.: Verbundwerkstoffe, Wiley-VCH, Weinheim (2009) 1 online resource (xvi, 725).
175. 843-1 Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit (August 2008).
176. Kotzott, D.: Synthese und Charakterisierung von neuen und bekannten Hartstoffen und die technische Relevanz von Härteangaben, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg in Breisgau (07.05.2009).
177. Klein, B.: FEM, Springer Vieweg, Wiesbaden (2015) XXIV, 391 S.
178. Fröhlich, P.: FEM-Anwendungspraxis, Vieweg, Wiesbaden (2005) XIII, 266 S.
179. Weber, U.: Modellierung von Verformung und Schädigung in Werkstoffgefügen mit unterschiedlich großen Teilchen und unter Wasserstoffeinfluss, Universität Stuttgart, Stuttgart (2006).
180. Steinke, P.: Finite-Elemente-Methode, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2015) 1 online resource (XVI, 485 S.).

181. Shokrieh, M.: Residual stresses in composite materials, 48 Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK (2014) 1 online resource (404).
182. Roos, E.; Maile, K.: Werkstoffkunde für Ingenieure, Springer, Heidelberg (2011) 1 online resource (xii, 435).
183. Macherauch, E.; Zoch, H.-W.: Praktikum in Werkstoffkunde, Springer Vieweg, Wiesbaden (2014) Online-Ressource (XXIV, 766 S. 516 Abb, online resource).
184. Kingery, W. D.: Note on thermal expansion and microstresses in two-phase compositions, *Journal of The American Ceramic Society*, 40 (1957) 10 351–352.
185. Parlevliet, P. P.; Bersee, H. E.N.; Beukers, A.: Residual stresses in thermoplastic composites — A study of the literature — Part I, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37 (2006) 11 1847–1857.
186. Selsing, J.: Internal stresses in ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, 44 (1961) 8 419.
187. Serbena, F. C.; Zanotto, E. D.: Internal residual stresses in glass-ceramics: A review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 6-7 975–984.
188. Park, C.-S.; Kim, M.-H., Lee, C.: A theoretical approach for the thermal expansion behavior of the particulate reinforced aluminum matrix composite. Part I: A thermal expansion model for composites with mono-dispersed spherical particles, 36 (2001) 3579–3586.
189. Lombardo, N.: Effect of an inhomogeneous interphase on the thermal expansion coefficient of a particulate composite, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 14 2118–2128.
190. Pezzotta, M.; Zhang, Z. L.; Jensen, M.; Grande, T.; Einarsrud, M.-A.: Cohesive zone modeling of grain boundary microcracking induced by thermal anisotropy in titanium diboride ceramics, *Computational Materials Science*, 43 (2008) 3 440–449.
191. Deepa, K. S.; Sebastian, M. T.; James, J.: Effect of interparticle distance and interfacial area on the properties of insulator-conductor composites, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 20 202904.
192. Walter, S.; Soraru, G. D.; Brequel, H.; Enzo, S.: Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived Si–O–C glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 13 2389–2400.
193. Yilmaz, S.; Dunand, D.C: Finite-element analysis of thermal expansion and thermal mismatch stresses in a Cu–60 vol.-% ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composite, *Composites Science and Technology*, 64 (2004) 12 1895–1898.
194. Rouxel, T.; Massouras, G.; Soraru, G. D.: High temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: elasticity and viscosity, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14 (1999) 87–94.
195. Moysan, C.; Riedel, R.; Harshe, R.; Rouxel, T.; Augereau, F.: Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1 397–403.

196. Kennedy, C. A.; White, M. A.: Unusual thermal conductivity of the negative thermal expansion material,  $ZrW_2O_8$ , *Solid State Communications*, 134 (2005) 4 271–276.
197. Gurlo, A.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Clarke, D. R.: The thermal conductivity of polymer-derived amorphous si–o–c compounds and nano-composites, *Journal of The American Ceramic Society*, 99 (2016) 1 281–285.
198. Simulia: Abaqus/CAE User's Manual
199. Affolter, S.; Ritter, A.; Schmid, M.: Polymerwerkstoffe mit Brandschutzausrüstung – Verhalten in der Thermoanalyse, *Internationale Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe KGK*, 64 (2011) 3 1–13.
200. ICSD Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe.
201. PDF-2 Powder Diffraction File Database, International Centre for Diffraction Data.
202. Gillery, F. H.; Bush, E. A.: Thermal contraction of  $\beta$ -eucryptite ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) by X-Ray and dilatometer methods, *Journal of The American Ceramic Society*, 42 (1959) 4 175–177.
203. Glemser, O.; Naumann, C.: Kristallisierte Wolframblauverbindungen; Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen  $H_xWO_3$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 26 (1951) 5 288–302.
204. Crystallography Open Database: 1000396,
205. Jorgensen, J. D.; Hu, Z.; Teslic, S.; Argyriou, D. N.; Short, S.: Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in  $ZrW_2O_8$ , *Physical Review B*, 59 (1999) 1 215–225.
206. Scheffler, M.; Gambaryan-Roisman, T.; Takahashi, T.; Kaschta, J.; Muenstedt, H.; Buhler, P.; Greil, P.: On the pyrolytic decomposition of organo polysiloxane, *Ceramic Transactions*, 115 (2000) 239–250.
207. Harshe, R.; Balan, C.; Riedel, R.: Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 12 3471–3482.
208. Erny, T.: Herstellung, Aufbau und Eigenschaften polymer abgeleiteter Verbundkeramik des Ausgangssystems  $MeSi_2/Polysiloxan$ , Nr. 461 VDI Verlag, Düsseldorf (1996) vii, 185.
209. Renlund, G. M.; Prochazka, S.; Doremus, R. H.: Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry, *Journal of Material Research*, 6 (1991) 12 2716–2722.
210. Greil, P.: Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 13 1905–1914.
211. Soraru, G. D.; Campostrini, R.; Maurina, S.; Babonneau, F.: Gel precursor to silicon oxycarbide glasses with ultrahigh ceramic yield, *Journal of The American Ceramic Society*, 80 (1997) 4 999–1004.

212. Kleebe, H.-J.; Turquat, C.; Soraru, G. D.: Phase separation in an SiCO glass studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *Journal of The American Ceramic Society*, 84 (2001) 5 1073–1080.
213. Erny, T.; Seibold, M.; Jarchow, O.; Greil, P.: Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis, *Journal of The American Ceramic Society*, 76 (1993) 1 207–213.
214. Harsche, R. R.: *Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)OC Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt (19.09.2004).
215. *Thermal Conductivity Data*, Cahill, D. G.
216. Scheffler, M.; Wei, Q.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Greil, P.: Si-C-O ceramics from preceramic polymers: Reaction mechanism between the Si-filler and the polymer derived matrix during pyrolytic conversation, *Key Engineering Materials* (2002) 206-213 289–292.
217. *Technische Keramik*, Vulkan-Verl., Essen (2009) XXII, 634 S.
218. Hashimoto, T.; Kuwahara, J.; Yoshida, T.; Nashimoto, M.; Takahashi, Y.; Takahashi, K.; Morito, Y.: Thermal conductivity of negative-thermal-expansion oxide,  $Zr_{1-x}Y_xW_2O_8$  ( $x=0.00, 0.01$ )—temperature dependence and effect of structural phase transition, *Solid State Communications*, 131 (2004) 3-4 217–221.
219. Roosen, A.: *Tape Casting*. Wiley-VCH Weinheim, 2008,24.
220. Ma, J.; Shi, L.; Shi, Y.; Luo, S.; Xu, J.: Pyrolysis of polymethylsilsesquioxane, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2002) 1077–1086.
221. Vivier, F.; Santamaria, D.; Pellerej, D.; Buonficio, P.; Sangermano, M.: *A kinetic analysis of a thermal curing reaction of a silicon resin in solid state*. John Wiley & Sons, Inc Hoboken, NJ, USA, 2014,
222. Roos, C. H.-G.: *Untersuchungen zum Thermoschockverhalten von Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken*, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg (13.12.2002).
223. Riello, P.; Canton, N.; Comelato, N.; Polizzi, S.; Verita, M.; Fagherazzi, G.; Hofmeister, H.; Hopfe, S.: Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  system of interest for their transparency properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288 (2001) 127–139.
224. Greil, P.: Pyrolysis of active and passive filler-loaded preceramic polymers, 2 1 online resource (xiv, 495).
225. *Handbook of advanced ceramics*, 2 Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston (2003) 1 online resource (xiv, 495).
226. Chawla, N.; Andres, C.; Jones, J. W.; Allison, J. E.: Effect of SiC volume fraction and particle size on the fatigue resistance of a 2080 Al/SiC composite, *Metallurgical and materials transactions A*, 29A (1998) 2843.

## A. Anhang

### A.I. Zusammensetzungen der $\beta$ -Eukryptit und $ZrW_2O_8$ beladenen Verbundwerkstoffe

Tabelle A.1 Zusammensetzung der  $\beta$ -Eukryptit beladenen Verbundwerkstoffe vor dem Warmpressen

	Volumenanteile, Vol.-%		Massenanteile, Ma.-%	
	$\beta$ -Eukryptit	Silres MK	$\beta$ -Eukryptit	Silres MK
LAS40	40	60	60,1	39,9
LAS50	50	50	69,3	30,7
LAS60	60	40	73,2	22,8

Tabelle A.2 Zusammensetzung der  $ZrW_2O_8$  beladenen Verbundwerkstoffe vor dem Warmpressen

	Volumenanteile, Vol.-%		Massenanteile, Ma.-%	
	$ZrW_2O_8$	Silres MK	$ZrW_2O_8$	Silres MK
ZWO40	40	60	74,7	25,3
ZWO50	50	50	81,6	18,4
ZWO60	60	40	86,8	13,2

## A.II. Ergebnisse röntgendiffraktometrischer Untersuchungen

### A.II.a. Pulverröntgendiffraktogramme der $\beta$ -Eukryptit Pulver

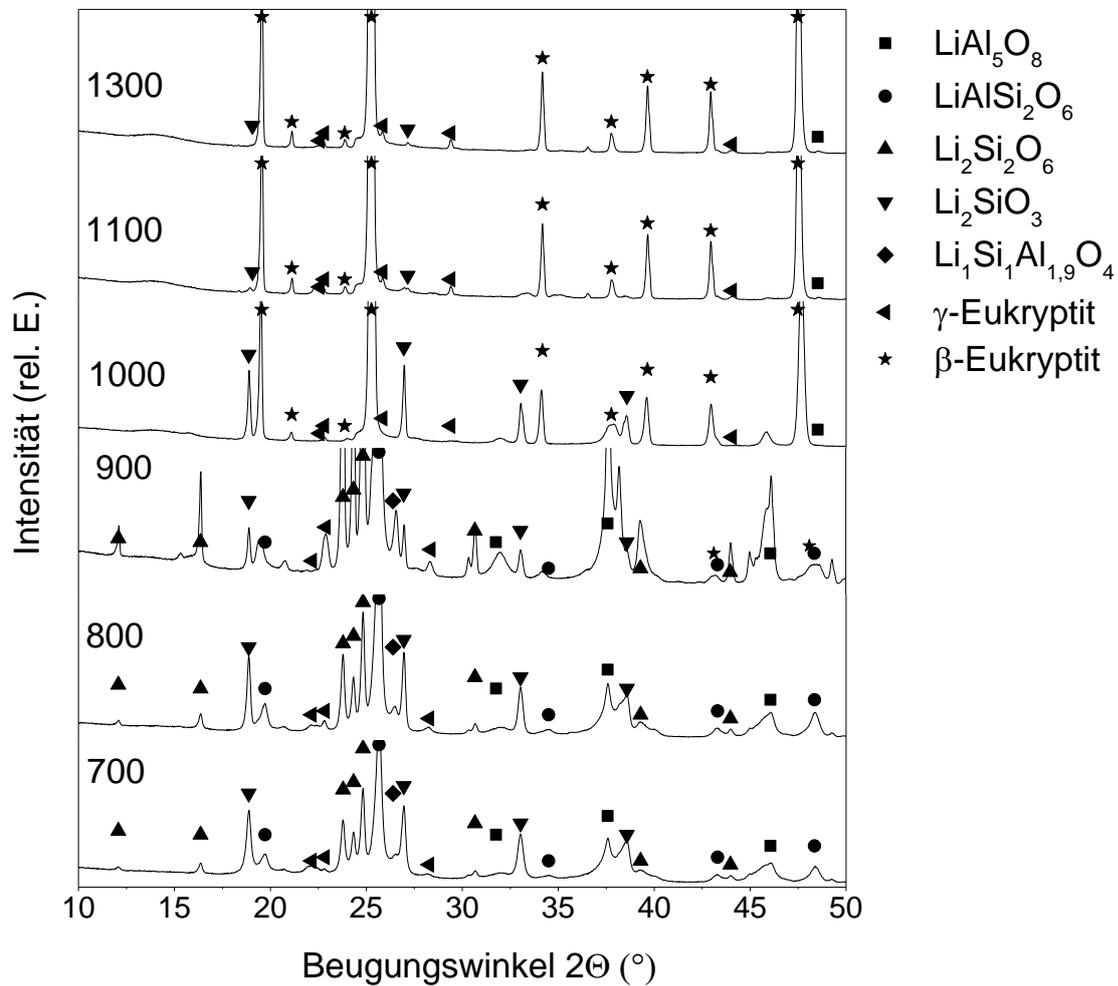


Abbildung A.1 XRD-Aufnahmen der FKS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen

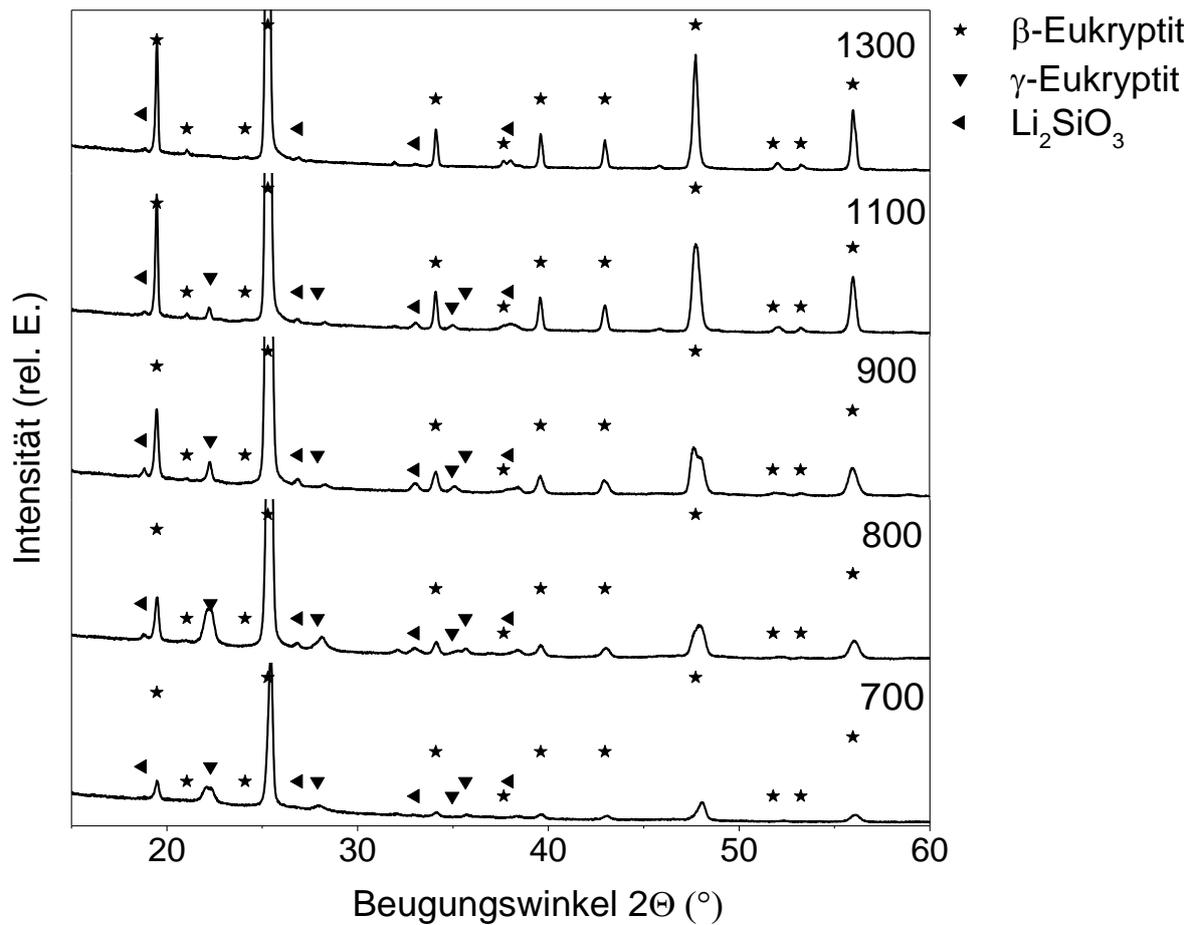
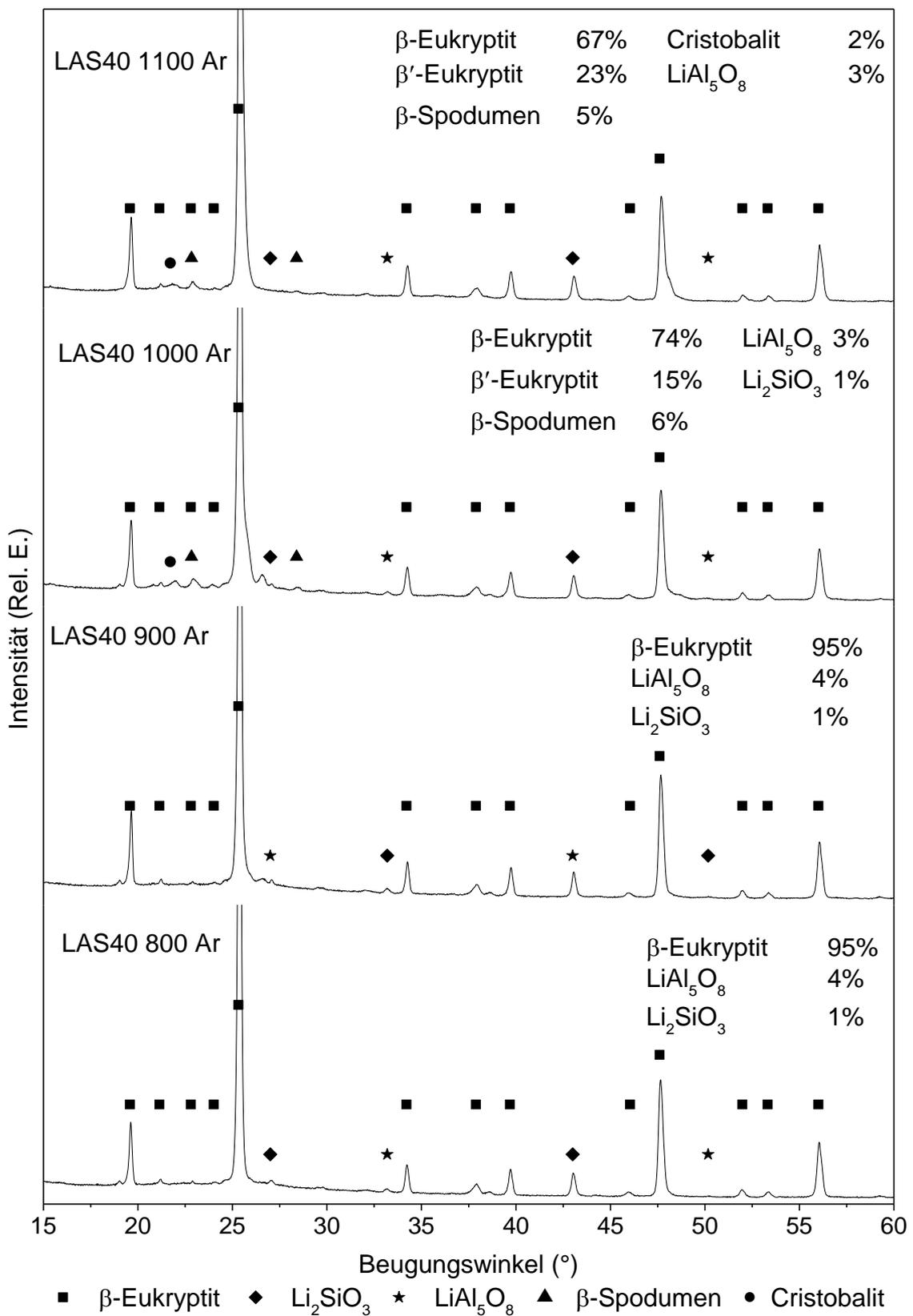


Abbildung A.2 XRD-Aufnahmen der SGS-Pulver nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen

## A.II.b. Pulverröntgendiffraktogramme der NTE-Verbundwerkstoffe

Abbildung A.3 XRD-Aufnahme der Proben mit 40 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (Ar)

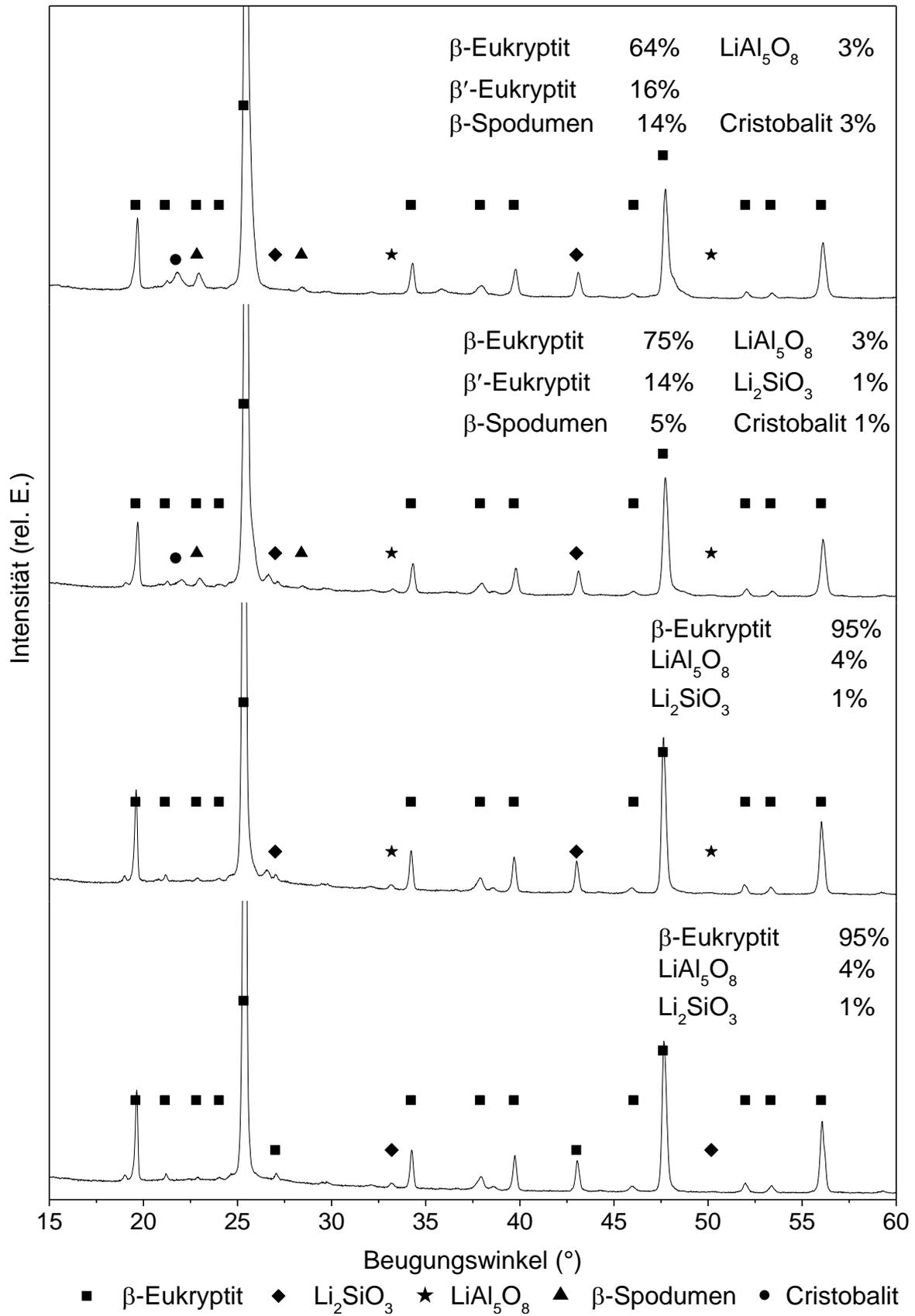
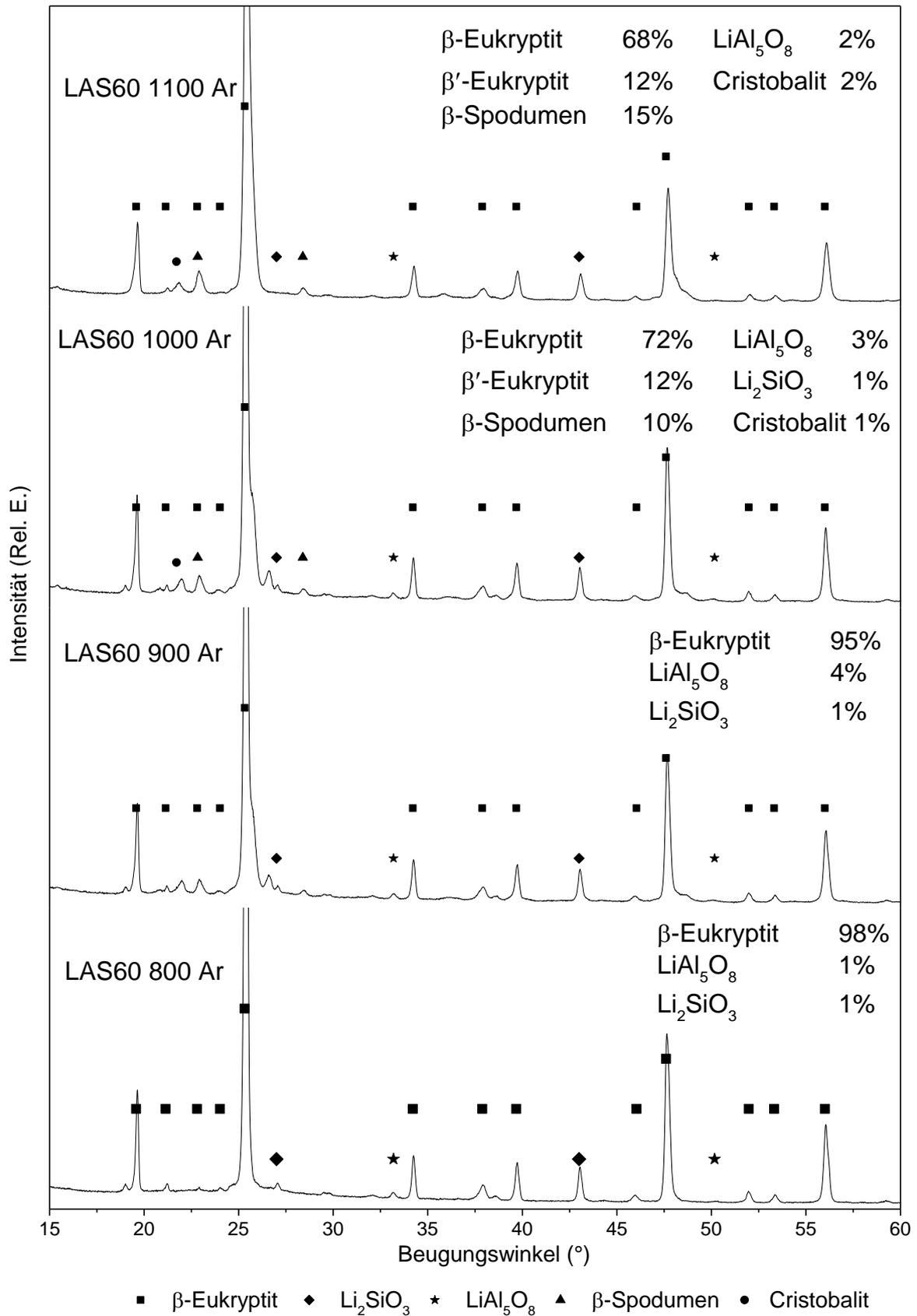
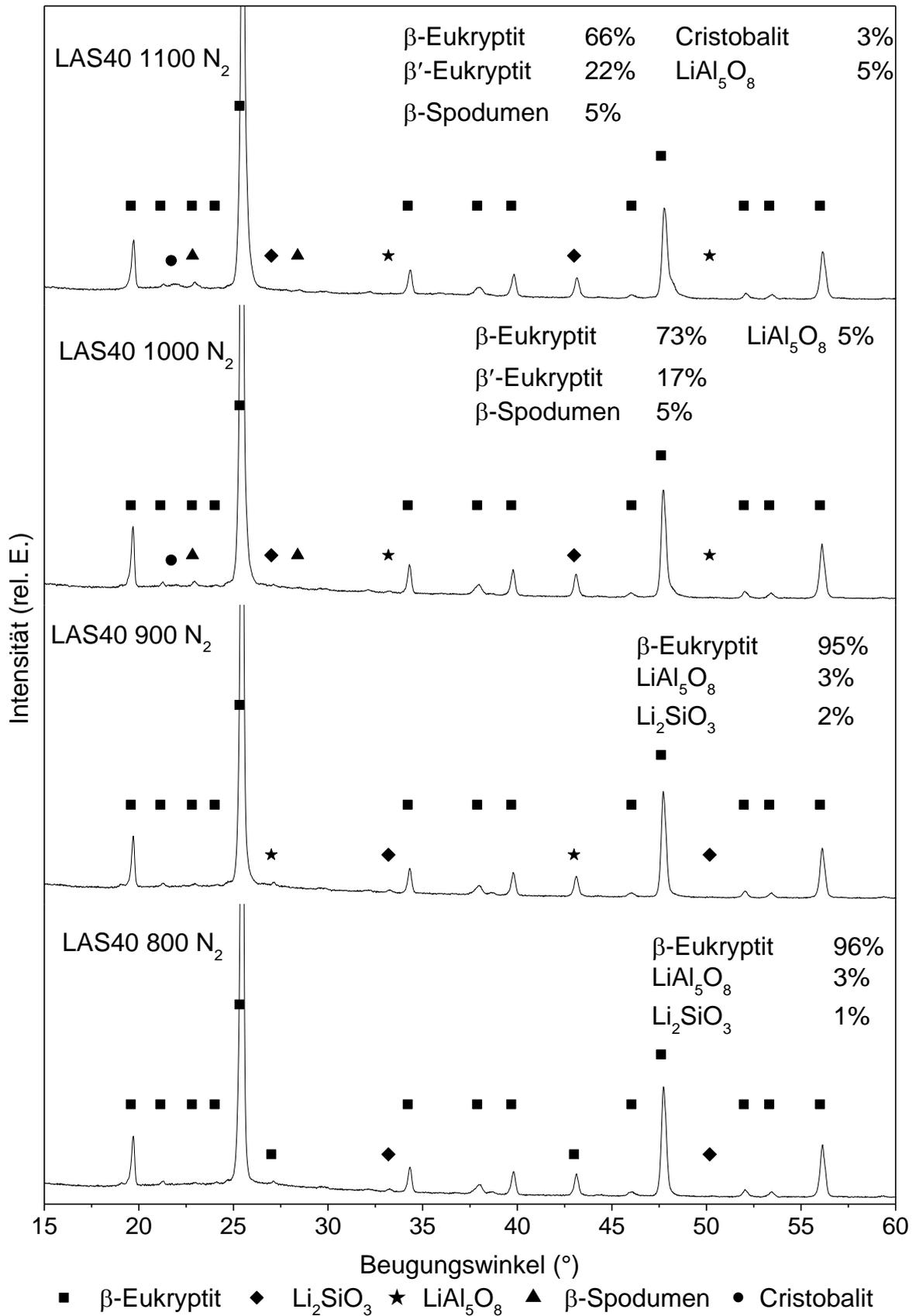
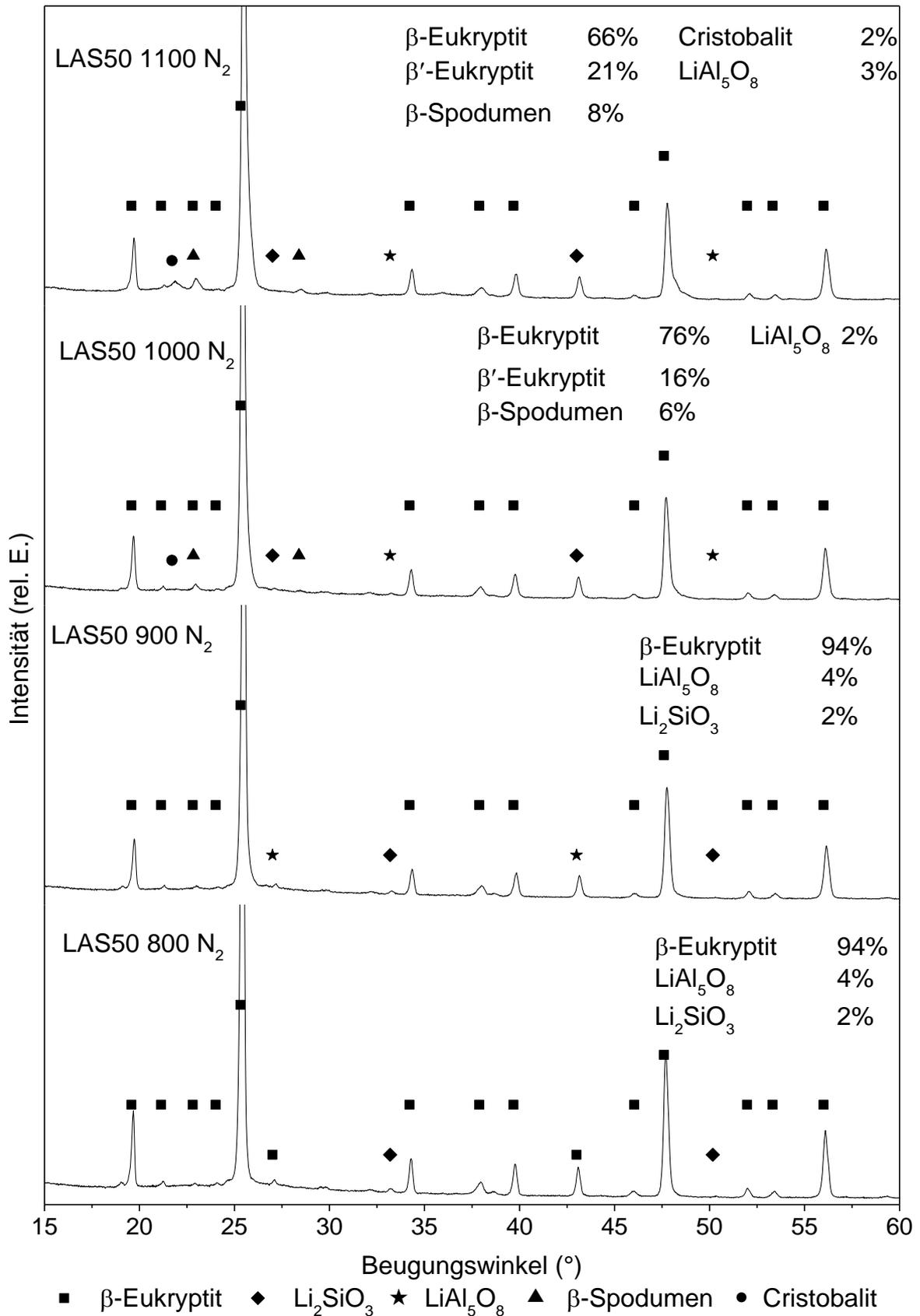


Abbildung A.4 XRD-Aufnahme der Proben mit 50 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (Ar)

Abbildung A.5 XRD-Aufnahme der Probe mit 60 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (Ar)

Abbildung A.6 XRD-Aufnahme der Probe mit 40 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (N<sub>2</sub>)

Abbildung A.7 XRD-Aufnahme der Proben mit 50 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (N<sub>2</sub>)

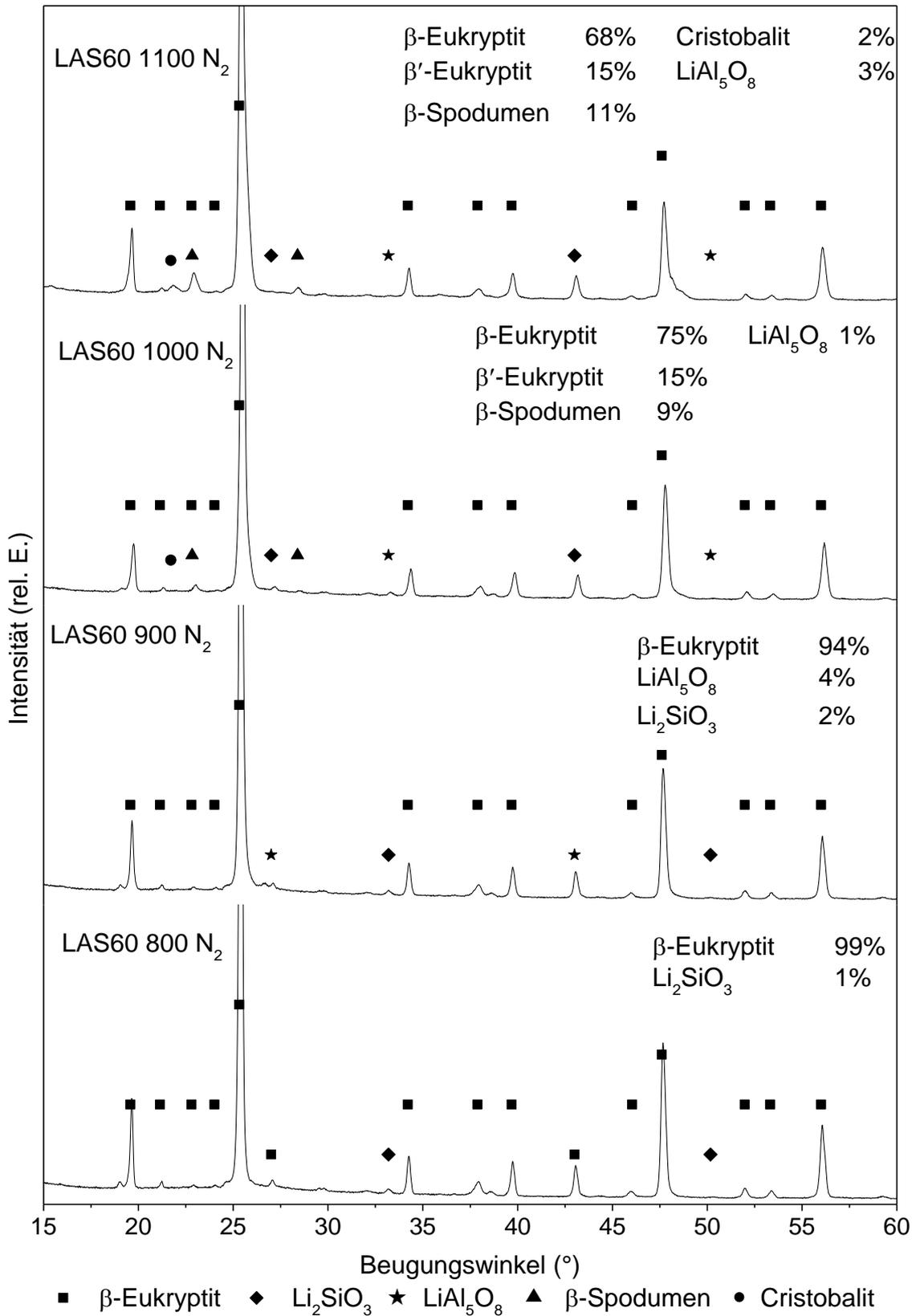


Abbildung A.8 XRD-Aufnahme der Probe mit 60 Vol.-%  $\beta$ -Eukryptit (N<sub>2</sub>)

### A.II.c. Gitterparameter der $\beta$ - und $\beta'$ -Eukryptit-Phase (als Füllstoff in PDC-Verbundwerkstoffen)

Tabelle A.3 Gitterparameter der  $\beta$ -Eukryptit-Phase eingebettet in eine Si-O-C PDC-Matrix als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (LAS-Verbundwerkstoffe)

<b>Argon</b>				
<b>LAS40</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2551	11,1523	0,942	1066,88
900	5,2552	11,1539	0,942	1067,08
1000	5,2561	11,1509	0,943	1066,88
1100	5,2555	11,1462	0,943	1066,48
<b>LAS50</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2547	11,1534	0,942	1066,82
900	5,2549	11,1533	0,942	1066,91
1000	5,2570	11,1522	0,943	1067,64
1100	5,2561	11,1507	0,943	1067,16
<b>LAS60</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2560	11,1543	0,942	1067,45
900	5,2564	11,1490	0,943	1067,10
1000	5,2561	11,1469	0,943	1066,76
1100	5,2561	11,1437	0,943	1066,44
<b>Stickstoff</b>				
<b>LAS40</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2554	11,1533	0,942	1067,09
900	5,2560	11,1562	0,942	1067,64
1000	5,2587	11,1243	0,945	1065,69
1100	5,2536	11,1394	0,943	1065,02
<b>LAS50</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2547	11,1534	0,942	1066,82
900	5,2549	11,1533	0,942	1066,91
1000	5,2592	11,1214	0,946	1065,56
1100	5,2540	11,1350	0,944	1064,80
<b>LAS60</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2554	11,1543	0,942	1067,20
900	5,2574	11,1570	0,942	1064,36
1000	5,2527	11,1363	0,943	1064,36
1100	5,2548	11,1354	0,944	1065,13

Tabelle A.4 Gitterparameter der  $\beta'$ -Fraktion (LAS-Verbundwerkstoffe)

<b>Argon</b>				
<b>LAS40</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2641	10,9960	0,958	1055,56
1100	5,2584	10,9832	0,958	1052,04
<b>LAS50</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2321	10,8800	0,962	1031,72
1100	5,2600	10,9898	0,957	1053,28
<b>LAS60</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2447	10,9476	0,958	1043,16
1100	5,2592	10,9588	0,960	1050,00
<b>Stickstoff</b>				
<b>LAS40</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2638	11,0162	0,956	1057,33
1100	5,2546	10,9848	0,957	1050,67
<b>LAS50</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2571	11,0101	0,955	1054,10
1100	5,2549	10,9727	0,958	1049,61
<b>LAS60</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2581	10,9629	0,959	1049,97
1100	5,2541	10,9639	0,958	1048,48

### A.II.d. Gitterparameter der $\beta$ - und $\beta'$ -Eukryptit-Phase (als Füllstoff in PDC-Dickschichten)

Tabelle A.5 Gitterparameter beider Fraktionen des  $\beta$ -Eukryptits als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (Dickschichten)

<b><math>\beta</math>-Eukryptit</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
700	5,25233	11,17521	0,939997	1067,95
900	5,25704	11,15748	0,942335	1068,151
1100	5,25214	11,18888	0,938814	1069,179
1300	5,25523	11,13668	0,94377	1065,444
<b><math>\beta'</math>-Fraktion</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1100	5,25712	11,1195	0,945568	1061,44
1300	5,25647	10,9712	0,958231	1050,108

Tabelle A.6 Gitterparameter des  $\beta$ -Eukryptits als Funktion ihrer Pyrolysetemperatur (Euk/SiC-Dickschichten)

<b>Euk</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2525	11,1609	0,941	1066,63
900	5,2534	11,1573	0,941	1066,67
1000	5,2546	11,1554	0,942	1066,98
1100	5,2560	11,1424	0,943	1066,31
<b>Euk : SiC 2:1</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2513	11,1556	0,942	1065,65
900	5,2532	11,1442	0,943	1065,33
1000	5,2531	11,1445	0,943	1065,31
1100	5,2558	11,1276	0,945	1064,82
<b>Euk : SiC 1:1</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2523	11,1354	0,943	1064,13
900	5,2537	11,1297	0,944	1064,17
1000	5,2562	11,1219	0,946	1064,41
1100	5,2578	11,1095	0,947	1063,88
<b>Euk : SiC 1:2</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
800	5,2523	11,1274	0,944	1063,35
900	5,2517	11,1307	0,944	1063,49
1000	5,2537	11,1217	0,945	1063,38
1100	5,2551	11,1047	0,946	1062,32

Tabelle A.7 Gitterparameter der  $\beta'$ -Fraktion (Euk/SiC-Dickschichten)

<b>Argon</b>				
<b>Euk</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2601	11,0403	0,953	1058,19
1100	5,2490	11,0099	0,954	1050,83
<b>Euk : SiC 2:1</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2629	11,0251	0,955	1057,84
1100	5,2528	11,0196	0,953	1057,28
<b>Euk : SiC 1:1</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2523	11,0156	0,954	1052,68
1100	5,2519	11,0186	0,953	1052,83
<b>Euk : SiC 1:2</b>				
<b>T, °C</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>2a/c</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
1000	5,2607	10,9041	0,965	1045,37
1100	5,2651	10,8428	0,971	1041,24

### A.III. Messprotokolle der Massenspektrometrie

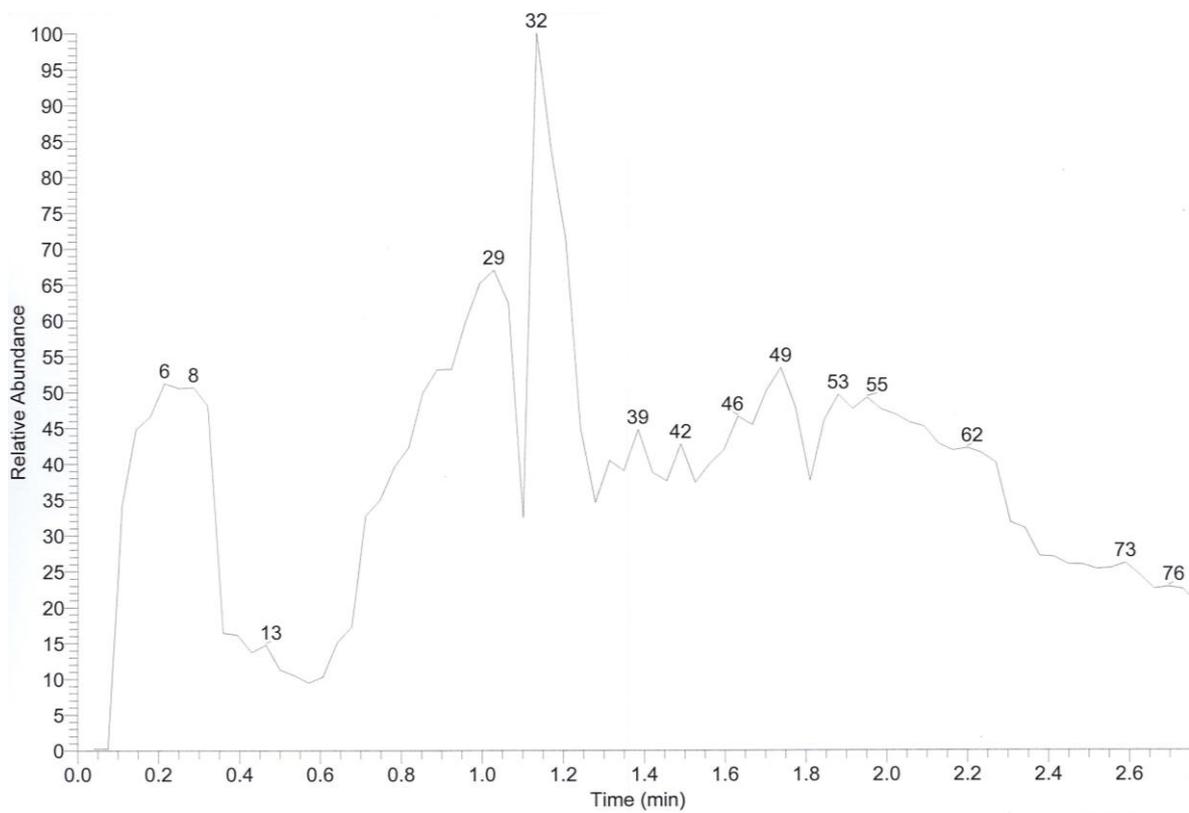


Abbildung A.9 Verdampfungsprofil des unvernetzten MK-Polymers ( $m/z$ -Bereich 20-800)

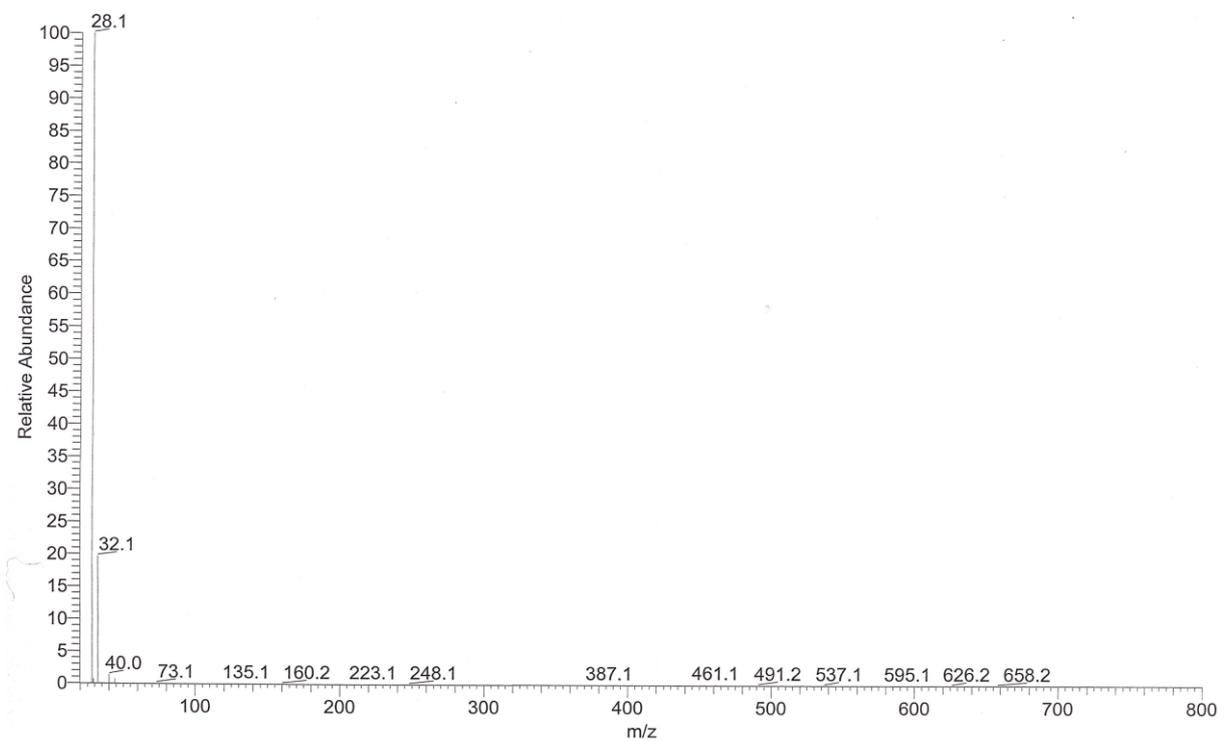


Abbildung A.10 MS-Spektrum des unvernetzten MK-Polymers (80 °C,  $m/z$ : 20-800)

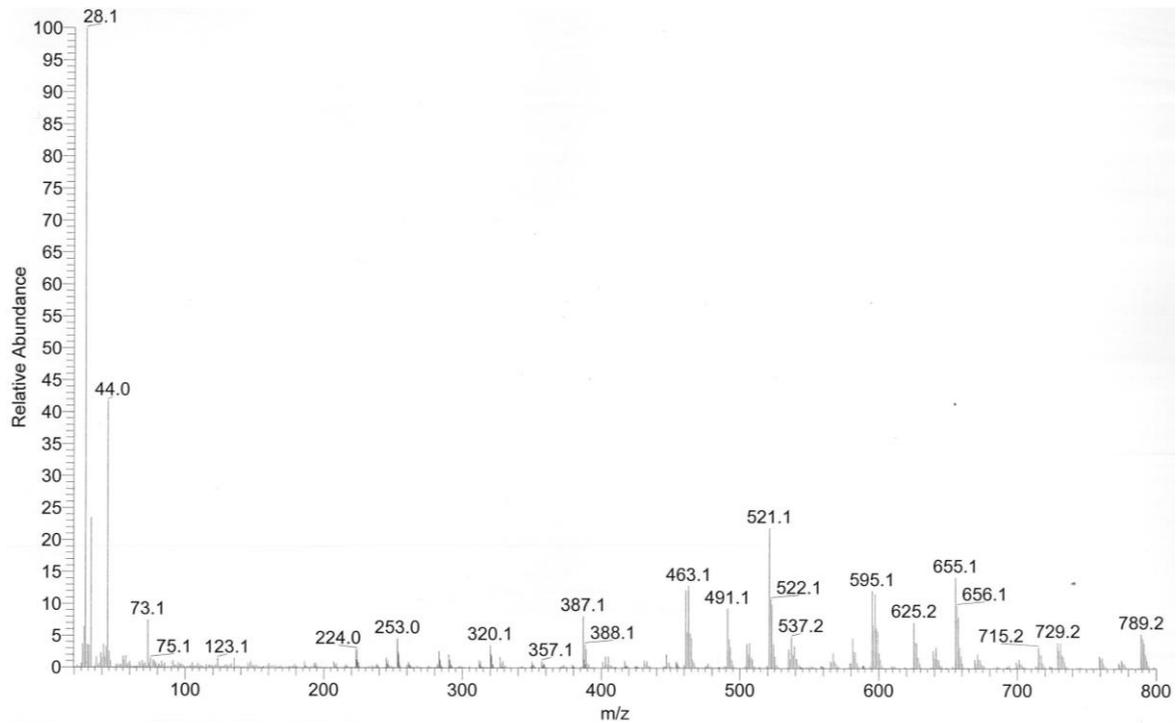


Abbildung A.11 MS-Spektrum des unvernetzten MK-Polymers (200 °C, m/z: 20-800)

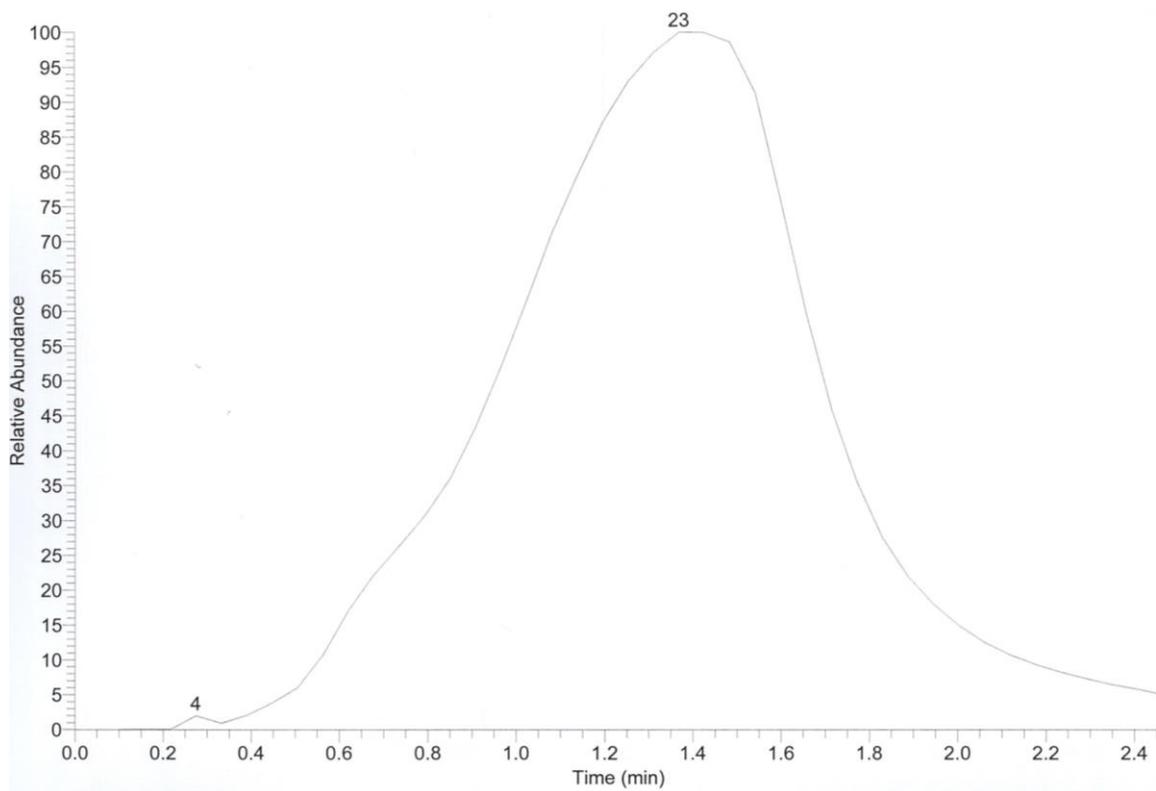


Abbildung A.12 Verdampfungsprofil des vernetzten MK-Polymers (m/z: 50-800)

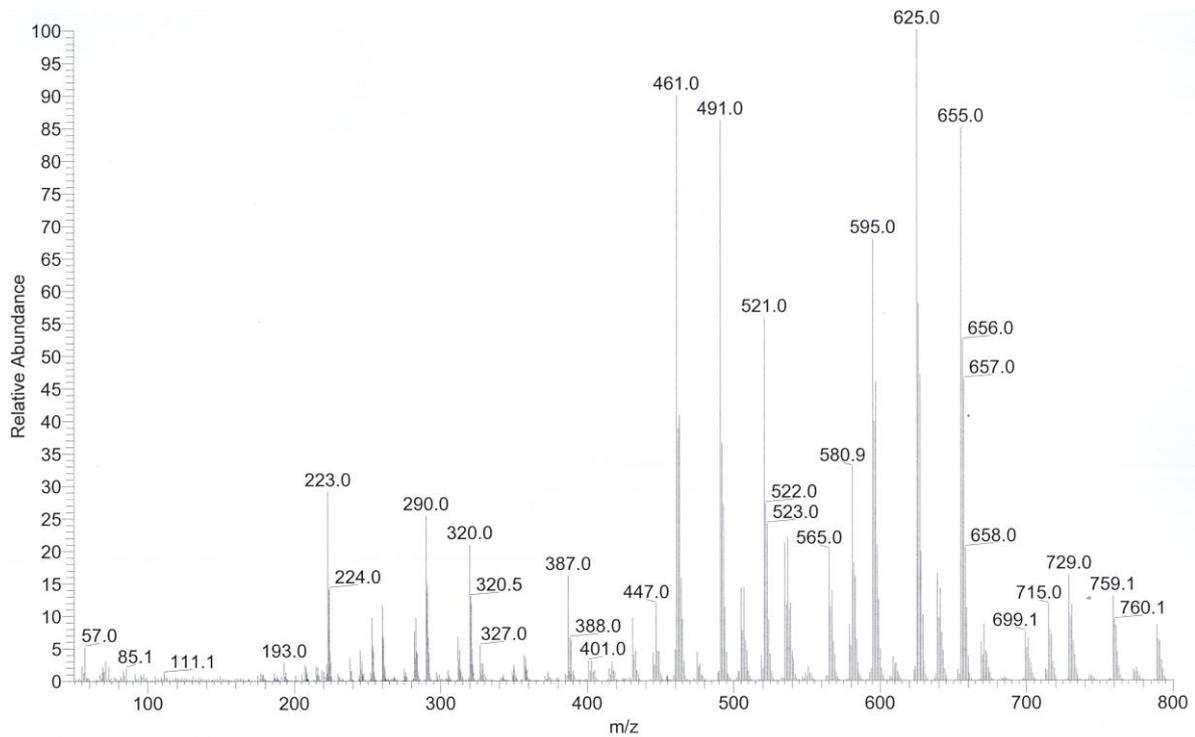


Abbildung A.13 MS-Spektrum des vernetzten MK-Polymeren (80 °C, m/z: 50-800)

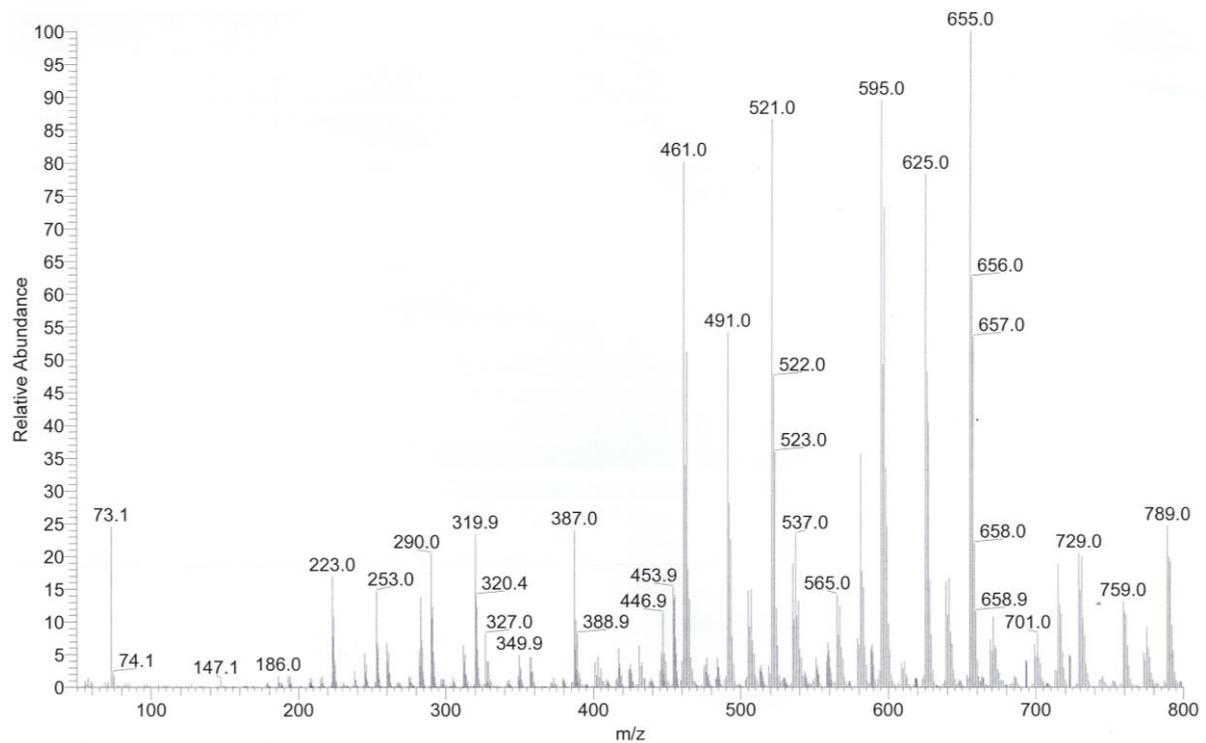


Abbildung A.14 MS-Spektrum des vernetzten MK-Polymeren (200 °C, m/z: 50-800)

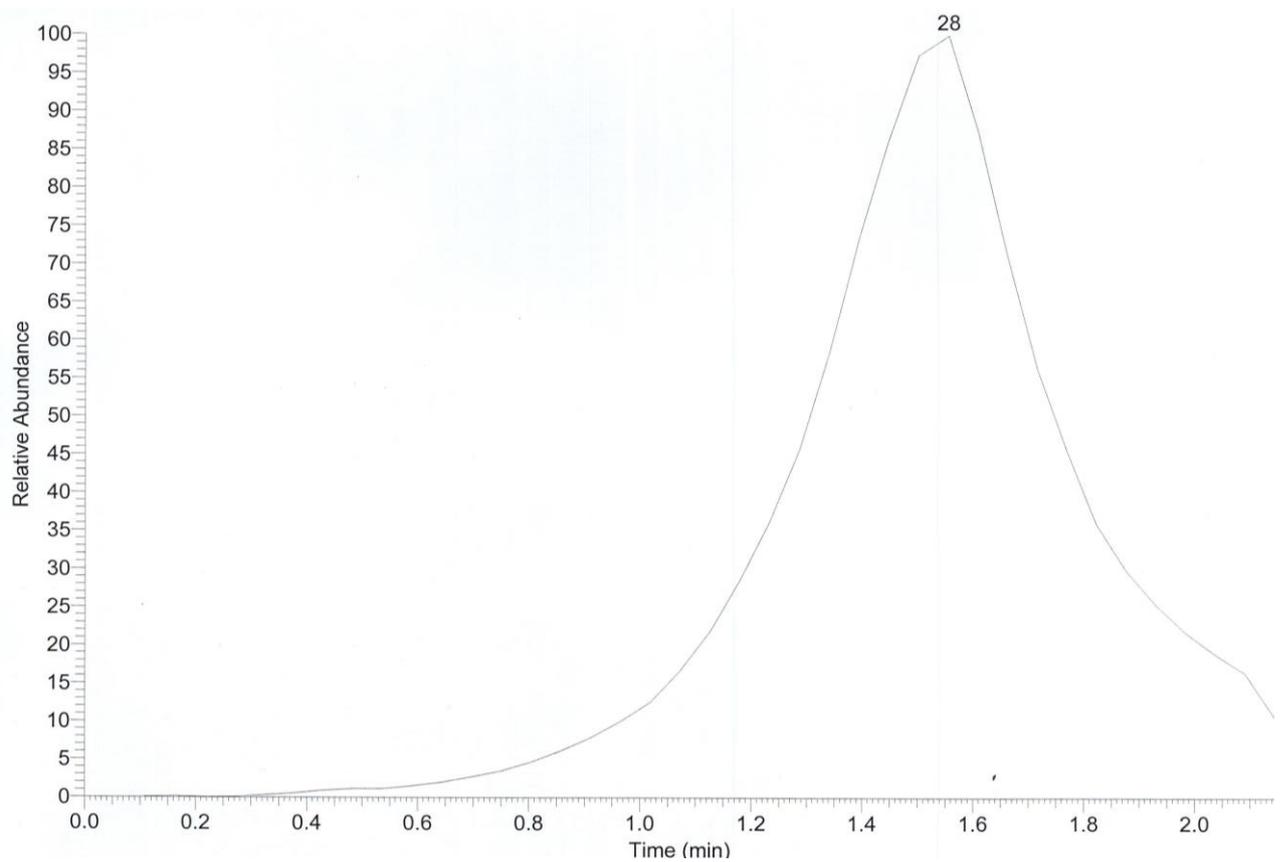


Abbildung A.15 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS40-Probe (m/z: 50-800)

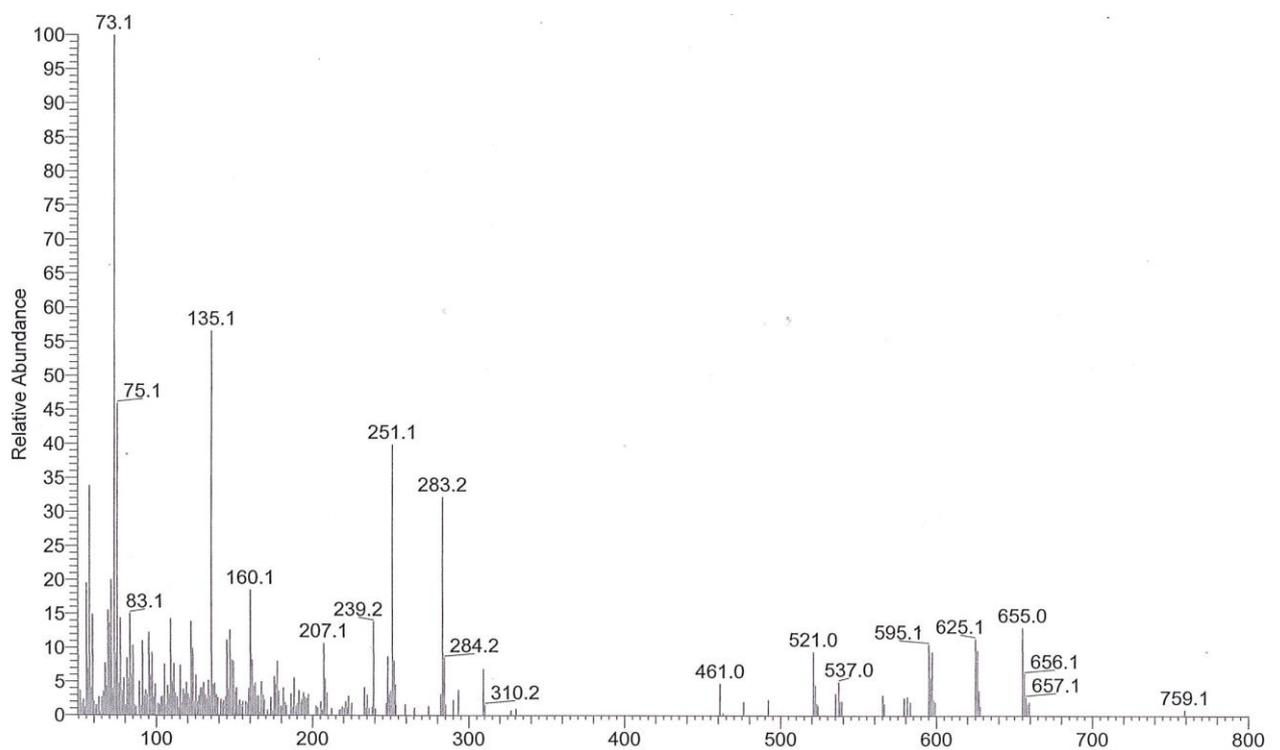


Abbildung A.16 MS-Spektrum der vernetzten LAS40-Probe (80 °C, m/z: 50-800)

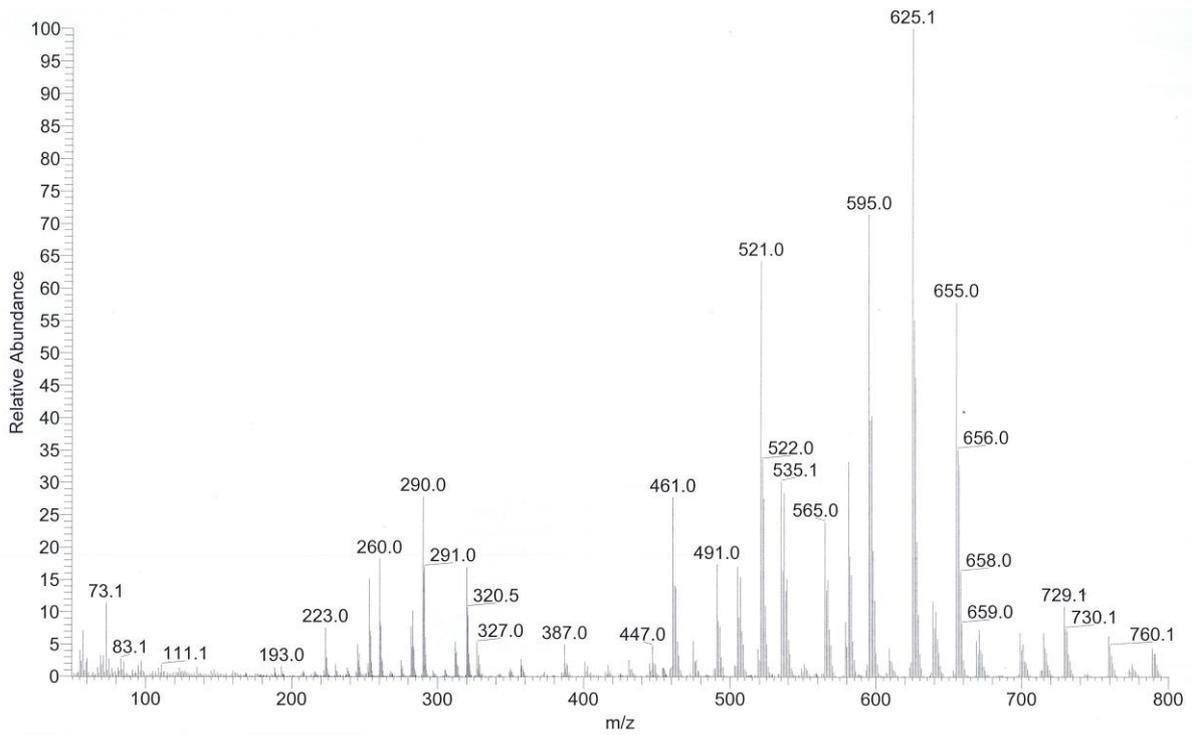


Abbildung A.17 MS-Spektrum der vernetzten LAS40-Probe (200 °C, m/z: 50-800)

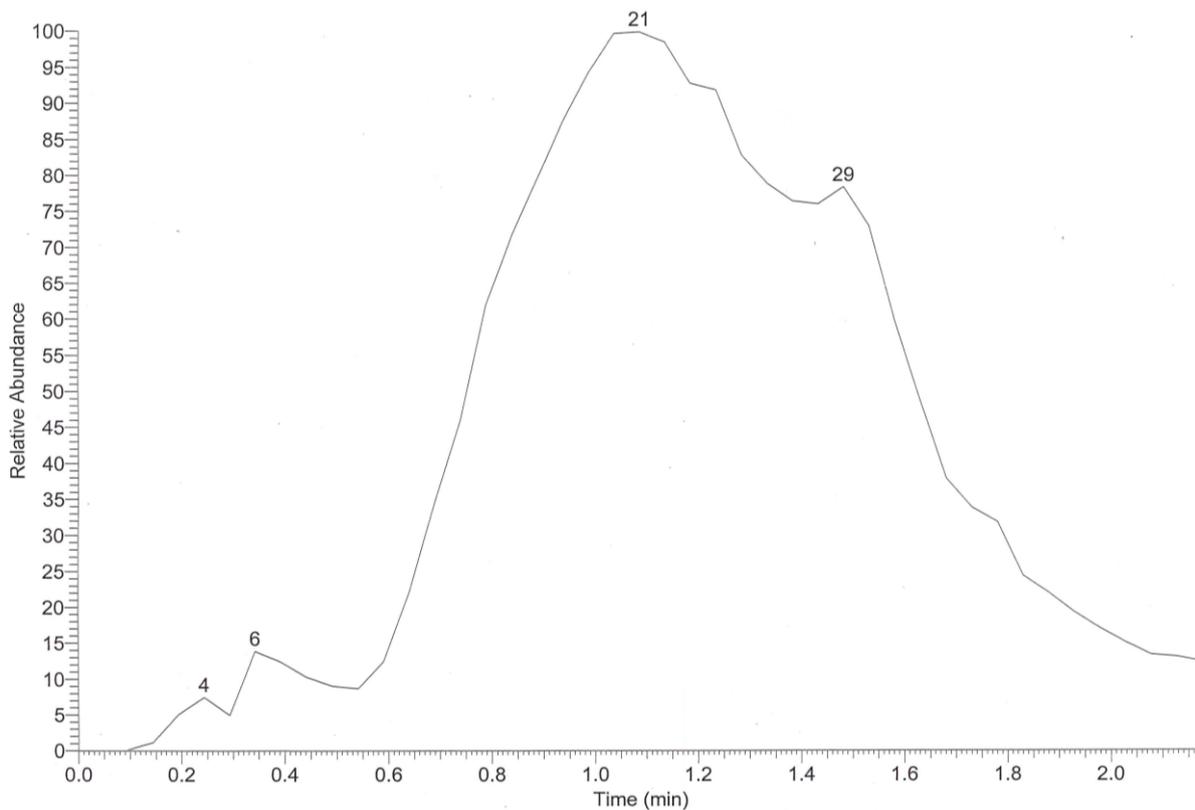


Abbildung A.18 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS50-Probe (m/z: 50-800)

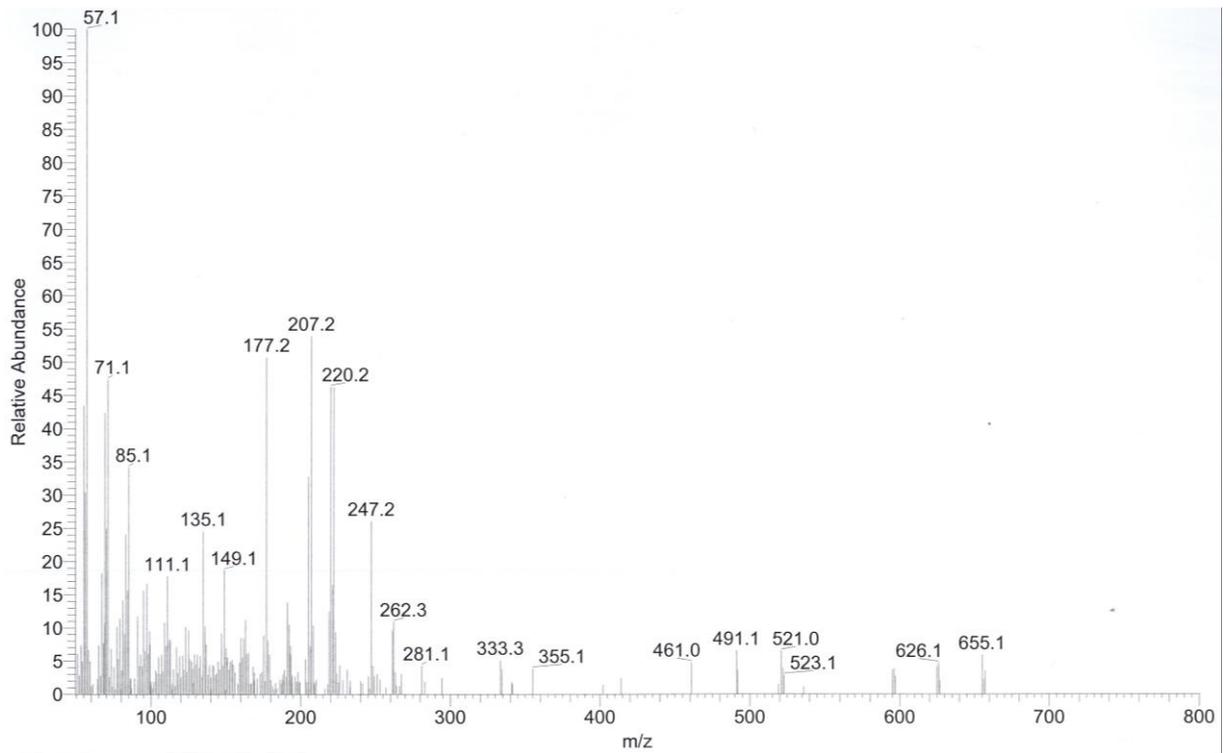


Abbildung A.19 MS-Spektrum der vernetzten LAS50-Probe (80 °C, m/z: 50-800)

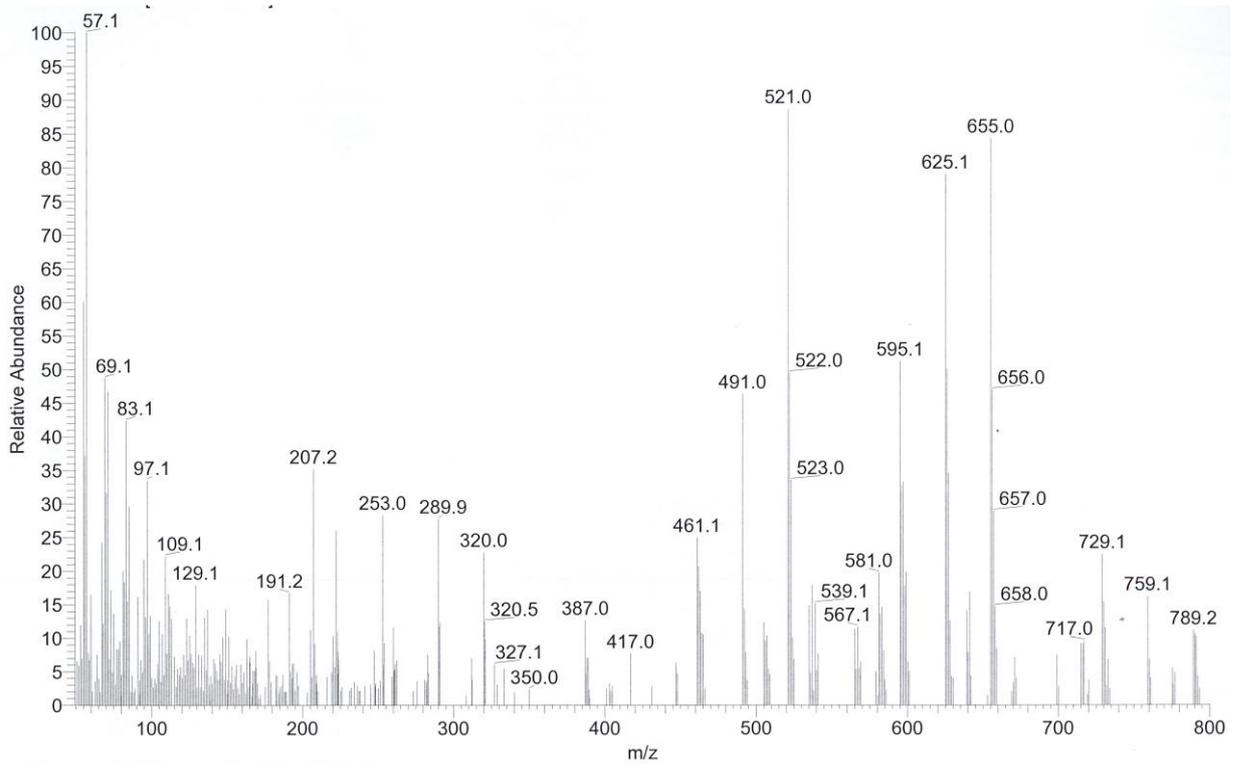


Abbildung A.20 MS-Spektrum der vernetzten LAS50-Probe (200 °C, m/z: 50-800)

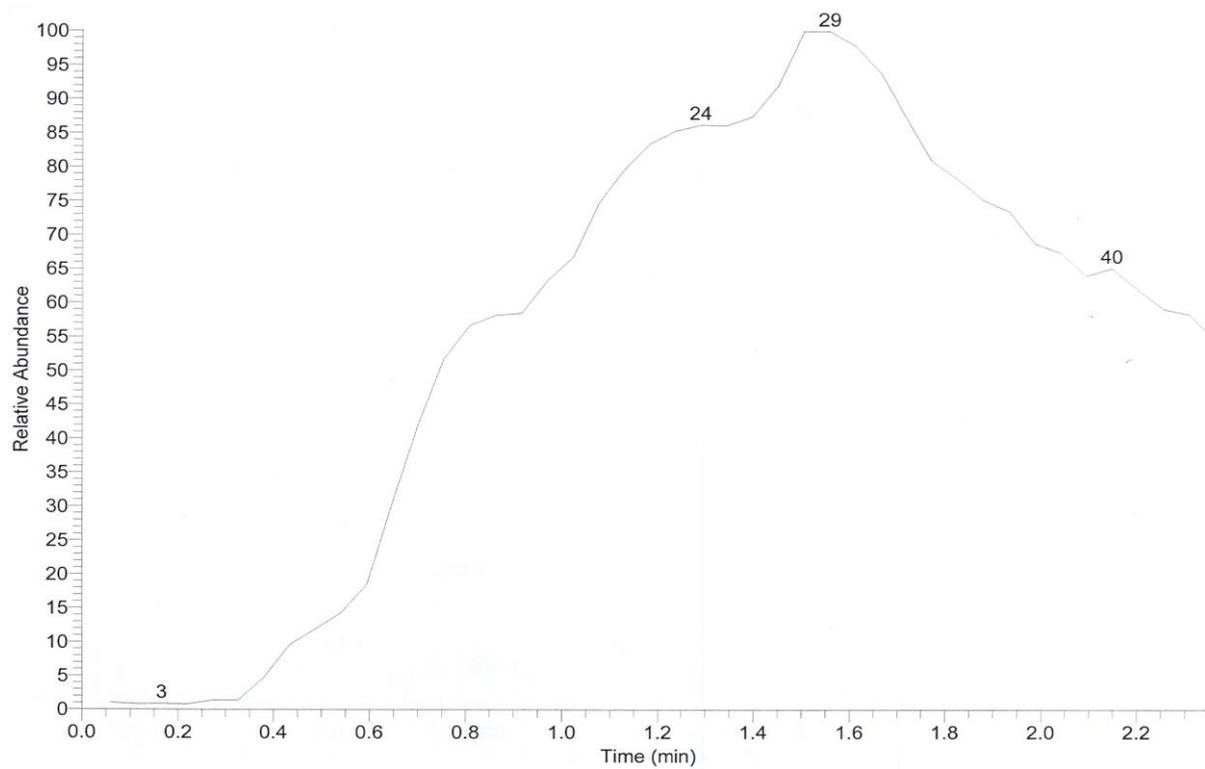


Abbildung A.21 Verdampfungsprofil der vernetzten LAS50-Probe (m/z: 50-800)

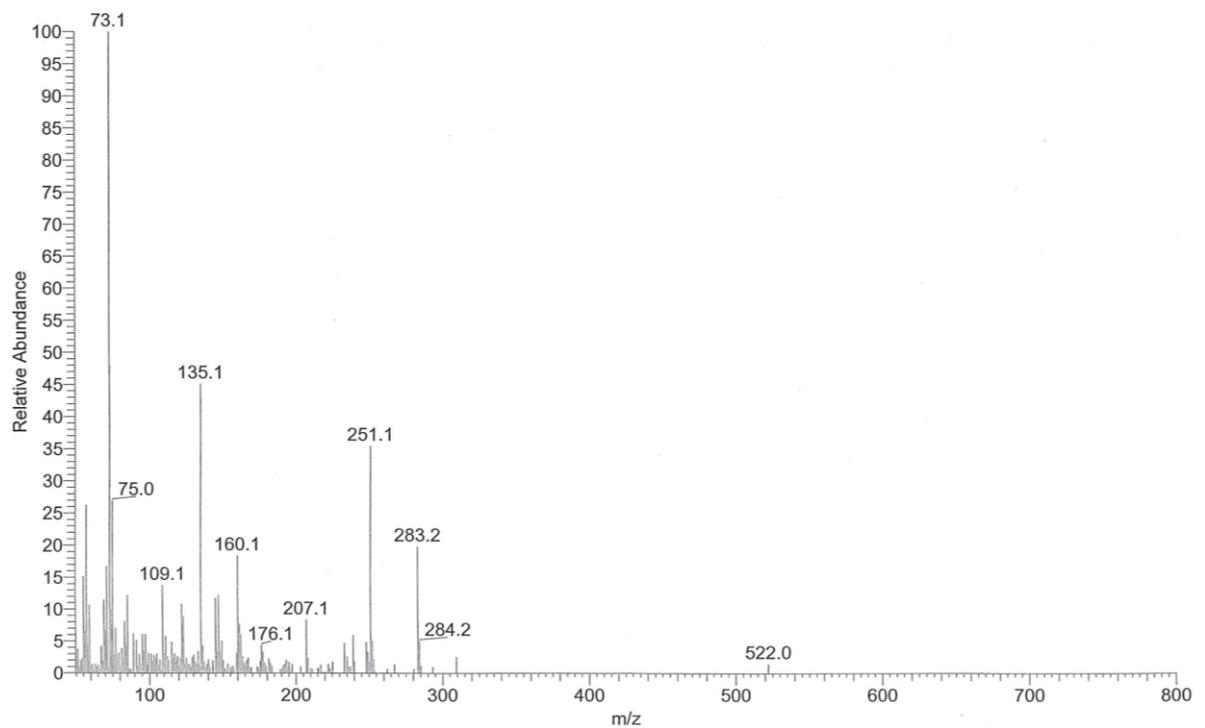


Abbildung A.22 MS-Spektrum der vernetzten LAS60-Probe (80 °C, m/z: 50-800)

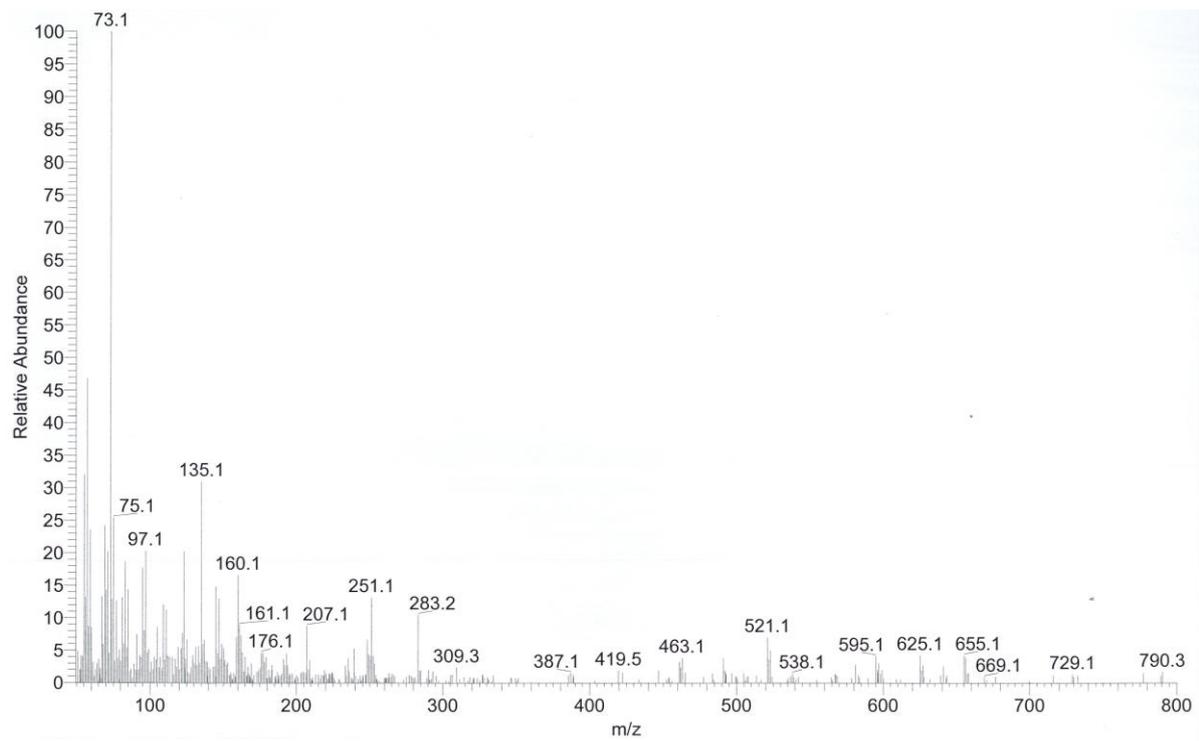


Abbildung A.23 MS-Spektrum der vernetzten LAS60-Probe (200 °C, m/z: 50-800)