

In-situ Herstellung
von
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Nanokompositen

Dissertation
zur Erlangung der Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Dipl.-Ing. Jürgen Hopf

Saarbrücken, Dezember 2007

Tag des Kolloquiums: 18.07.2008

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Berichtersteller: Prof. Dr. H. Schmidt

Prof. Dr. M. Veith

Diese Arbeit wurde am Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH in Saarbrücken im Zeitraum vom August 1998 bis Dezember 2004 durchgeführt.

Ich danke auf diesem Wege ALLEN, die Ihren Beitrag am Zustandekommen und an der Durchführung dieser Arbeit haben, ohne jemanden besonders hervorheben zu wollen. ALLE Beiträge waren auf die eine oder andere Weise wichtig.

Vielen Dank!!!

Für meinen Vater (†), meine Mutter und meine Schwester

Zusammenfassung

Mittels kolloidaler Techniken wurden Pulvermischungen aus Ruß, Al_2O_3 und SiO_2 erzeugt, wobei das SiO_2 sowohl partikulär als auch als Schicht vorlag, und gefriergetrocknet. Aus diesen Pulvern wurden durch carbothermische Reduktion des SiO_2 und einer nachfolgenden Mahlung homogene $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositpulver erhalten. Diese Pulver enthielten 5 und 10 Vol.-% SiC und wurden durch uniaxiales Heißpressen nahezu vollständig verdichtet.

Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite wiesen eine homogene Verteilung der Siliziumkarbidpartikel auf, wobei eine Abhängigkeit der SiC-Verteilung von den Ausgangsstoffen gefunden werden konnte, denn nur bei der Verwendung eines hydrophilen SiO_2 -Pulvers konnte eine überwiegend intragranulare Position der SiC-Partikel festgestellt werden. Die Bruchzähigkeit der Komposite, die mit der ICL-Methode bestimmt wurde, lag im Bereich von $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, wobei in den Kompositen eine Rissausbreitung nach Palmqvist nachgewiesen werden konnte.

Die Bruchfestigkeit wurde im 4-Punkt-Biegeversuch ermittelt und zeigte eine starke Anhängigkeit von der Probenvorbereitung. Die maximal erreichte Festigkeit betrug 700 MPa für Komposite mit 5 Vol.-% SiC und 850 MPa für ein Komposit mit 10 Vol.-% SiC. Somit zeigten die Komposite eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Matrixwerkstoff und reichen zum Teil über den Stand der Technik hinaus. Eine Aussage zum qualitativen Verlauf der Festigkeit in Abhängigkeit vom SiC-Gehalt konnte nicht getroffen werden, da andere Faktoren wie die Matrixkorngröße und die Probenvorbereitung einen größeren und weniger mittelbaren Einfluss ausüben und daher kein klares Resultat diesbezüglich erkennen lassen.

Abstract

By colloidal methods powder mixtures from carbon black, alumina and silicon dioxide were prepared, where SiO_2 was used in two forms (layer and powder). The freeze dried powder mixtures were transformed to alumina/silicon carbide composite powders by carbothermal reduction of silicon dioxide by carbon black and a subsequent milling process. Densification of the powders containing 5 and 10 vol.-% SiC was carried out by hot pressing and almost dense composites were obtained.

These composites showed a homogenous distribution of SiC whereas a dependence of the original silicon dioxide source could be found, for only a hydrophilic silicon dioxide powder lead to predominantly intragranular silicon carbide particles. Fracture toughness that was determined using the ICL method was around $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ and the composite showed a change in crack propagation from radial for the pure alumina to palmqvist cracks for the composites.

Fracture strength was measured in 4-point bending tests and showed a clear dependence from sample preparation. Maximum values up to 700 MPa for composites with 5 vol.-% SiC and 850 MPa for a composite with 10 vol.-% SiC could be measured. All composites show a clear improvement of the mechanical properties over pure alumina and partially exceed the state of the art. A conclusion concerning the behaviour of strength vs. SiC content cannot be made because other parameters like matrix grain size and sample preparation have an immediate influence on strength and obliterate a potential impact of silicon carbide content.

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	4
2.1	Verstärkungsmechanismen in Keramik-Keramik-Kompositen	5
2.1.1	Rissablenkung	6
2.1.2	Mikrorissverstärkung	6
2.1.3	Umwandlungsverstärkung	7
2.1.4	Platelets und Whisker	7
2.1.5	Gefügeeigenstressungen	8
2.2	Keramische Nanokomposite	10
2.2.1	Einteilung keramischer Nanokomposite	11
2.2.2	Verstärkungsmechanismen in keramischen Nanokompositen	12
2.2.2.1	Reduktion der kritischen Fehlergröße (c-Mechanismen)	12
2.2.2.2	Zähigkeitssteigerung (K-Mechanismen)	14
2.2.2.3	Andere Mechanismen	14
2.2.2.4	Abschließende Bemerkungen	16
2.3	Methoden zur Herstellung keramischer Nanokomposite	18
2.3.1	Konventionelle Methoden	18
2.3.2	In situ Methoden	19
2.3.2.1	In situ Herstellung des Matrixmaterials	19
2.3.2.2	In situ Herstellung der Sekundärphase	22
2.4	Übersicht über die mechanischen Eigenschaften von Al ₂ O ₃ /SiC Nanokompositen	25
2.4.1	Prüfverfahren für Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit	25
2.4.2	Mechanische Eigenschaften von Al ₂ O ₃ /SiC Nanokompositen	27
2.5	Pulververarbeitung und Suspensionsherstellung	31
2.6	Über die Herstellung von SiC	37
3	Zielsetzung	39
4	Experimenteller Teil	43
4.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	43
4.1.1	Qualitative Phasenanalyse	43
4.1.2	Primärpartikelgröße und Kornform	44
4.1.3	Teilchengrößenverteilung	44
4.1.4	Dichte	45
4.1.5	Spezifische Oberfläche	45
4.1.6	Zetapotential	45
4.1.7	pH-Wert	46
4.2	Herstellung der Precursorsuspensionen zur in situ Herstellung von Al ₂ O ₃ /SiC Pulvern	46
4.2.1	Systeme mit SiO ₂ Beschichtung	46
4.2.1.1	SiO ₂ Beschichtung auf Al ₂ O ₃ (AC)	46
4.2.1.2	SiO ₂ Beschichtung auf Ruß (RC)	47
4.2.2	Systeme mit partikulärem SiO ₂	47
4.2.2.1	Das System Korund/Furnaceruß/hydrophobes Aerosil (PAC)	47
4.2.2.2	Das System Korund/Gasruß/hydrophobes Aerosil (PAF)	48
4.2.2.3	Das System Korund/Gasruß/hydrophiles Aerosil (POF/POT)	49
4.2.2.4	Das System Korund/Furnaceruß/hydrophiles Aerosil (POX)	50
4.2.2.5	Das System Al ₂ O ₃ /Gasruß/hydrophiles Aerosil (POG)	50
4.2.3	Herstellung der Referenzproben	51
4.2.4	Zusammenfassung der eingesetzten Systeme	52
4.3	Herstellung der Kompositpulver durch Reaktionskalzinierung	52
4.3.1	Reaktionskalzinierung	52
4.3.2	Analyse der reaktionskalzinierten Pulver	53
4.3.2.1	Qualitative Phasenanalyse	53
4.3.2.2	Quantitative Phasenanalyse	53
4.3.2.3	Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes	54

4.3.2.4	Spezifische Oberfläche	54
4.3.2.5	Dichte	54
4.3.2.6	Morphologie	55
4.3.2.7	Teilchengrößenverteilung	55
4.4	Formgebung der Al ₂ O ₃ /SiC Pulver	55
4.5	Charakterisierung der Sinterkörper	56
4.5.1	Dichte	56
4.5.2	Elastizitätsmodul	57
4.5.3	Härte und Bruchzähigkeit	57
4.5.4	Biegefestigkeit	59
4.5.5	Korngröße und Verteilung der Sekundärphase	60
4.5.6	Matrixkorngröße	60
4.5.7	Bruchmodus und Rissverlauf	61
5	Ergebnisse und Diskussion	62
5.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe	62
5.1.1	Matrixmaterial	63
5.1.2	Verwendete Russsorten	67
5.1.3	Verwendete SiO ₂ Sorten	70
5.1.4	Ausgangsmaterial zur Herstellung von α-Al ₂ O ₃	73
5.1.5	Verwendetes SiC Pulver	75
5.2	Herstellung der Al ₂ O ₃ /SiC Kompositpulver	78
5.2.1	Herstellung der Precursorsuspensionen	78
5.2.1.1	Systeme mit SiO ₂ Beschichtung (AC und RC)	78
5.2.1.2	Das System Korund/Furnaceruß/hydrophobes Aerosil (PAC)	81
5.2.1.3	Das System Korund/Gasruß/hydrophobes Aerosil (PAF)	82
5.2.1.4	Das System Korund/Gasruß/hydrophiles Aerosil (POF/POT)	83
5.2.1.5	Das System Korund/Furnaceruß/hydrophiles Aerosil (POX)	84
5.2.1.6	Das System Al ₂ O ₃ /Gasruß/hydrophiles Aerosil (POG)	85
5.2.2	Reaktionskalzinierung	86
5.2.2.1	Ermittlung der Reaktionsbedingungen	86
5.2.2.2	Aufbereitung der reaktionskalzinierten Kompositpulver	89
5.3	Analyse der reaktionskalzinierten Kompositpulver	92
5.3.1	Analyse des Restkohlenstoffgehaltes nach der Reaktionskalzinierung ...	92
5.3.2	Qualitative und quantitative Phasenanalyse	94
5.3.3	Morphologie, Teilchengrößenverteilung, Dichte und spezifische Oberfläche	101
5.4	Ermittlung der Verdichtungsparameter	111
5.5	Verdichtungsverhalten, Gefügeentwicklung und mechanische Eigenschaften	113
5.5.1	Verdichtungsverhalten	113
5.5.2	Röntgenographische Analyse der gesinterten Proben	116
5.5.3	Gefügeanalyse	118
5.5.3.1	Referenzsysteme mit partikulärem SiC	118
5.5.3.2	Systeme mit einer SiO ₂ Schicht (AC und RC)	120
5.5.3.3	Partikuläre Systeme mit hydrophobem SiO ₂ (PAC und PAF)	122
5.5.3.4	Partikuläre Systeme mit Hydrophilem SiO ₂	129
5.5.3.4.1	Das System POF/POT	129
5.5.3.4.2	Das System POX	133
5.5.3.4.3	Das System POG	136
5.5.3.5	Zusammenfassende Bemerkungen	138
5.5.4	Härte und Bruchzähigkeit	139
5.5.5	Bruchfestigkeit und Bruchverhalten	149
5.5.5.1	Referenzsysteme	149
5.5.5.1.1	Heißgepresstes Al ₂ O ₃	149
5.5.5.1.2	Referenzsysteme mit partikulärem SiC	151
5.5.5.2	Systeme mit einer SiO ₂ Schicht	153

5.5.5.3	Systeme mit hydrophobem SiO ₂	158
5.5.5.3.1	Das System PAC	158
5.5.5.3.2	Das System PAF	165
5.5.5.4	Systeme mit hydrophilem SiO ₂	167
5.5.5.4.1	Das System POF/POT	167
5.5.5.4.2	Das System POX	174
5.5.5.4.3	Das System POG	177
5.5.6	Zusammenfassende Bemerkungen und Bewertung der Festigkeiten im Vergleich zum Stand der Technik	180
5.5.7	Betrachtung zur kritischen Fehlergröße und Gesamtbewertung	189
6	Zusammenfassung und Ausblick	193
7	Literaturverzeichnis	197

1. Einleitung

Keramische Werkstoffe haben in den vergangenen Jahren auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften wie Verschleißfestigkeit, Härte, Korrosions- und Temperaturbeständigkeit sowie einer gegenüber Metallen niedrigeren Dichte ständig neue Anwendungen gefunden. Dazu gehören Motoren- und Turbinenbau und der Einsatz als Schneidwerkstoff in der spangebenden Bearbeitung von Metallen. Keramiken mit definierten elektrischen, magnetischen oder thermischen Eigenschaften finden vorwiegend als Funktionswerkstoffe, z.B. in Sensoren, Verwendung {1, 2}.

Auf Grund der überwiegend kovalenten und ionischen Bindungsart und somit einer gerichteten Bindung sind Versetzungsbewegungen in keramischen Werkstoffen jedoch nahezu unmöglich, so dass die bei Metallen übliche Duktilität fehlt und die keramischen Werkstoffe ein Spröbruchverhalten aufweisen. Daher muss jeder Fehler in keramischen Werkstoffen als potentiell bruchauslösend eingestuft werden, wodurch die Zuverlässigkeit der keramischen Werkstoffe vermindert wird. Um das Potential keramischer Werkstoffe auszunutzen, muss also versucht werden, dieser für die Anwendung unerwünschten Eigenschaft durch geeignete Maßnahmen entgegen zu wirken {3}.

In dieser Richtung geeignete Maßnahmen konzentrieren sich auf die Herstellung defektarmer Gefüge oder die Herstellung feinkörniger Werkstoffe {4-6}. Zur Herstellung keramischer Werkstoffe mit defektarmen Gefügen ist bei allen Herstellungsschritten vom Rohstoff über die Aufbereitung und Formgebung bis zum Sintern anzusetzen, um die Entstehung von Fehlern zu vermeiden bzw. um die Größe unvermeidbarer Fehler zu minimieren. Die gleichzeitige Optimierung der Reproduzierbarkeit der Herstellungsschritte zur Vermeidung von Gefügefehlern führt dabei zu geringeren Streuungen der mechanischen Eigenschaften und somit zu einer höheren Zuverlässigkeit der Keramik. Jedoch sind auch diesen Maßnahmen durch die intrinsischen Materialeigenschaften der eingesetzten Werkstoffe Grenzen gesetzt, da selbst in defektfreien Keramiken die Körner und die Korngrenzen oder auch durch die Bearbeitung bedingte Fehler ein Versagen der Bauteile auslösen können {3, 7-9}. Die Möglichkeiten zur Verbesserung der Eigenschaften in monolithischen Keramiken sind allerdings begrenzt. So kann z.B. in reinem Al_2O_3 die Härte nur auf Kosten der Zähigkeit erhöht werden und umgekehrt.

Eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften kann dagegen erzielt werden, wenn man zwei oder mehrere keramische Phasen miteinander kombiniert, wodurch in der Regel eine Kornfeinung der Matrixphase erzielt werden kann. Durch die gezielte Auswahl der Sekundärphase(n) bietet sich die Möglichkeit einer gezielten Einflussnahme auf die

Eigenschaften. So kann durch gezielte Zugabe von TiC_xN_{1-x} zu einer Al_2O_3 Matrix der Verschleiß verringert und die Standzeit als Schneidwerkzeug erhöht werden {10} oder das Wachstum der Körner einer Al_2O_3 - Matrix durch den Einbau von SiC Partikeln vermindert werden {11}.

Die makroskopischen Eigenschaften der Komposite setzen sich im Allgemeinen nicht additiv aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten zusammen. Sie werden neben den intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten im Wesentlichen von der entstehenden Mikrostruktur mitbestimmt. Somit ergibt sich sowohl aus der Wahl der Zweitphasen als auch aus dem keramischen Processing ein großes Potential zum Aufbau verschiedener, genau definierter Mikrostrukturen und somit zur Beeinflussung der (mechanischen) Eigenschaften.

Bei den Kompositkeramiken hat sich dabei Al_2O_3 als ein Schwerpunkt der Forschung erwiesen. Zahlreiche Verstärkungsphasen wie TiN, TiC, ZrO_2 oder SiC sind in der Literatur bekannt, die über unterschiedliche Mechanismen eine Festigkeitssteigerung bewirken.

Das Interesse an keramischen Kompositwerkstoffen mit einer nanoskaligen Sekundärphase zur Verstärkung wurde vor allem durch die Arbeiten von Niihara {12-15} und Stearns {16} zu Beginn der neunziger Jahre geweckt. Niihara konnte z.B. in Al_2O_3 durch den Zusatz von 5 Vol.-% SiC die Festigkeit von 350 MPa für die Matrix auf über 1 GPa für das entsprechende Komposit steigern. Auch für andere Werkstoffkombinationen (z.B. MgO/SiC oder Al_2O_3/Si_3N_4) konnten beachtliche Steigerungen der Festigkeit und der Zähigkeit erzielt werden {13}.

In der Folge wurde ein wahrer Boom ausgelöst, was die Arbeiten über keramische Nanokomposite betrifft. Insbesondere das System Al_2O_3/SiC , im welchem Niihara durch den Einbau von 5 Vol.-% SiC eine Steigerung der Festigkeit von 300 % erreichen konnte, ist dabei zum Gegenstand der Forschung geworden. Dabei haben sich neben konventionellen Methoden, die das Mischen der Ausgangspulver in wässrigen oder organischen Lösemitteln beinhaltet {11, 17-25}, auch zunehmend in situ Verfahren etabliert, in denen entweder die Matrix oder die Verstärkungsphase während des Prozesses erzeugt wird {26-36}. Allerdings konnte die von Niihara gefundene Verbesserung der Festigkeit in keinem anderen Fall beobachtet werden.

In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass der Einfluss der Größe der eingesetzten SiC Partikel auf die Festigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt {26, 37}, es scheint vielmehr die homogene Verteilung der Sekundärphase der entscheidende Faktor zu sein. Außerdem ist die Oberflächenbearbeitung der Testkörper als ein die Festigkeit bestimmender Faktor {38} nicht zu vernachlässigen. Bedenkt man zudem noch den Einfluss des Prüfverfahrens, 3-

Punkt-Biegung oder 4-Punkt-Biegung {39}, verwundert es nicht mehr, dass für die Festigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositen eine Vielzahl von höchst unterschiedlichen Angaben existieren.

Die vorliegende Arbeit hat sich daher zum Ziel gesetzt, eine neue Herstellungsrouten zu etablieren, um $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Keramiken mit möglichst homogen verteilten SiC Partikeln herzustellen, was eine grundlegende Voraussetzung zur Erzielung einer hohen Festigkeit darstellt. Dabei sollen die mechanischen Eigenschaften auch in Relation zur Bearbeitung der Prüfkörper gesehen werden. Außerdem soll versucht werden, den qualitativen Verlauf der Festigkeit in Abhängigkeit vom SiC-Gehalt zu klären, über den es auch beträchtliche Unklarheiten gibt.

2. Stand der Technik

Die Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositen kann mit SiC- Partikeln unterschiedlicher geometrischer Form wie z.B. Whisker, Teilchen oder Platelets erfolgen. Die Geometrie der SiC- Partikel lässt sich einfach über das Aspektverhältnis beschreiben. Im Folgenden werden die Verstärkungsmechanismen unabhängig von der Teilchengometrie diskutiert, bzw. wird die Geometrie der Teilchen nur dann Erwähnung finden, wenn es sich um Mechanismen handelt, die in direktem Zusammenhang mit der Geometrie der Teilchen steht.

Es werden zunächst grundlegende Verstärkungsmechanismen in Keramik-Keramik-Kompositen sowie deren Bezug zum System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ diskutiert werden. Daran anschließend werden Mechanismen erläutert, die speziell nanoskaligen Partikeln zugeschrieben werden.

Im Weiteren werden Wege zur Herstellung keramischer Nanokomposite beschrieben unter besonderer Berücksichtigung von in situ Methoden. Ein weiterer Abschnitt befasst sich mit den mechanischen Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanokompositen, wobei auch der Einfluss verschiedener Prüf- und Präparationsmethoden diskutiert wird.

Der vorletzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit den Grundlagen zur Herstellung keramischer Mehrkomponentensuspensionen, bevor ein kurzer Überblick über die Herstellungsverfahren für SiC das Kapitel beschließt.

2.1 Verstärkungsmechanismen in Keramik - Keramik – Kompositen

Keramische Werkstoffe sind kovalent, ionisch oder in einer Mischung dieser beiden Bindungsarten gebunden. Daraus ergeben sich eine Reihe von Eigenschaften wie z.B. ein hoher E-Modul, hohe Härte, hohe Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, aber auch die Neigung zum Spröbruch auf Grund der gerichteten Bindungen, die eine Versetzungsbewegung wie im Falle metallischer Werkstoffe stark behindern.

Die Festigkeit dieser Klasse von Werkstoffen ist weitgehend von der Größe und der Verteilung von Defekten bestimmt und ist bei geometrisch identischen Proben i.A. unterschiedlich. Die Defekte und ihre Eigenschaften werden entscheidend durch die Herstellung des keramischen Körpers beeinflusst. Sie sind z.B. bei spritzgegossenen Keramiken anders als bei heißgepressten Keramiken {3}.

Die mechanische Schädigung keramischer Bauteile erfolgt je nach Belastungsart im Wesentlichen über vier Mechanismen. Dies sind Spröbruch, unterkritisches Risswachstum, Ermüdungsrisse und Kriechen bei Temperaturen oberhalb 1000°C. Da bei der Inbetriebnahme eines keramischen Bauteils auf jeden Fall die Gefahr eines Spröbruchs gegeben ist, ist dieser Mechanismus für keramische Werkstoffe von größter Bedeutung. Da der Spröbruch auf Grund des linear-elastischen Werkstoffverhaltens von Keramiken mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik beschrieben werden kann, ergibt sich die Bruchfestigkeit σ_B aus der Bruchzähigkeit der Keramik, K_{IC} , und der Größe des bruchauslösenden Defekts, a_C , gemäß Gleichung (1)

$$\sigma_B = K_{IC}/(Y \cdot a_C)^{0,5} \quad (1)$$

In dieser Gleichung, die auch als Rissinstabilitätskriterium von Griffith bekannt ist, bezeichnet Y einen Geometriefaktor, der die Form und Lage der Defekte beschreibt. Es ist unmittelbar einsichtig, dass eine Festigkeitssteigerung zum einen durch die Verkleinerung bruchauslösender Defekte, zum anderen aber auch durch eine Zähigkeitssteigerung erzielt werden kann {3, 40}. Letztere kann u.a. durch die Zugabe inerter Sekundärphasen zu der keramischen Matrix erreicht werden. Die verschiedenen Mechanismen, die diese Zähigkeitssteigerung bewirken können, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.1.1 Rissablenkung

Die Rissablenkung ist ein Mechanismus, der bei vielen Maßnahmen zur Gefügeverstärkung zum Tragen kommt. Durch eine geeignete Strukturierung der Korngrenzen, Korngrenzenphasen oder Einlagerungen ist es möglich, den Riss aus der für ihn günstigsten Ausbreitungsrichtung, nämlich senkrecht zur Beanspruchungsrichtung abzulenken (Abb. 1a). Diese Richtungsänderung führt dazu, dass sich der Risspfad verlängert und mehr Energie zur Erzeugung der Bruchfläche aufgewendet werden muss {3}. Außerdem leisten bei einer Rissablenkung nur die Komponenten in der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung einen Beitrag zur Rissöffnung. Bei grobkörnigen Werkstoffen kommt es zudem häufig zu einem Verhaken der Bruchflächen, was eine Verringerung der Spannungen im Bereich der Rissspitze zur Folge hat (Rissabschirmung).

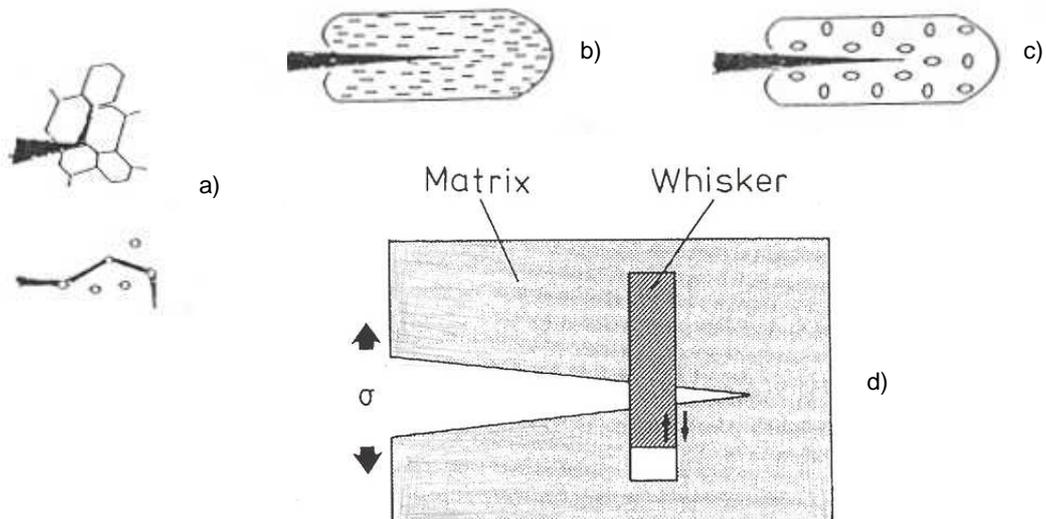


Abbildung 1: Gefügeverstärkung durch Rissablenkung (a), Mikrorissbildung (b), Umwandlungsverstärkung (c) und den Einbau von Whiskern (d)

2.1.2 Mikrorissverstärkung

Die Einlagerung geeigneter Teilchen im Gefüge verursacht durch Ausbildung innerer Spannungen ein Spannungsfeld zwischen Teilchen und Matrix. Die Ursache kann entweder in einer Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder in einer Phasenumwandlung der Sekundärphase mit einer damit einhergehenden Volumenänderung liegen.

Liegt nun dieses Spannungsfeld vor der Rissspitze, entstehen 10 bis 100 nm große Risse in der Grenzfläche Teilchen – Matrix oder in der Matrix selbst, bei deren Bildung Energie verbraucht wird, was zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit führt.

2.1.3 Umwandlungsverstärkung

Bei der Umwandlungsverstärkung wird eine Phasenumwandlung der in der keramischen Matrix dispergierten Sekundärphasenpartikel ausgenutzt. Die Absorption der Bruchenergie durch eine Umwandlungsverstärkung beruht vor allem auf einer spannungsinduzierten Umwandlung während der Beanspruchung, auf Mikrorissbildung und auf Rissablenkung. Voraussetzung für die spannungsinduzierte Umwandlung ist, dass die Tieftemperaturphase des umwandelnden Partikels ein größeres Volumen und somit eine geringere Dichte als die Hochtemperaturmodifikation aufweist. Die Arbeit, die bei der Umwandlung vor der Rissspitze geleistet wird, ist zu derjenigen hinzu zu zählen, die zur Schaffung neuer Rissufer benötigt wird und erhöht somit die Bruchenergie.

Unter den Werkstoffen, die ein derartiges Verhalten zeigen, hat sich Zirkoniumoxid als besonders geeignet herausgestellt.

2.1.4 Platelets und Whisker

In Abgrenzung zu sphärischen Partikeln mit einem Aspektverhältnis ≈ 1 werden Teilchen mit einem Aspektverhältnis von bis zu 10 als Platelets bezeichnet. Bei einem Aspektverhältnis größer als 10, d.h. bei nadelförmigen Teilchen ist von Whiskern die Rede.

Platelets und Whisker nutzen ebenfalls die bereits beschriebenen Mechanismen von Rissablenkung und Mikrorissbildung. Hinzu kommt jedoch, dass das Herausziehen von Platelets und/oder Whiskern aus der Matrix während der Rissausbreitung einen reibungsintensiven und somit energieabsorbierenden Vorgang darstellt. Dies setzt jedoch eine geringe Grenzflächenfestigkeit voraus. Außerdem wird ein Teil der Zugspannungen von der Rissspitze in den Bereich der Rissflanken umgeleitet. Dieser Effekt kann allerdings nur selten beobachtet werden, da nur solche Whisker herausgezogen werden, die senkrecht zur Ebene der Rissausbreitung stehen. Diejenigen, die nicht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen, werden einfach durch Rissablenkung umgangen. Bei einer statistisch verteilten Orientierung der Whisker ist der Betrag, den das Herausziehen zur Zähigkeitssteigerung leistet, also eher gering.

2.1.5 Gefügeeigenstressungen

Vor dem Sintern werden der Matrix Teilchen einer zweiten Phase (Dispersoide) zugemischt, die andere werkstoff-physikalische Eigenschaften haben als die Matrix. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Sekundärphase sollen sich stark unterscheiden, denn diese Kombination bewirkt bei der Abkühlung nach dem Sintern die Entstehung von (Eigen-) Spannungen im Gefüge (thermischer Misfit). In Abbildung 2 sind die verschiedenen Kombinationen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die daraus resultierenden Spannungen am Beispiel einer kugelförmigen Sekundärphase dargestellt.

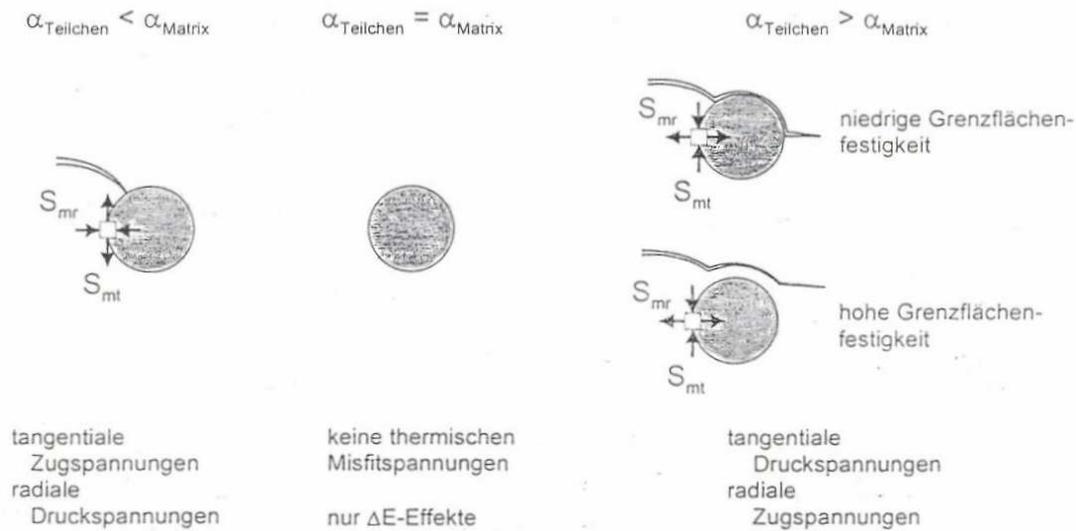


Abbildung 2: Spannungsverteilung auf Grund des thermischen Misfits zwischen Matrix und Sekundärphase {3}

Hat die Matrix den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, entstehen um die eingelagerten Partikel radiale Druckspannungen und tangential Zugspannungen. Dadurch wird ein Riss von der Grenzfläche Partikel-Matrix in Richtung des Partikels angezogen. Wenn nun der Partikel durch den Riss nicht geteilt werden kann, erfolgt der Rissfortschritt durch ein Umgehen des Partikels, was einen erhöhten Energieaufwand für die Rissausbreitung bedeutet.

Sind die Ausdehnungskoeffizienten gleich, treten zwar keine Spannungen auf, jedoch kann die Grenzfläche auf Grund der unterschiedlichen E-Moduli rissablenkend wirken.

Im dritten Fall ($\alpha_{\text{Teilchen}} > \alpha_{\text{Matrix}}$) entstehen rund um den Partikel tangential Druckspannungen und radiale Zugspannungen. Diese lassen den Riss entlang der Grenzfläche zwischen Matrix und Partikel laufen, wodurch eine größere Rissfläche geschaffen wird. Wenn das Teilchen umgangen ist, wird erneut Energie benötigt, wenn sich

der Riss von der Grenzfläche lösen will, was eine weitere Verringerung der Spannung an der Riss Spitze bewirkt. Die tangentialen Druckspannungen in der Matrix wirken einer Rissaufweitung entgegen und erschweren den Rissfortschritt.

Für eine optimale Ausnutzung der Verstärkungswirkung spielen neben den Eigenschaften von Matrix und Teilchen auch geometrische Faktoren wie Volumenanteile und Homogenität der Verteilung eine wichtige Rolle. Die Spannungen breiten sich annähernd mit $1/r^3$ (r : Abstand von der Teilchenoberfläche) in die Matrix hinein aus. Wenn nun die Teilchen keinen Mindestabstand voneinander haben, kommt es zu einer Überlagerung der Zugspannungsfelder, welche dann eine beschleunigte Rissausbreitung bewirken kann.

Eine geeignete Wahl des Teilchendurchmessers kann bewirken, dass sich im Bereich der Riss Spitze Mikrorisse bilden und somit der vorne beschriebene Mechanismus der Mikrorissverstärkung zusätzlich wirksam wird. Auch hier spielen der thermische Ausdehnungskoeffizient sowie Größe, Form und Verteilung der Partikel eine entscheidende Rolle.

Ebenso ist die Festigkeit der Grenzfläche von enormer Bedeutung. Ist sie zu gering, werden keine Spannungszustände übertragen und die Partikel lösen sich von der Matrix ab. Dadurch verhalten sie sich wie Poren und ein Beitrag zur Verstärkung des Gefüges kann nicht erwartet werden {41}.

Jedoch kann eine Zähigkeitssteigerung nicht ausschließlich einem Mechanismus alleine zugeordnet werden. In der Regel ist ein Zusammenwirken mehrerer dieser Mechanismen für eine Eigenschaftsverbesserung verantwortlich. Außerdem beeinflusst die Zugabe einer oder mehrerer Verstärkungsphasen das Gefüge der keramischen Matrix und nimmt schon auf diese Weise Einfluss auf die (mechanischen) Eigenschaften. Zu den das Gefüge bestimmenden Schritten bzw. Eigenschaften zählen Verdichtungsverhalten, Matrixkorngröße und Korngrößenverteilung sowie Porosität und Porengrößenverteilung.

Die Komplexität dieses Zusammenwirkens verdeutlicht die Bedeutung, die dem Herstellungsverfahren zukommt, welches die Grundlage für eine homogene Verteilung der Verstärkungsphase(n) und somit einer Eigenschaftsverbesserung bildet. Durch den zunehmenden Einsatz submikroner oder nanoskaliger Pulver werden, bedingt durch deren Agglomerationsneigung, sehr hohe Anforderungen an das Processing gestellt, um das Ziel, nämlich die homogene Verteilung der Partikel und die damit verbundene Eigenschaftsverbesserung zu erreichen.

2.2 Keramische Nanokomposite

Das Interesse an keramischen Nanokompositen wurde zu Beginn der 90er Jahre durch die grundlegenden Arbeiten von Niihara {13, 14, 42} und Stearns {11, 16, 18, 43} ausgelöst. Der Einbau nanoskaliger Partikel (ca. 20 – 200 nm) in eine keramische Matrix führte den Untersuchungen zufolge zu einer Reihe von Eigenschaftsänderungen, die mit Hilfe der bisher bekannten Verstärkungsmechanismen (siehe Kap. 2.1) nur unzureichend erklärt werden können (so genannter Nano-Effekt).

Niihara hat in seinen Arbeiten eine Reihe von Matrixwerkstoffen (Al_2O_3 , Si_3N_4 und MgO) durch den gezielten Einbau nanoskaliger Additive verändert und bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die Einlagerung nichtoxidischer Nanopartikel (vor allem SiC , aber auch Si_3N_4) bewirkte eine deutliche Steigerung sowohl der Festigkeit als auch der Zähigkeit gegenüber herkömmlichen Mikrokompositen gleicher Zusammensetzung. Die genauen Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: mechanische Eigenschaften keramischer Nanokomposite im Vergleich zur Matrix {13}

System	K_{IC} Matrix [MPa·m ^{0,5}]	K_{IC} Nanokomposit [MPa·m ^{0,5}]	σ_B Matrix [MPa]	σ_B Nanokomposit [MPa]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	3,5	4,8	350	1050 1520 (Glühen)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	3,5	4,7	350	850
MgO/SiC	1,2	4,5	340	700
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	4,5	7,5	850	1550

Durch den Einbau von nanoskaligem SiC (5 Vol.-% mit einem d_{50} -Wert von 200 nm) konnte die Festigkeit von 350 MPa für Al_2O_3 auf 1050 MPa für das Komposit gesteigert werden. Eine nachgeschaltete Glühbehandlung (1 h/1300 °C/inerte Atmosphäre) steigerte diesen Wert nochmals um fast 500 MPa {13}.

Insbesondere das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ war es, welches zahlreiche andere Autoren dazu angeregt hat, sich intensiv mit Nanokompositen zu beschäftigen. Dadurch wurde eine wahre Flut von Veröffentlichungen in Gang gesetzt, die sich hauptsächlich mit o.g. System auseinandersetzen. So konnte in fast allen Fällen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nachgewiesen werden, aber die Werte, die von Niihara publiziert wurden, blieben unerreicht. Eine gute Übersicht über die bisher erreichten Werte bietet Sternitzke {44}. Die dort angegebenen Werte für die Festigkeiten sind jedoch nur bedingt vergleichbar,

denn die angewandte Methode (3-Punkt Biegung oder 4-Punkt Biegung) {39} sowie die Bearbeitung der Testkörper {38, 45} haben einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Werte.

2.2.1 Einteilung keramischer Nanokomposite

Der wesentliche Unterschied zu konventionellen Mikrokompositen ist in der Verteilung der Sekundärphasenpartikel innerhalb der keramischen Matrix zu sehen. Während sich in Mikrokompositen die Verstärkungsphasen (Partikel, Platelets, Whisker und Fasern) im Wesentlichen an den Korngrenzen und Tripelpunkten des Gefüges anordnen, sind in keramischen Nanokompositen je nach Verteilung der Sekundärphase in der Matrix verschiedene Strukturen realisierbar. Diese Unterschiede in der Mikrostruktur stellen gleichzeitig eine Möglichkeit zur Klassifizierung von Nanokompositen dar. Eine von Niihara vorgeschlagene Möglichkeit zur Einteilung zeigt Abbildung 3.

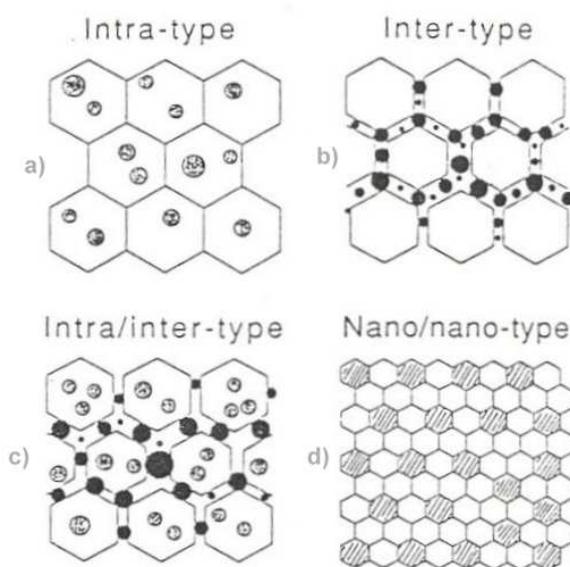


Abbildung 3: Einteilung keramischer Nanokomposite nach Niihara {13}: a) intragranular, b) intergranular, c) gemischt inter/intragranular und d) Nano/Nano-Typ

Bei den in Bild 3a) und 3b) dargestellten Fällen handelt es sich um Grenzfälle von verschiedenen vorstellbaren Mikrostrukturen. Im Falle von Bild 3d) sind sowohl die Matrix als auch die Verstärkungsphase nanoskalig. Entsprechend den verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Sekundärphasenpartikel können verschiedene Möglichkeiten der Eigenschaftsänderung erwartet werden. So können z.B. intergranulare Partikel die Hochtemperaturfestigkeit erhöhen, wohingegen von intragranularen Partikeln eine Steigerung der Zähigkeit erwartet wird {13, 14, 44}. Doch auch hier sind die verschiedenen

Mechanismen nicht unabhängig voneinander zu sehen, sondern treten zusammen auf und sind oft nicht eindeutig zu separieren. Eine Übersicht über die verschiedenen Mechanismen bietet der nächste Abschnitt.

2.2.2 Verstärkungsmechanismen in keramischen Nanokompositen

Zu den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Verstärkungsmechanismen für Mikrokomposite, die in der Hauptsache auf Rissablenkung und Spannungen im Gefüge durch Umwandlung oder durch unterschiedliche Kontraktion bei der Abkühlung beruhen, werden für Nanokomposite eine Reihe von Mechanismen propagiert, deren Wirksamkeit aber teilweise noch heute umstritten ist. Sie können unterteilt werden in zähigkeitssteigernde Mechanismen und solche, die auf eine Reduktion der bruchauslösenden Defekte zielen (c-Mechanismen) {44}.

Außerdem erlangen die Festigkeit und die Zusammensetzung der Korngrenzen mit zunehmender Feinheit der Pulver eine besondere Bedeutung. So scheint es mittlerweile eine anerkannte Tatsache zu sein, dass in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositen die Korngrenzenfestigkeit beeinflusst wird, was sich in einem Wechsel des Bruchmodus von intergranular auf transgranular äußert. Die zur Debatte stehenden Mechanismen sind nach den oben genannten Merkmalen (Reduktion der Fehlergröße und Zähigkeitssteigerung) geordnet und werden im Folgenden diskutiert. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ bildet dabei die Grundlage der meisten Untersuchungen.

2.2.2.1 Reduktion der kritischen Fehlergröße (c-Mechanismen)

- Korngrenzen - Pinning nach Zener

Ein wesentliches Merkmal des Korngrenzen - Pinnings besteht in einer Reduzierung der Matrixkorngröße durch Sekundärpartikel, die auf den Korngrenzen sitzen {11, 22, 43, 44}. Gemäß der Hall-Petch-Beziehung kann diese Verkleinerung der Matrixkörner direkt in eine Festigkeitssteigerung umgesetzt werden (Gleichung 2).

$$\sigma = \sigma_0 + k/(G_m)^{0,5} \quad (2)$$

Hierin bezeichnet k eine werkstoffabhängige Konstante und G_m die sich einstellende Matrixkorngröße in dem Nanokomposit, welche proportional der Größe der Inertpartikel r_p und umgekehrt proportional zu deren Volumenanteil V_p ist.

$$G_m \sim r_p/V_p \quad (3)$$

Zudem konnte in Al_2O_3/SiC Kompositen beobachtet werden, dass das abnormale Kornwachstum unterbunden und eine engere Verteilung der Matrixkorngröße beobachtet werden kann, was zu einem homogenen Sintergefüge führt, welches die Grundlage für eine makroskopische Festigkeitssteigerung ist {13}.

Die Veränderung der Korngrenzengeometrie wird ebenso für eine Verbesserung der Verschleißigenschaften verantwortlich gemacht {16, 44}. Zusammen mit dem „Pinning Effekt“ bewirkt der Einbau einer nanoskaligen Sekundärphase eine Verbesserung von Hochtemperatureigenschaften wie Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit. Diese wird durch die Behinderung von Versetzungs- und Korngrenzengleiten auf Grund der auf den Korngrenzen sitzenden Partikeln {14, 46, 47} bedingt.

- Versetzungsnetzwerke

Ein von Niihara vorgeschlagener Verstärkungsmechanismus ist die Bildung von Versetzungsnetzwerken {13}. Er postuliert, dass die Verstärkung von einer Verkleinerung der Gefüges und damit der rissauslösenden Fehler herrührt. So ist das Erscheinen von Kleinwinkelkorngrenzen eine weithin anerkannte Tatsache. Während des Abkühlens verursachen SiC-Partikel Spannungen und damit Versetzungen. Bei höheren Temperaturen sind diese Versetzungen beweglich und können ein Netzwerk bilden.

Die für Al_2O_3 angegebene Festigkeit von 1050 MPa resultiert nach der Gleichung von Griffith (Gl. 1) in einer kritischen Fehlergröße von etwa 18 μm . Daher scheint dieser Mechanismus bei Korngrößen knapp oberhalb von 1 μm wohl nur eine geringe Rolle zu spielen.

- Reduzierung von Prozessfehlern

Die Reduzierung von Prozessfehlern ist eine weitere Möglichkeit, die gesteigerte Festigkeit zu erklären {26}. Untersuchungen an Bruchflächen haben gezeigt, dass die festigkeitsbestimmenden Fehler sich in Größe und Gestalt ändern, von großvolumigen Poren in reinem Al_2O_3 hin zu rissartigen Fehlern durch die Agglomeration der SiC Partikel. Dieser

Gestaltwechsel der Prozessfehler ist jedoch eher auf das spezifische Handling von nanoskaligen Pulvern als auf einen intrinsischen Nano-Effekt zurückzuführen {44}.

2.2.2.2 Zähigkeitssteigerung (K-Mechanismen)

In der Literatur werden Mechanismen beschrieben, die entweder direkt an der Rissspitze bzw. im Bereich unmittelbar davor wirken oder die ihren Wirkungsraum hinter der Rissspitze haben, d.h. im Bereich des Risses, welcher bereits geöffnet wurde. Da letztere Mechanismen auf dem Vorhandensein von überbrückenden Elementen beruhen, wie z.B. Fasern oder Whiskern, kommen sie als Ursache zur Zähigkeitssteigerung bei partikulären Systemen nicht in Frage.

Daher soll an dieser Stelle nur die Rissablenkung als Möglichkeit zur Zähigkeitssteigerung Erwähnung finden. Bei diesem Mechanismus werden entlang der Korngrenzen verlaufende Risse an intergranularen Partikeln ins Korninnere abgelenkt. Sie sind von vielen Autoren {15, 47-52} im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nachgewiesen worden und sollen für den veränderten Bruchmodus verantwortlich sein. Die Wirksamkeit der Rissablenkung hängt jedoch von einer homogenen Verteilung der Partikel und damit der Spannungszentren im Matrixwerkstoff ab.

2.2.2.3 Andere Mechanismen

In der Literatur werden noch andere Vorschläge für Verstärkungsmechanismen gemacht, die sich keiner der beiden Gruppen zuordnen lassen und daher getrennt von diesen aufgeführt werden.

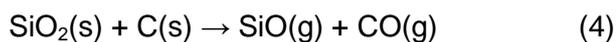
- Grenzflächenfestigkeit

Die Anwesenheit nanoskaliger Sekundärpartikel an den Korngrenzen und Tripelpunkten im Matrixgefüge kann dazu führen, dass bei Ausbildung einer festen Bindung zwischen Partikel und Matrixkorn die Festigkeit der Grenzfläche im Vergleich zur Festigkeit der Korngrenzen im Matrixmaterial erhöht und somit ein Korngrenzenbruch verhindert wird {22, 24, 44, 52-54}.

Die bereits angesprochene Änderung im Bruchmodus führt neben einer Zähigkeitssteigerung {17} zu einer signifikanten Verbesserung der Verschleißfestigkeit der Kompositwerkstoffe {46, 55}.

Außerdem wird das Herausbrechen von Körnern in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanokompositen während des Polierens oder sonstiger mechanischer Beanspruchung der Oberfläche deutlich verringert. Des Weiteren kann ein Wechsel im Bruchmodus der Komposite im Vergleich zum Matrixmaterial beobachtet werden (intergranular im Fall der Matrix zu intragranular beim Komposit). Alle diese Beobachtungen legen die Schlussfolgerung nahe, dass die Korngrenzen in den Nanokompositen verstärkt werden. Möglicherweise ist dieser Effekt der bedeutendste Unterschied zur reinen Matrix.

Die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff als Verunreinigung auf den SiC-Partikeln führt gemäß Gleichung 4 zu einer Reduzierung von amorpher SiO_2 -haltiger Phasen in der Grenzfläche und leistet somit ebenfalls einen Beitrag zur Steigerung der Festigkeit in den Kompositwerkstoffen.



- Eigenspannungen im Gefüge

Wie bereits in Kap. 2.1.5 erwähnt, führt die Einlagerung von (nanoskaligen) Sekundärphasenpartikel auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Matrix und Verstärkungsphase bei der Abkühlung nach dem Sintern zur Ausbildung von Spannungen im Gefüge. Mit dem zunehmenden Anteil intragranularer Verstärkungsphase in Nanokompositen erlangen diese Spannungen zunehmende Bedeutung, da ihnen eine Reihe von Eigenschaftsverbesserungen zugeschrieben werden.

Laut Niihara et al. führen die Differenzen in den thermischen Ausdehnungen von Matrix und Sekundärphase zu hohen Versetzungsdichten und somit zur Entstehung von Kleinwinkelkorngrenzen in keramischen Nanokompositen. Diese scheinbare Reduzierung der Matrixkorngröße resultiert in einer Festigkeitssteigerung bezogen auf das reine Matrixmaterial {14, 56-58}.

Ebenso kann es im Spannungsfeld um ein intragranulares Teilchen zu einer Rissablenkung kommen. Im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, in dem die Verstärkungsphase den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, führen die Spannungen dazu, dass ein auf einen SiC-Partikel zulaufender Riss an der Grenzfläche zur Matrix aufgehalten wird. Anya et al. {24} zufolge sorgt die Änderung des Bruchmodus in diesem System für eine

Zähigkeitssteigerung um 40 % auf $4,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Die Ausbildung facettenartiger Bruchflächen in Folge der Wechselwirkung zwischen Rissfront und intragranularem Partikel bewirkt eine zusätzliche Energiedissipation.

2.2.2.4 Zusammenfassende Bemerkungen

Wie diesem Kapitel zu entnehmen ist, können die einzelnen Mechanismen nicht isoliert von einander betrachtet werden, sondern zeigen Überschneidungen und einander ergänzende Effekte. Insofern ist es schwierig, die Eigenschaften alleine einem intrinsischen Nano-Effekt zuzuschreiben, wie es von Niihara postuliert wird. Auch andere Faktoren, wie Spannungsabbau oder Defektausheilung infolge thermischer und/oder mechanischer Nachbehandlung der Proben, scheinen einen Beitrag zur Festigkeitssteigerung zu leisten und sind noch immer Gegenstand von Diskussionen {24, 26, 27}.

Eine breite Zustimmung scheint bisher lediglich die erhöhte Korngrenzenfestigkeit im Vergleich zur Matrix gefunden zu haben. Diese wird auf thermische Restspannungen zurückgeführt (sog. Levin-Mechanismus) {17, 44, 57, 59} und ist mit einer Änderung im Bruchmodus von intergranular in Al_2O_3 zu intragranular im Fall der Komposite sowie einer Zähigkeitssteigerung beim Zusatz von nanoskaligem SiC verbunden {60, 61}. Eine schematische Darstellung des Spannungsverlaufes ist in Abb. 4 dargestellt.

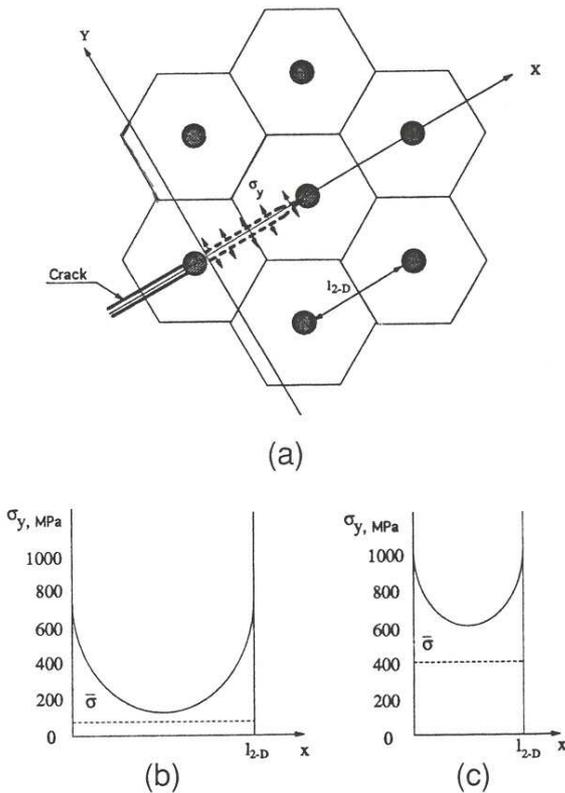


Abbildung 4: Levin-Mechanismus zur Erhöhung der Grenzflächenfestigkeit infolge von Gefügeeigenstressungen. (a): schematische Darstellung des Rissverlaufs im tangentialen Zugspannungsfeld zwischen intragranularen Partikeln; (b): Spannungsverteilung in der Matrix zwischen benachbarten SiC-Partikeln für 5 Vol.-% SiC und (c) 25 Vol.-% SiC

Die bisher angeführten Arbeiten auf dem Gebiet von Keramik/Keramik Nanokompositen legen die Schlussfolgerung nahe, dass die mechanischen und funktionellen Eigenschaften neben den Eigenschaften der Einzelkomponenten in bedeutendem Maße von der Mikrostruktur (Matrixkorngröße, Größe und Verteilung der Sekundärphase) und den vorhandenen Defekten im Sintergefüge mitbestimmt werden. Allerdings gibt es auch deutliche Hinweise dafür, dass wichtige mechanische Kenngrößen wie die Bruchfestigkeit und die Risszähigkeit wesentlich von dem belasteten Volumen, d.h. der Fehlerverteilung, während der Festigkeitsmessung und der Probenbearbeitung, d.h. der Fehlererzeugung und/oder der Fehlerausheilung, abhängen {38, 39, 45}.

Unstrittig ist hingegen die Tatsache, dass homogene Sintergefüge eine unverzichtbare Voraussetzung für die Erreichung von Eigenschaftsverbesserungen keramischer Nanokomposite darstellen. Dies bedeutet eine homogene Sekundärphasenverteilung in der Matrix, wobei die Verteilung der Partikel (inter- oder intragranular) die Eigenschaften auf Grund der wirksamen Verstärkungsmechanismen mitbestimmen.

2.3 Methoden zur Herstellung keramischer Nanokomposite

Die Herstellungsmethoden für keramische Nanokomposite müssen den Anforderungen angepasst werden, die an die Mikrostruktur und die Verteilung der Verstärkungsphase gestellt werden. Das beinhaltet sowohl die Verfahrens- als auch die Rohstoffauswahl. Im Folgenden werden sowohl konventionelle Verfahren vorgestellt, die sich aus der Herstellung von Mikrokompositen entwickelt haben, als auch so genannte „in-situ“-Verfahren.

2.3.1 Konventionelle Methoden

Nanokomposite auf Al_2O_3 -Basis werden auf Grund der einfachen und auch für größere Mengen geeigneten Prozessführung analog zu konventionellen keramischen Verarbeitungstechniken hergestellt.

Dabei werden die Ausgangspulver im benötigten Verhältnis unter Zugabe eventuell erforderlicher Sinteradditive in einem flüssigen Medium gemischt. Dabei kommen sowohl Suspensionen auf Wasserbasis in Frage {20, 23, 26, 27, 38, 46, 62-66} als auch Suspensionen auf der Basis von organischen Lösemitteln {14, 15, 18, 21, 25, 42, 57, 67-69}. Nach einer Homogenisierung der Mischung in Attritor- oder Kugelmühlen und anschließender Trocknung werden die fertigen Pulvermischungen zu Formkörpern verpresst und gesintert. Dies erfolgt in der Regel durch druckunterstütztes Sintern (uniaxiales Heißpressen). Bei drucklos gesinterten Formkörpern ist auch die Nachverdichtung durch heißisostatisches Pressen bekannt. Auf diese Weise hergestellte Nanokomposite umfassen Stoffsysteme wie Al_2O_3 mit SiC, ZrO_2 , TiC, TaC oder TiN als Verstärkungsphase.

2.3.2 In-situ Methoden

Neben den konventionellen Verfahren zur Herstellung keramischer Nanokomposite, wurden in den letzten Jahren zunehmend „in-situ-Verfahren“ entwickelt, bei denen wahlweise die Matrix oder die Verstärkungsphase „in-situ“, d.h. während des Prozesses, hergestellt wird. Diese werden in Anlehnung an bekannte nasschemische bzw. physikalische Verfahren zur Synthese nanoskaliger Partikel wie Sol-Gel Verfahren oder Fällungsreaktionen durchgeführt.

Nachdem es Anzeichen dafür gibt, dass eine Steigerung der Biegefestigkeit keine Frage der Größe der Sekundärphasenpartikel, sondern deren Verteilung ist {27, 37}, wurden diese Methoden entwickelt, um eine möglichst homogene Verteilung der Sekundärpartikel zu erreichen, bzw. um ein besonderes Gefüge einzustellen, bei dem die Sekundärphase fast vollständig in den Matrixkörnern eingeschlossen ist.

Daher werden im Folgenden verschiedene Verfahren zur in-situ Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositwerkstoffen vorgestellt. In einem kürzeren Abschnitt wird zuerst auf die Herstellung der Matrix eingegangen. Besonderer Wert wird danach auf die Fälle gelegt, in denen die Sekundärphase während des Prozesses hergestellt wird. In der Literatur finden sich allerdings überwiegend Hinweise, die eine in-situ Herstellung der Matrix beschreiben. Diese Wege führen stets zu einem hohen Anteil an intragranularen Partikeln, da die Matrixkörner in Anwesenheit der Verstärkungsphase gebildet werden und diese beim Wachsen einschließen können.

2.3.2.1 In-situ Herstellung des Matrixmaterials

- Fällungsreaktionen

Gao et al. gehen von einer wässrigen Lösung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und SiC aus {34, 50, 70}. Durch die Zugabe von Ammoniak fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf den SiC-Partikeln aus. Nach der Aufbereitung des Pulvers (Trocknen, Kalzinieren und Mahlen) sind die SiC-Partikel von einer Schicht aus Al_2O_3 umgeben, das während der Verdichtung durch uniaxiales Heißpressen {34} oder „Spark plasma sintering“ (SPS) {50} in Korund umgewandelt wird.

Die dabei erzielten Dichten reichen bis 99,4 % der theoretischen Dichte von $3,948 \text{ g/cm}^3$ für ein Al_2O_3 mit 5 Vol.-% SiC {34}. Die Biegefestigkeit wurde zu 523 MPa bestimmt (3-Punkt-Biegung, Probenquerschnitt $3 \cdot 4 \text{ mm}^2$). Die Proben, die mittels „Spark Plasma Sintering“ verdichtet wurden, erreichten dagegen eine Festigkeit von rund 1000 MPa unter ansonsten gleichen Prüfbedingungen {50}.

Borsa et al. gingen von einer wässrigen Lösung von Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) und Aluminiumnitrat $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus {33}. Diese Lösung wird bei einer Temperatur von 85 °C so lang eingeeengt, bis der pH-Wert auf 4 ansteigt. Danach erfolgt die Zugabe einer auf 85 °C vorgeheizten 0,5 Gew.-% igen SiC Suspension. Unter „heftigem Rühren“ fällt binnen 24 h ein Aluminiumhydroxidkomplex aus, welcher die SiC-Partikel bedeckt. Die Lösung wird danach getrocknet und bei 1100 °C unter Argon für 2 h kalziniert, wobei der Komplex in ein poröses Aluminiumoxid umwandelt. Die Verdichtung erfolgt durch Heißpressen oder druckloses Sintern. Die Biegefestigkeit, die in 4-Punkt-Biegung mit einem Probenquerschnitt von 2·2,5 mm² gemessen wird, erreicht Werte von 625 MPa bis 688 MPa.

- Sol-Gel Verfahren

Niihara berichtet von einem Verfahren, bei dem der Matrixwerkstoff über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird {30, 71}. Aus einem kommerziell erhältlichen Böhmitpulver stellt er ein 14 Gew.-% iges Böhmitisol her, der pH-Wert wird mit Salpetersäure auf 3,5 eingestellt. Zu diesem Sol wird nun ein SiC Pulver hinzugegeben, welches von harten Agglomeraten befreit wurde. Bei einem pH-Wert von 3,5 wird die Mischung über eine Zeit von 6 h gerührt. Die erhaltene Suspension wird getrocknet und bei 600 °C kalziniert. Die Verdichtung der Pulver erfolgt über Heißpressen bei 1600°C/1h/30MPa unter Stickstoff. Auf die mechanischen Eigenschaften wird, abgesehen von der relativen Dichte der Proben, in diesen Artikeln nicht eingegangen.

Eine Variation der Sol-Gel-Methode stellt das Dispergieren von Al_2O_3 und SiC in einem Aluminiumoxidsol dar {72}. Das im Komposit vorhandene Al_2O_3 wird dabei zu 14 % dem eingesetzten Sol zugeordnet und ist zumeist als Film auf den Korngrenzen vorhanden. Bei drucklos gesinterten Proben ist eine erhöhte Dichte im Vergleich zu ähnlichen, in Wasser dispergierten Kompositen vorhanden, was auf die Wirkung des Al_2O_3 -Films als Diffusionskanal während des Sinterns zurückzuführen ist {72}.

Durch eine Fällungsreaktion wird von Hareesh et al. {36, 73, 74} ein mit Boehmit gecoatetes SiC erzeugt, welches dann von einem Sol durch Zugabe von Ammoniak in ein Gel überführt wird. Nach einem Waschprozess wird das Gel bei 1000 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre kalziniert und zu Barren verdichtet, woraus durch Gasdrucksintern (1550°C - 1700°C / 1 - 1,5h / Ar oder N₂) dichte Proben (99 % der theoretischen Dichte) hergestellt werden konnten. Die Bruchfestigkeit, welche in 4-Punkt-Biegung an Proben der Maße 2·2,5·30 mm³ mit polierter Zugseite und polierten Seitenflächen sowie abgerundeten Kanten gemessen wurde, beträgt für ein Komposit mit 5 Vol.-% SiC 630 MPa.

- Hydrothermalverfahren

Ein von Courtois et al. {32} entwickeltes Verfahren zur Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanokompositen benutzt eine Hydrothermalsynthese zur Herstellung des Matrixmaterials. Ausgangsstoff für Al_2O_3 ist Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), das in wässriger Lösung mit einem pH-Wert von 1,7 vorgelegt wird. SiC wird als wässrige Suspension mit einem pH-Wert von 13,5 vorgelegt. Nachdem bei der Aluminiumnitratlösung der pH-Wert mittels KOH auf 13,5 eingestellt und die beiden Lösungen zusammengefügt wurden, erhält man eine klare Lösung. Nach dem Einstellen des pH-Wertes auf 10 wird die Lösung noch für 1 h unter Ultraschall-Beschallung gerührt. Während der Hydrothermalbehandlung (250 °C/ 2 h) wandelt sich das Aluminiumhydroxid in kristallinen Böhmit um. Danach erfolgen eine Gefriertrocknung und die Verdichtung durch Heißpressen, wobei die Umwandlung von Böhmit zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 1250 °C stattfindet. Feine SiC Partikel sind danach homogen in den Matrixkörnern und auf den Korngrenzen verteilt. Die Größe der Matrixkörner wird mit etwa 8 μm angegeben.

Conder et al. {28} benutzen dagegen eine wässrige Lösung von SiC (15 Vol.-%) und Aluminiumacetat als Ausgangsstoff, deren pH-Wert mit Ammoniak auf 6 eingestellt wurde. Bei einigen Proben wird eine Bekeimung mit einem kommerziell erhältlichen Böhmitpulver durchgeführt. Die Hydrothermalbehandlung wird bei 200°C für 2 h unter Rühren durchgeführt. Die erhaltenen Pulver werden uniaxial kalt gepresst und danach durch druckloses Sintern oder uniaxiales Heißpressen verdichtet.

- Verbrennungsreaktion

Kiminami et al. {75} verwenden fast die gleichen Ausgangsstoffe wie Borsa {33}, nämlich Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) und ein Aluminiumnitrat, welches allerdings 9 Einheiten Kristallwasser besitzt. Nach Zugabe von SiC, welches in zwei Größen eingesetzt wurde ($d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ und $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$), wird die Mischung in einer haushaltsüblichen Mikrowelle (900 W, 2,45 GHz) erhitzt. Die Ansätze wurden auf 5 Gew.-% SiC in einer Al_2O_3 -Matrix berechnet. Die Kristallisation des Aluminiumoxids wird durch die Größe der SiC-Partikel beeinflusst, eine vollständige Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erfolgte nur in Anwesenheit der größeren SiC-Partikel. Es erfolgt jedoch keine weitere Verarbeitung der hergestellten Pulver.

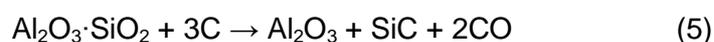
2.3.2.2 In-situ Herstellung der Sekundärphase

- Polymerpyrolyse

Die Pyrolyse Si-haltiger, polymerischer Precursoren ist die am weitesten verbreitete Methode zur in-situ-Herstellung von SiC in Al₂O₃/SiC-Kompositen {27, 29, 33, 76}. Zur Vorbereitung wird die Oberfläche des Al₂O₃-Pulvers vor dem Mischen mit einem Kopplungsmittel bzw. einer Dispergierhilfe (Titanat CA 10, Tioxide Specialities Ltd., UK) {29} behandelt. Die Polymere, in der Regel PCS (Polycarbosilan) oder PV (Polyvinyl), werden dabei in Xylol oder Toluol dispergiert und mit der Al₂O₃-Suspension auf Basis des jeweils gleichen Lösungsmittels in einer Kugelmühle mit Al₂O₃-Mahlkugeln vermischt. Die Trocknung erfolgt durch Verdunsten unter Zuhilfenahme eines leichten Unterdrucks. Unter der Annahme, dass die Ausbeute bei der Umwandlung des Polymers zu SiC 60% beträgt {76}, beträgt das Gewichtsverhältnis Al₂O₃ zu Polymer 15:1, so dass ein Anteil von 5 Vol.-% SiC im Kompositpulver vorliegt. Im Anschluss an die Trocknung wird eine Vernetzung vorgenommen (2 h/450°C/Ar), so dass eine Entmischung infolge eines Aufschmelzens des Polymers bei den zur Pyrolyse eingestellten Temperaturen (1000 °C bis 1700 °C) verhindert werden kann. Die Pyrolyse selbst wird unter einer inerten Atmosphäre (N₂ oder Ar) {76} oder einer reduzierenden Atmosphäre (Ar/1% H₂) {29, 31, 33, 76} durchgeführt. Das erhaltene Pulver wird in Methanol gemahlen, um entstandene Aggregate aufzubrechen und anschließend durch Heißpressen (1700 °C/1 h/20 MPa/ Ar) verdichtet.

- Reduktion natürlich vorkommender Aluminiumsilicate

Kaolin (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), Illit ((K,H₃O)Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂) und Kyanit (Al₂O₃·2SiO₂) sind natürlich vorkommende Aluminiumsilicate, die neben diversen Verunreinigungen wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃ oder auch CaO aus Al₂O₃ und SiO₂ in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Dabei hat Kyanit den geringsten SiO₂-Gehalt {77}. Diese Minerale werden benutzt, um aus ihnen mittels Reduktion durch Ruß Al₂O₃/SiC-Pulver herzustellen {77}. Eine andere Arbeitsgruppe hat sich auf Kyanit beschränkt {78}. Die Reaktion von Kyanit mit Ruß erfolgt nach Gleichung (5):



Kaolin enthält zusätzlich Kristallwasser ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und im Falle des Illit liegen weder Al_2O_3 noch SiO_2 als Verbindung im Edukt vor und mit K_2O entsteht ein zusätzliches Reaktionsprodukt {77}.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 1260 °C und 1550 °C {78}, bzw. werden konstant bei 1500 °C gehalten {77}. Dabei gelingt es erst bei einer Temperatur von 1550 °C {78} respektive im Fall von Kyanit und Illit {377}, mullitfreie Al_2O_3 -SiC-Pulver herzustellen.

In beiden Fällen kann die Entstehung von SiC-Whiskern beobachtet werden. Es ist jedoch sehr schwer, die Morphologie der Partikel zu kontrollieren, da sie nicht separat hergestellt werden {78}. Die fertigen Pulver weisen SiC-Gehalte zwischen 22% (Kyanit als Ausgangsmaterial) und 46% (Kaolin) auf {77}. Es wurde in keinem der beiden Fälle Formkörper hergestellt.

Andalusit besteht zu 60 Gew.-% aus Al_2O_3 und zu 38 % aus SiO_2 , der Rest besteht aus Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O und anderen Oxiden {79}. Die Umsetzung zu Al_2O_3 -SiC-Pulvern erfolgt mit einem nicht näher benannten Ruß der Fa. Degussa. Erst ab einer Temperatur von 1550 °C und einer Reaktionszeit von 2 h ist die phasenreine Herstellung von Al_2O_3 -SiC Pulvern möglich, bei geringeren Temperaturen sind amorphe Phasen und/oder Mullit zu beobachten.

- SHS-Verfahren (Self-propagating High-temperature Synthesis)

Bei dem SHS-Verfahren wird eine exotherme Reaktion ausgenutzt, um intermetallische Phasen, Keramiken und keramische Komposite zu synthetisieren. Nach einer notwendigen Zündung läuft eine sich selbst erhaltende Verbrennungswelle durch die Edukte und überführt sie in das fertige Produkt.

Ausgehend von SiO_2 , das meistens als Pulver vorliegt (in einem Fall {80} werden die Hüllen von Reiskörnern als SiO_2 -Quelle benutzt), metallischem Aluminium und Kohlenstoff in Form von Graphit oder Ruß wurden von verschiedenen Autoren Al_2O_3 -SiC Kompositpulver über dieses Verfahren hergestellt {35, 80-84}. Die Bildungsreaktion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Alle Edukte bzw. Produkte liegen als Festkörper (Pulver) vor. Die Gleichung gilt für den Fall, dass die Reaktion unter Inertatmosphäre durchgeführt wird bzw. dass den

Reaktionspartnern kein zusätzlicher Sauerstoff, z.B. in Form von KNO_3 {83}, zur Verfügung gestellt wird.

In drei Fällen {35, 81, 84} wird dabei explizit auf die Entstehung von SiC-Whiskern hingewiesen.

2.4 Übersicht über die mechanischen Eigenschaften von Al₂O₃/SiC-Nanokompositen

Die Herstellung von Al₂O₃/SiC-Nanokompositen erfolgte mit dem Ziel, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, u.a. Risszähigkeit und Bruchfestigkeit zu erzielen. Zur Charakterisierung dieser Eigenschaften steht eine Vielzahl von Prüfverfahren zur Verfügung. So kann z.B. die Festigkeit im 3-Punkt-Biegeversuch, 4-Punkt-Biegeversuch oder im Zugversuch gemessen werden, wobei letzterer für keramische Werkstoffe eher unüblich ist. Auch zur Bestimmung der Zähigkeit existieren mehrere Möglichkeiten, unter denen die ICL-Methode (Indentation-Crack-Length) und die SENB-Methode (Single Edge Notched Beam) für keramische Werkstoffe am gebräuchlichsten sind. Daher beinhaltet dieses Kapitel neben einer Übersicht über die mechanischen Eigenschaften eine Darstellung der Prüfverfahren sowie der Parameter, welche den gemessenen Wert beeinflussen können.

2.4.1 Prüfverfahren für Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit

Gerade die Bruchfestigkeit ist in erheblichem Maße von der Probengeometrie (belastetes Volumen) und dem Prüfverfahren sowie der Probenvorbereitung abhängig. Dies kann anhand der folgenden Festigkeitsdaten für heißgepresstes Si₃N₄ verdeutlicht werden, die der Literatur {39} entnommen sind:

- 930 MPa (0,32cm·0,64cm Querschnitt; 3-Punkt-Biegung)
- 724 MPa (0,32cm·0,64cm Querschnitt; 4-Punkt-Biegung)
- 552 MPa (vergleichbarer Querschnitt; Zugversuch)

Die angegebenen Festigkeiten weichen um etwa 22 % für die 4-Punkt-Biegung und um fast 40 % für den Zugversuch von derjenigen ab, die im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt wurde. Der Grund für diese Abweichung kann anhand der in Abbildung 5 dargestellten Zugspannungsverteilung bei den verschiedenen Messverfahren erklärt werden.

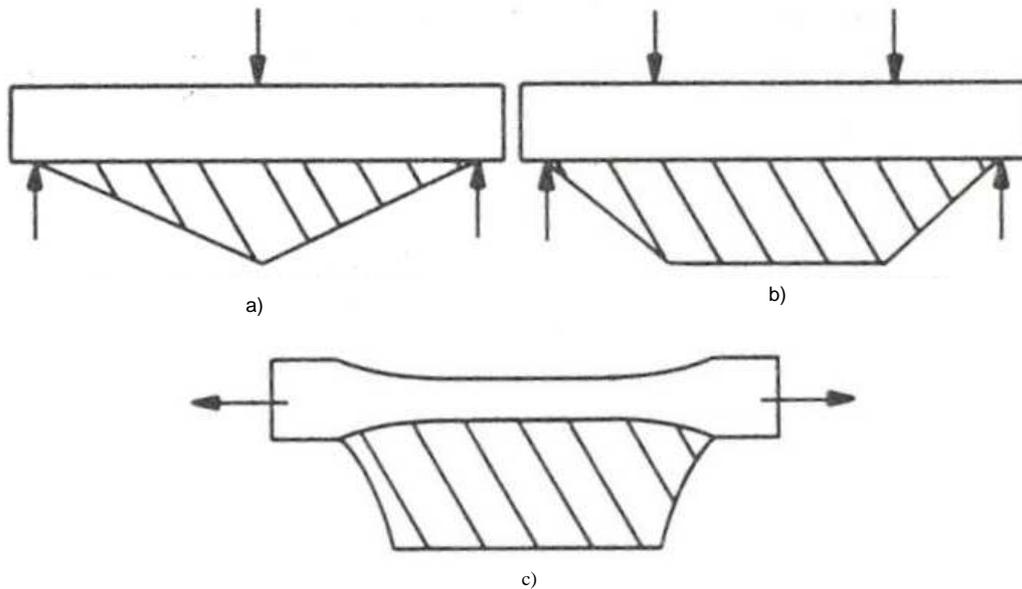


Abbildung 5: Verteilung der Zugspannungen in 3-Punkt-Biegestäbchen (a) und 4-Punkt-Biegestäbchen(b) sowie in einer Zugprobe (c)

Die Spannungsverteilung bei der 3-Punkt-Biegung zeigt, dass die maximale Spannung nur in einem Punkt erreicht wird, welcher dem Punkt gegenüber liegt, an dem die Last aufgebracht wird. Die Spannung vermindert sich linear bis auf Null an den Auflagern bzw. in der neutralen Faser. Bei der 4-Punkt-Biegung hingegen bleibt die maximale Spannung auf einer Länge erhalten, die dem Abstand der beiden inneren Auflagers entspricht, so dass der Spannungsabfall bis zu den äußeren Auflagern schärfer ist. Versuche mit uniaxialer Zugbelastung liefern geringere Festigkeiten als Biegeprüfungen, da das gesamte Volumen, welches unter Belastung steht, der maximalen Spannung ausgesetzt ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der beobachtete Festigkeitswert vom Testverfahren abhängt, genauer gesagt, von der Größe des belasteten Volumens und der Spannungsverteilung in der Probe. Eine Probe mit kleinerem Querschnitt bzw. einem kleineren belasteten Volumen V_1 wird auf Grund der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines bruchauslösenden Defektes im Spannungsbereich bei abnehmendem Volumen kleiner wird, eine größere Festigkeit σ_1 aufweisen als eine Probe, die ein größeres belastetes Volumen V_2 besitzt. Dieser Zusammenhang kann durch die folgende Gleichung quantifiziert werden {1}.

$$\sigma_2/\sigma_1 = (V_1/V_2)^{1/m} \quad (7)$$

Der Exponent m entspricht dabei dem Weibull-Modul.

Des Weiteren gibt es Hinweise darauf, dass die Oberflächenqualität der Prüfkörper eine Rolle spielt {38, 85}. Im System $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{Vol.-% SiC}$ konnte eine Verstärkungswirkung nur bei den Proben gefunden werden, bei denen zusätzlich zu der auf Zug belasteten Fläche beide Seitenflächen bis zu einer Stufe von $3\ \mu\text{m}$ poliert wurden. Wenn man bedenkt, dass ein Teil der Seitenflächen ebenfalls auf Zug belastet ist, wird diese Tatsache verständlich und es ist klar ersichtlich, dass die Werte, die verschiedene Autoren für die Biegefestigkeit angeben, nur dann verglichen werden können, wenn sie mit den gleichen Präparationsbedingungen erarbeitet worden sind.

Ebenso gibt es für die Bruchzähigkeit verschiedene Prüfmethode. Sie lassen sich prinzipiell in zwei Arten unterteilen, die entweder das Ausmessen eines Härteeindrucks und der sich von den Kanten ausbreitenden Risse auf einer polierten Fläche (indentation-Crack Length, ICL) oder die Festigkeitsmessung an gezielt eingekerbten Proben (Single Edge Notched Beam, SENB) beinhalten {86-88}. Die Werte, die z.B. bei der ICL-Methode gemessen werden, hängen zum einen von geometrischen Faktoren ab, zum anderen von dem System der Rissausbreitung unter dem Härteeindruck, welches der Auswertung zu Grunde gelegt wird.

2.4.2 Mechanische Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanokompositen

Um nun die aus der Literatur zitierten Festigkeitswerte verschiedener Autoren miteinander vergleichen zu können, ist daher eine genaue Kenntnis der Prüfbedingungen notwendig. Wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert, beeinflussen die Prüfbedingungen die gemessenen Werte der mechanischen Eigenschaften in erheblichem Maße. Vor diesem Hintergrund sollen die Werte, die als Übersicht in Tabelle 2 aufgeführt sind, betrachtet werden. Die Herstellungs- und Prüfbedingungen sind angegeben, so weit sie den Literaturstellen entnommen werden konnten. Wenn, wie z.B. bei Sternitzke et al. {26, 49} geschehen, mehrmals der gleiche SiC-Gehalt aufgeführt wurde, beruht das auf unterschiedlichen Herstellungs- und/oder Bearbeitungsmethoden.

Tabelle 2: Übersicht über die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen des Systems Al₂O₃/SiC. Soweit bekannt, sind Verdichtungs- sowie Präparationsbedingungen angegeben (HP: Heißpressen; PS: Druckloses Sintern; HV: Vickershärte).

Quelle	SiC-Gehalt [Vol.-%]	HV [GPa]	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	σ _B [MPa]	Dichte [g/cm ³ oder %]	Herstellung/Bemerkungen
13/Niihara	5 10		4,75 4,25	1050 900		HP (1600-1800°C, 30 MPa, N ₂ , t=?)
26,49/Sternitzke et al.	5 5 5 5	17,8 18,3 18,5 18,8	3,02 2,76 3,04 3,47	738 549 587 689	3,86 3,90 3,89 3,92	HP (1700°C, 20 MPa, 1h, Ar) HV mit 5 kg Last σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²), polierte Seiten
22/Walker et al.	5 10 20			560 670 740		HP (1700°C, 25 MPa, Ar/1% H ₂ /t=?) σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²), polierte Seiten
34/Wang et al.	5		4,7	523		HP (1600-1800°C, 30 MPa, N ₂ , 1h) σ _B im 3-PB-Modus (3·4 mm ²) K _{IC} nach Indentation-Fracture-Methode
27/Sternitzke et al.	5 5 5 10 10	18,8 17,8 18,6 18,2 18,7	3,47 3,02 2,95 3,52 3,27	689 738 668 539 678	3,92 3,86 3,92 3,91 3,88	HP (1700°C, 20 MPa, 1h, Ar) HV mit 5 kg Last σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²), polierte Seiten
24/Anyá	5 10 15		4,6 5,2 5,5	646 560 549	99,8 99,7 99,6	PS (1775°C, t=?, Atm.=?) σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²), polierte Seiten K _{IC} nach ICL-Methode
16/Zhao et al.	5 5 5	21,2 20,4 19,2	3,6 3,3 2,7	760 1001 586	99,9 99,9 98,3	HP (1640°C, 50 MPa, 1h, N ₂) PS (1775°C, 4h, N ₂)
33/Borsa et al.	10 10 10			638 625 688		HP (1700°C, 25 MPa, 1h, Ar) σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²), polierte Seiten
46/Davidge et al.	5 10 20		3,3 3,5 3,6	760 806 793		HP oder PS σ _B im 4-PB-Modus K _{IC} nach SENB-Methode
89/Gao et al.	5	19	4	1000		SPS (600K/min auf 1500°C, 40 MPa, Vakuum), σ _B im 3-PB-Modus, HV mit 10kg Last, K _{IC} mit SENB
68/Perez-Rigueiro et al.	5 20 20	18,8 18,9 18,5	3,6 3,6 3,4	451 473 436	3,87 3,79 3,76	HP (1700°C, 50 MPa, 30min, N ₂) σ _B im 3-PB-Modus HV mit 10kg Last K _{IC} nach SENB-Methode
23/Wu et al.	5			400-680		HP (1650°C, 20 MPa, 1h, Ar) σ _B im 4-PB-Modus (2·2,5 mm ²)
65/Assmann	2,5 5 10 15		2,3 2,2 2,15 2,3	370 415 510 490	97,5 96,6 98,7 98,9	PS (1650-1810°C, 4h, N ₂) σ _B im 4-PB-Modus (3·4 mm ²) an geglähten Proben (2h/1300°C/Ar) K _{IC} nach ICL-Methode
66/Aslan et al.	5		2,9-3,2	650	≥98,5	PS (1800°C, 1h, N ₂) σ _B im 3-PB-Modus
38/Poorteman et al.	5			558-803		HP (1550-1600°C) σ _B im 3-PB-Modus (3·4 mm ²) polierte Seiten

Auffällig ist die Unklarheit, die über den Verlauf der Biegefestigkeit bei steigendem SiC-Gehalt herrscht. Niihara {13} stellt ein Maximum der Festigkeit bei 5 Vol.-% SiC fest, welches bei etwa 20 Vol.-% in ein Plateau übergeht und im Folgenden konstant bleibt. Walker und Borsari {22} nähert sich dem Plateau von tieferen Werten und Davidge {46} findet fast keine Abhängigkeit der Festigkeit vom SiC-Gehalt, die Biegefestigkeit liegt zwischen 760 MPa bei 5 Vol.-% SiC und 806 MPa bei 10 Vol.-% SiC, wobei ein Bereich bis zu 20 Vol.-% SiC abgedeckt wurde. Anya {24} liefert wiederum Werte, die Niiharas Theorie von einem Maximum zu stützen scheinen, jedoch sind die Festigkeitswerte deutlich geringer als bei Niihara, ungefähr 650 MPa für 5 Vol.-% SiC und etwa 550 MPa im Bereich des Plateaus. Die Festigkeiten sind in Abhängigkeit vom SiC-Gehalt in Abbildung 6 graphisch dargestellt.

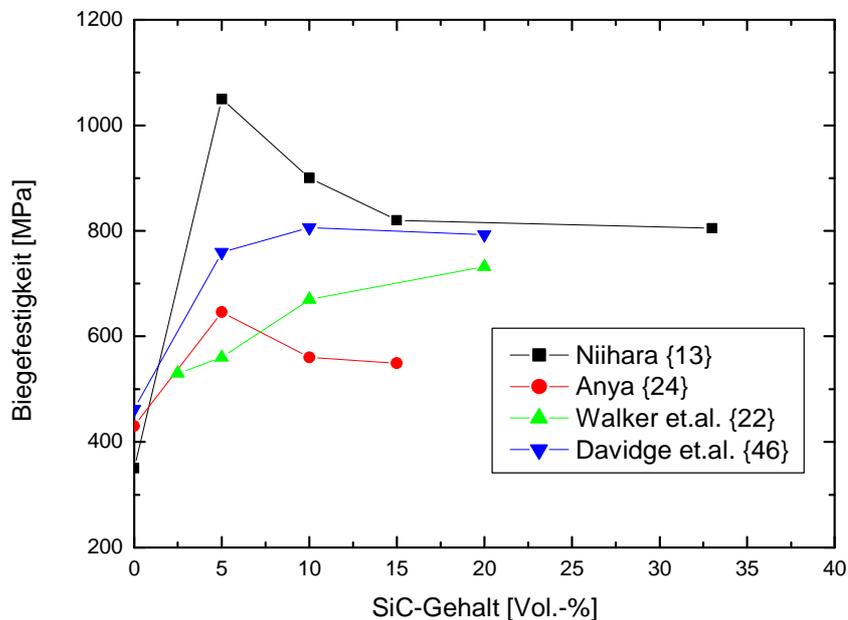


Abbildung 6: Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom SiC-Gehalt

Die Werte von Anya liegen deutlich niedriger als die von Niihara, zeigen aber den gleichen Verlauf. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Tatsache sein, dass die Werte von Niihara im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt wurden, die Werte von Anya hingegen im 4-Punkt-Biegeversuch.

Es bestehen große Unterschiede zum einen zwischen den Absolutwerten der Biegefestigkeit und zum anderen im Verlauf mit einem bzw. ohne ein Maximum. Die Gründe dafür sind unklar.

Erwähnenswert ist noch die Tatsache, dass Sternitzke festgestellt hat, dass die Größe der SiC-Partikel die Biegefestigkeit nicht beeinflusst. Bei unterschiedlichen SiC-Korngrößen erreichten sowohl die feinste Qualität als auch das größte der eingesetzten SiC-Pulver eine annähernd gleiche Festigkeit von rund 700 MPa {27, 37, 49} bei gleicher Matrixkorngröße von 3,5 μm . Die Biegefestigkeit ist vielmehr von der homogenen Verteilung der Sekundärphase abhängig. Jedoch wird die Verschleißfestigkeit von kleineren SiC-Korngrößen positiv beeinflusst {27, 49}. Es ist bekannt, dass die Festigkeit von der inversen Wurzel der Matrixkorngröße abhängt {4, 90}. In diesem Zusammenhang treten in den oben zitierten Arbeiten jedoch Unstimmigkeiten auf, denn ein Komposit mit einer kleineren Matrixkorngröße weist eine niedrigere Festigkeit von etwa 580 MPa auf {49}.

Die SiC-Partikel sind in allen Fällen sowohl in den Matrixkörnern als auch auf den Korngrenzen zu finden. In den Fällen, in denen eine Al_2O_3 -Vorstufe benutzt wird (z.B. Gao et al., {89}) oder eine Umwandlung $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erst während des Prozesses abläuft (Wang et al., {34}), wird die Position der Sekundärphase als „überwiegend innerhalb der Al_2O_3 -Körner“ beschrieben, ohne dies genauer zu quantifizieren.

Die Bruchzähigkeit der Komposite mit 5 Vol.-% SiC variiert zwischen 2 und 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Bei den Werten, die nach ICL-Methode bestimmt werden, ist nicht in allen Fällen die Gleichung angegeben, nach der K_{IC} bestimmt wurde. Auf Grund der vielfältigen Einflussfaktoren auf die Zähigkeitsbestimmung {86} ist eine vergleichende Beurteilung der Bruchzähigkeit, die von verschiedenen Autoren angegeben werden, nicht möglich.

2.5 Pulververarbeitung und Suspensionsherstellung

Die in Kap. 2.3.2 vorgestellten in-situ Verfahren zur Herstellung keramischer Nanokomposite sind gut geeignet, um eine nanodisperse Verteilung der Sekundärphasenpartikel zu erzielen. Auf Grund des teilweise hohen Kosten- und Sicherheitsaufwandes konnten sie sich jedoch nicht über den Labormaßstab hinaus etablieren. Die zunehmende Verfügbarkeit keramischer Pulver mit Primärpartikelgrößen im Nanometerbereich sowohl für oxidische als auch nichtoxidische Rohstoffe lässt die Bedeutung gängiger Verfahren zur Herstellung stabiler mehrkomponentiger Suspensionen wachsen. Hierbei haben sich auf Grund des niedrigen Kosten- und Sicherheitsaufwandes vor allem wässrige Systeme durchgesetzt, sofern die zu verarbeitenden Pulver dies erlauben. Auch im Bereich von nanoverstärkten Kompositkeramiken können durch geeignete Arbeitstechniken homogene Matrixgefüge und Dispersoidverteilungen erzielt werden, welche für bessere Materialeigenschaften verantwortlich sind {7}. Daher sollen im Folgenden grundlegende Aspekte zur kolloidalen Verarbeitung keramischer Pulver im Hinblick auf die Herstellung von Mehrkomponentensystemen erläutert werden.

Die Wahl der Ausgangspulver ist ebenso für die Mikrostruktur der resultierenden Komposite ausschlaggebend. Eine hohe Sinteraktivität, einhergehend mit einer geringen Partikelgröße und einer engen Korngrößenverteilung, gewährleistet die Verdichtung unter Bedingungen, die ein abnormales Kornwachstum der Matrix sowie eine Vergrößerung der Sekundärphasenpartikel verhindern. Die Bildung von Fremdphasen während des Sintervorganges kann durch die Verwendung hochreiner Ausgangspulver vermieden werden {13, 44, 91}.

Als Matrixwerkstoff zur Herstellung von Nanokompositen auf Al_2O_3 -Basis kommen neben Korund auch Übergangstonerden in Frage ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$). Von allen Materialien ausgehend gelingt die Herstellung gemischt inter- und intragranularer Komposite. Die Anteile an inter- bzw. intragranularen Sekundärphasenpartikeln variiert je nach Ausgangsmaterial, hängt aber auch von den gewählten Sinterbedingungen ab {15, 92}. Wird als Ausgangsbasis nicht Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) genommen, sondern Korundvorstufen, führt das jedoch zu inhomogenen Sintergefügen mit geringer Dichte {15, 32}. Dem kann allerdings durch den Einsatz von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Impfkristallen zur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. zur $\text{AlO}(\text{OH})$ -Matrix entgegen gewirkt werden. Auf Grund der beschleunigten Verdichtung im Vergleich zu den Systemen ohne Impfkristalle sinkt der Anteil an intragranularer Sekundärphase deutlich bzw. die Systeme werden überwiegend intergranular {32, 71}.

Die Verdichtung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kann ebenfalls durch die Zugabe von Sinteradditiven wie MgO oder Y_2O_3 gefördert werden. Diese Additive besitzen zudem eine hemmende Wirkung auf das Kornwachstum, regulieren somit das Gefüge und erlauben eine drucklose Verdichtung der Korund-Matrix-Komposite auf über 98 % der theoretischen Dichte bei Temperaturen um 1800 °C [21].

Neben der Auswahl eines geeigneten Ausgangspulvers ist die optimale Aufbereitung und die Verarbeitung keramischer Pulver eine wichtige Voraussetzung zum Erreichen von defektminimierten keramischen Formkörpern mit möglichst homogener Verteilung der Sekundärphasen. Zur Herstellung homogener Grün- und/oder Sintergefüge müssen ausreichend stabilisierte und deagglomerierte Suspensionen vorliegen. Die Wechselwirkungen zwischen der Pulveroberfläche einerseits und dem vorliegenden Dispergiermedium sowie Prozesshilfsmitteln aller Art andererseits beeinflussen unmittelbar die Eigenschaften der Suspensionen. Zu den Hilfsmitteln zählen sowohl Dispergierhilfen bzw. Oberflächenmodifikatoren, Basen oder Säuren zur Einstellung des pH-Wertes als auch Sekundärphasenpartikel und nanoskalige Sinteradditive oder Impfkristalle (siehe Abbildung 7).

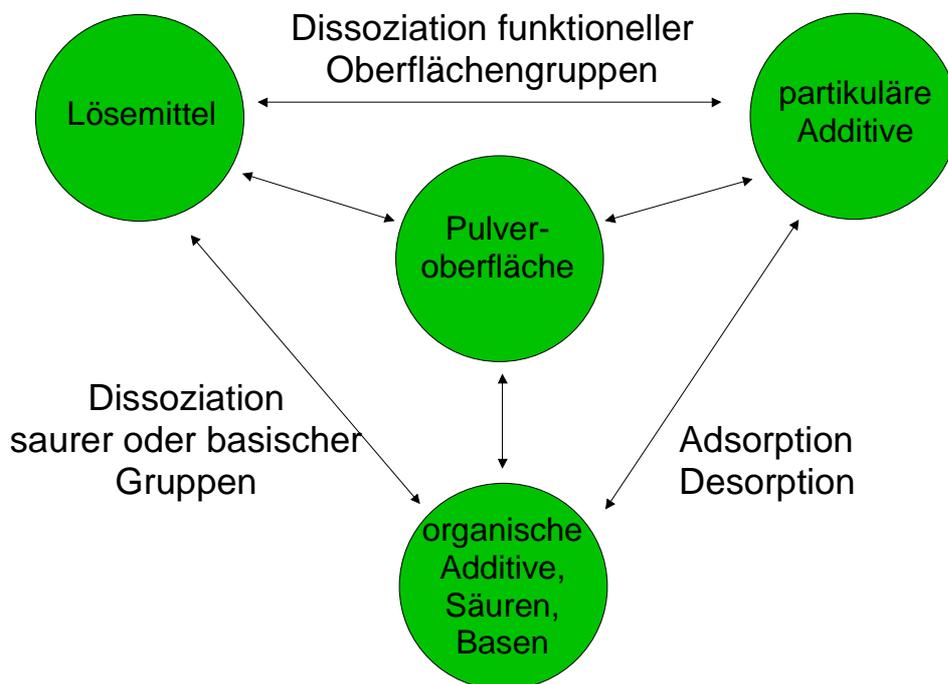


Abbildung 7: Wechselwirkung zwischen den Einzelkomponenten einer Suspension

Der Dispergierzustand von keramischen Pulvern in einer Suspension wird nach einer Theorie von B.V. Derjaguin, L.D. Landau, J.V.W. Verwey und J.T.G. Overbeek (DLVO-Theorie) im Wesentlichen von den interpartikulären Kräften bestimmt. Die Resultierende der interpartikulären Kräfte setzt sich aus elektrostatischer Abstoßung, Bornscher Abstoßung (kurzreichweitige Abstoßung, bei der sich die Elektronenhüllen der Atome bzw. Moleküle durchdringen) und Van der Waals-Anziehung zusammen. Eine stabile Suspension und eine gute Dispergierung, d.h. die Abwesenheit von Agglomeraten, ergeben sich, wenn die abstoßenden Kräfte überwiegen. Der Verlauf der Wechselwirkungsenergien als Funktion des Abstandes von der Teilchenoberfläche ist in Abbildung 8 dargestellt.

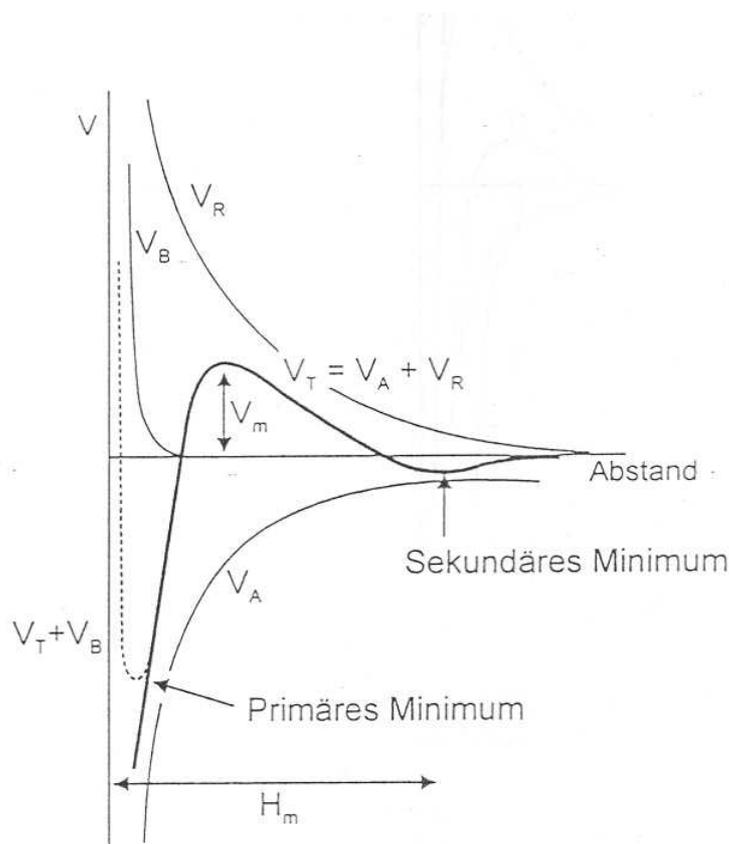


Abbildung 8: Freie Wechselwirkungsenergie (V_T) als Resultierende aus elektrostatischer Abstoßung (V_R), Bornscher Abstoßung (V_B) und Van der Waals-Anziehung (V_A) als Funktion des Abstandes der Inertpartikel (nach DLVO-Theorie {93})

Die Wechselwirkungsenergie ist in bedeutendem Maße von der elektrostatischen Abstoßung abhängig, welche ihrerseits eine Funktion des Oberflächenpotentials sowie der Ausdehnung der diffusen Schicht darstellt. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 9 dargestellt.

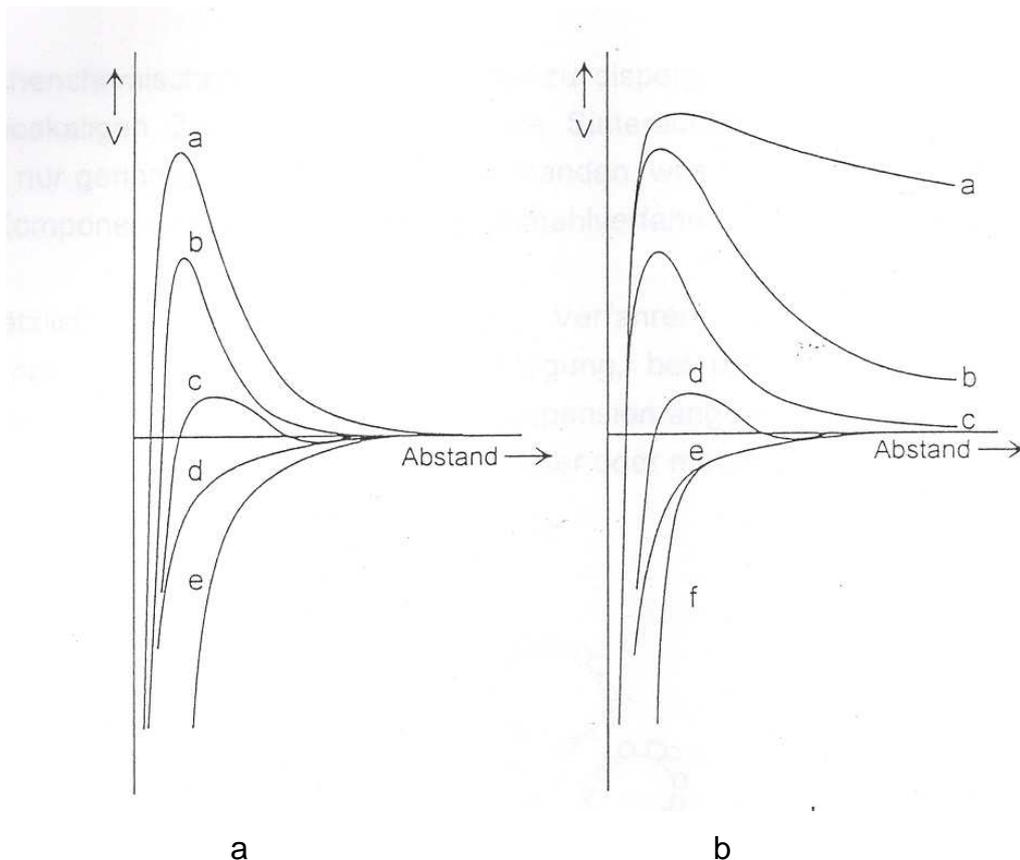


Abbildung 9: Abhängigkeit der Resultierenden der Wechselwirkungsenergie bei verschiedenen Oberflächenpotentialen (a) mit $\Psi_0^a > \Psi_0^b > \Psi_0^c \dots$ und bei verschiedenen Ionenstärken (b) mit $I^a > I^b > I^c \dots$ bei konstantem Ψ_0

Bei hohen Elektrolytgehalten im umgebenden Lösungsmittel kann es vorkommen, dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte auf Grund der Kompression der diffusen Schicht für alle Teilchenabstände nur schwach ausgeprägt sind, so dass die Van der Waals-Anziehung dominiert. Daher kann eine wirksame elektrostatische Stabilisierung nur dann erfolgen wenn die Oberflächenladung maximiert wird und gleichzeitig eine geringe Ionenstärke im umgebenden Medium minimal ist. Wenn demzufolge die Dispergierung keramischer Pulver mit einer Änderung der Oberflächenladung verbunden ist, können die Ergebnisse elektrokinetischer Messungen wie z.B. des Zetapotentials dazu heran gezogen werden, optimale Bedingungen zur Suspensionsherstellung und -verarbeitung zu definieren {8, 94, 95}. Überschüssige Dispergierhilfen oder Oberflächenmodifikatoren, die nicht auf der Pulveroberfläche anbinden, können die Ionenstärke im umgebenden Medium erhöhen und somit die Stabilisierung negativ beeinflussen. Des Weiteren ziehen sie, insbesondere bei nicht oxidischen Pulvern, eine aufwendige Kalzinierung nach sich {97, 98}.

Die Herstellung mehrkomponentiger keramischer Suspensionen setzt die kolloidale Verarbeitung unterschiedlicher Pulver zu einer möglichst homogenen und stabilen Suspension voraus. Die im Allgemeinen stark unterschiedlichen Dichten und Partikelgrößen sowie eine unterschiedliche Oberflächenchemie der zu dispergierenden Komponenten müssen dabei berücksichtigt werden. Die nanoskalige(n) Zweitphase(n), Verstärkungsphasen oder Sinteradditive, sind darüber hinaus meist nur in geringen Volumenanteilen vorhanden, was die Anwendung konventioneller Nassmahlverfahren erschwert bzw. eine aufwendigere Prozessführung notwendig macht, um eine homogene Dispergierung zu erzielen.

Im Prinzip stehen mehrere Möglichkeiten zur Herstellung mehrkomponentiger Suspensionen zur Verfügung, bei denen entweder eine gemeinsame Dispergierung erzielt werden kann (polydisperse Systeme), oder die Partikel, welche die Matrix bilden, werden mit einer Zweitphase beschichtet (Abbildung 10).

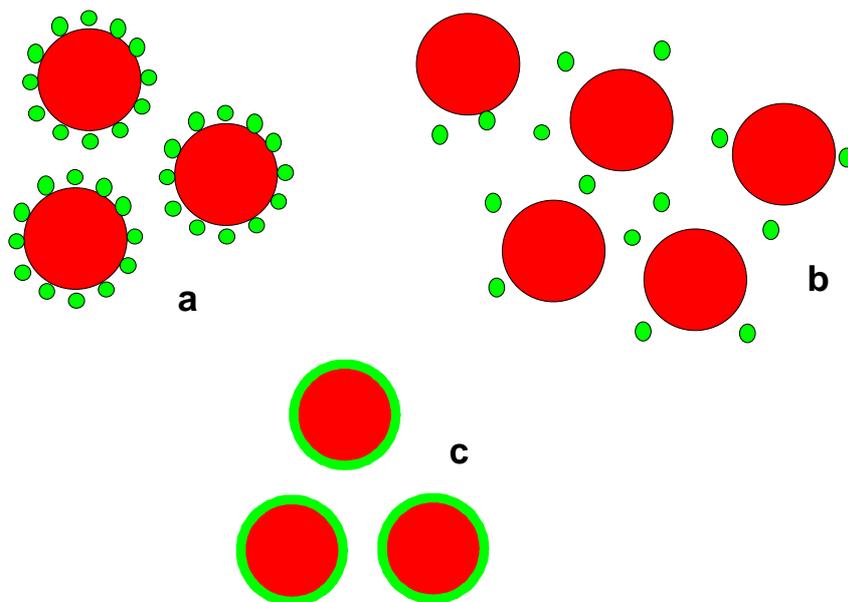


Abbildung 10: Arten keramischer Mehrkomponentensuspensionen: (a) elektrostatische oder chemische Ankopplung der Sekundärphase (Heterokoagulation); (b) polydisperses System mit statistischer Verteilung der Sekundärphase, (c) anorganische Beschichtung der Pulveroberfläche

Um eine gemeinsame Dispergierung von Matrixpartikeln und Zweitphasen unter gleichen Bedingungen (Lösungsmittel, Dispergierhilfe, pH-Wert) realisieren zu können, müssen die verschiedenen Pulver gleiche oberflächenchemische Eigenschaften besitzen. Hierzu muss ggf. die Oberfläche einer oder mehrerer Komponenten durch Oberflächenmodifikation

einander angepasst werden {44, 96, 99, 100}. Eine statistische Verteilung der Sekundärphasen ist charakteristisch für die auf diese Weise hergestellten Suspensionen.

Die Sekundärphasenpartikel können jedoch auch direkt an der Oberfläche des Matrixpulvers angebunden werden, wozu eine elektrostatische Wechselwirkung auf Grund anziehend wirkender Coulomb-Kräfte notwendig ist. Die so hergestellten Suspensionen zeichnen sich durch Stabilität gegenüber einer Entmischung aus {18, 22, 33, 101}. Aber auch hier gilt die Tatsache zu beachten, dass die entgegen gesetzten Oberflächenladungen erst erzeugt werden müssen.

Die Verwendung bifunktioneller Kopplungsmoleküle, die mit ihren funktionellen Gruppen an die Oberflächen beider Pulver kovalent anbinden können, erlaubt eine stabile Ankopplung der Sekundärphase(n) auf der Oberfläche der Matrixpulver. Die Möglichkeit, ein hydrophobes Pulver in Wasser zu dispergieren, ergibt sich aus einem thermodynamischen Zwangsprinzip, nachdem mit bipolaren Molekülen (z.B. Emulgatoren), deren hydrophobes Molekülteil an der Oberfläche des hydrophoben Pulvers ankoppelt. Dadurch werden die Partikel nach außen hin hydrophiliert und eine Redispergierung in Wasser ermöglicht.

Eine Oberflächenmodifizierung geht aber in den meisten Fällen dem eigentlichen Beschichtungsvorgang voraus. Insbesondere nanoskalige Sinteradditive werden auf diese Weise auf der Oberfläche größerer Matrixpartikel verankert {100, 102}.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Beschichtung eines Pulvers mit einer anorganischen Hülle dar. Dabei wird ausgehend von organischen oder anorganischen Precursoren (Salze oder Metall-Alkoxide) die Sekundärphase auf der Oberfläche des Matrixpulvers abgeschieden. Durch Variation der Reaktionsführung lassen sich sowohl partikuläre als auch dichte Beschichtungen herstellen {103-107}. Die zunächst dabei entstehenden Verbindungen sind wegen ihrer amorphen oder hydroxidischen Struktur von Nachteil. Zu ihrer Kristallisation müssen zum Teil Temperaturen von mehr als 1000 °C aufgewandt werden, was zu einer Aggregation der Pulver führt und eine aufwendige Nachbehandlung in Form eines Mahlprozesses nach sich zieht, um die Aggregate aufzubrechen {33, 108}. Eine Hydrothermalbehandlung bietet eine weitaus schonendere Möglichkeit zur Kristallisation der beschichteten Partikel {32}. Wegen des aufwendigen Processings sind diese Methoden jedoch nicht über den Labormaßstab hinaus etabliert.

Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung von mehrkomponentigen Suspensionen setzen eine Dispergierbarkeit der Pulver in wässriger Umgebung voraus, da sie nur dann effektiv eingesetzt werden können. Insbesondere nanoskalige Sekundärphasenpartikel bereiten auf Grund ihrer Neigung zur Agglomeration, die auf der anziehenden Wirkung von Van-der-Waals-Kräften beruht, erhebliche Schwierigkeiten {33, 44}. Hier erweist es sich von Vorteil, vor dem eigentlichen Homogenisieren die nanoskaligen Partikel durch eine Behandlung mit Ultraschall zu deagglomerieren und verbleibende Grobanteile durch

Sedimentation abzutrennen {22, 33}. Es ist also offensichtlich, dass der geeigneten Dispergierung der Pulver mit zunehmender Feinheit eine immer größere Bedeutung zukommt, denn die Herstellung von Nanokompositen mit homogen verteilter Sekundärphase setzt eine homogene Dispergierung der Additive in der Ausgangssuspension voraus.

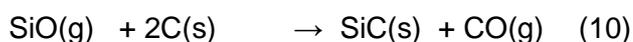
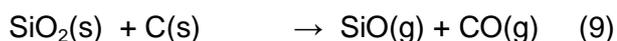
2.6 Über die Herstellung von SiC

Zur Herstellung von SiC werden prinzipiell vier Methoden genutzt: (1) Abscheidung aus der Gasphase (CVD) {109}, (2) Sol-Gel Verfahren {110, 111}, (3) Aufkohlung und (4) karbothermische Reduktion von SiO₂ {112}. Der Acheson Prozess, der eine Form der karbothermischen Reduktion darstellt, ist das wohl bekannteste Verfahren. Bei diesem Verfahren, welches eine Temperatur über 2400 °C erfordert, wird α-SiC produziert. Im Temperaturbereich von 1400 °C bis etwa 2000 °C wird die β-Phase gebildet {112}.

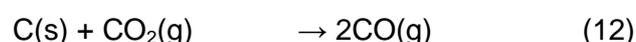
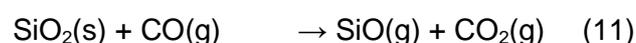
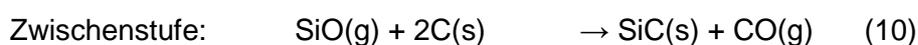
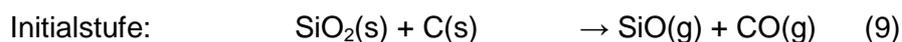
Die Reaktion von SiO₂ und Ruß zu SiC und CO kann durch folgende Summengleichung beschrieben werden:



Diese Gleichung stellt eine Vereinfachung dar, da die Reaktion zahlreiche Zwischenstufen durchläuft. In der Literatur sind zwei Mechanismen bekannt und akzeptiert, welche die Reaktion in ihrer Ausführlichkeit darstellen {113-116}. Der erste Mechanismus beinhaltet die Reaktion von festem SiO₂ mit festem Kohlenstoff zur Bildung von SiC. Unter Bildung von gasförmigem SiO kann die Reaktion folgendermaßen dargestellt werden:



Der andere Mechanismus teilt die Reaktion in drei Stufen auf: eine Initialstufe, eine Zwischenstufe und die Endstufe. Sie werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben:



Die Endstufe dieser Reaktion ist erreicht, wenn entweder Kohlenstoff oder SiO_2 vollständig verbraucht sind.

Der Unterschied dieser beiden Mechanismen besteht in der Produktion bzw. im Vorhandensein von SiO und CO . Bei dem ersten Mechanismus werden beide Substanzen ausschließlich aus einer Festphasenreaktion gebildet (Gl. 9), beim zweiten taucht diese Festphasenreaktion nur während der Startphase auf und wird später durch die Reaktionen gemäß Gleichung 10 bis 12 ersetzt. Solange auf diese Art SiO und CO gebildet werden, wird die Reaktion nach Gl. 9 nicht ablaufen, sondern es bleiben Gl. 10 bis 12 dominant {117}.

Wie bereits im Kap. 2.3.2.2 beschrieben, wurde auf diese Weise auch ein Gemisch aus Al_2O_3 - und SiC -Pulvern hergestellt. Diese wurden jedoch nicht zu Kompositen weiterverarbeitet.

Wie aus der Literatur bekannt ist {114-116}, endet die Reaktion von SiO_2 und Ruß zu SiC genau dann, wenn einer der beiden Reaktionspartner verbraucht ist.

In der Literatur findet man für die carbothermische Reduktion von SiO_2 durch Ruß gemäß Gleichung (13) die freie Enthalpie der Reaktion durch folgende Gleichung gegeben {128}:

$$\Delta G^0 = 609,023 - 0,351 \cdot T \text{ (kJ/mol)} \quad (13)$$

Die Temperatur wird dabei in K angegeben. Für die Reduktion von SiO_2 mit Ruß ist demnach eine Mindesttemperatur von 1463 °C erforderlich. Aus der Literatur ist außerdem zu entnehmen, dass bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von SiO_2 (1710 °C) bei steigenden Temperaturen, d.h. je näher man dem Schmelzpunkt kommt, der Verlust von SiO infolge der gasförmigen Zwischenprodukte der Reaktion immer mehr abnimmt {129} und infolge dessen mehr SiC gebildet wird.

3. Zielsetzung

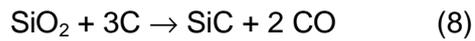
Das Interesse an keramischen Kompositen mit einer nanoskaligen Sekundärphase zur Verstärkung wurde vor allem durch die Arbeiten von Niihara zu Beginn der neunziger Jahre geweckt. Eines der am meisten erforschten Systeme dürfte das System Al_2O_3 mit SiC als Sekundärphase sein. Allerdings konnte bisher niemand die von Niihara berichtete Festigkeitssteigerung von 350 MPa für reines Al_2O_3 auf 1050 MPa für den Zusatz von 5 Vol.-% SiC {13, 44} reproduzieren.

Der dabei von Niihara postulierte „Nano-Effekt“ konnte von anderen Autoren nicht beobachtet werden. Vielmehr scheinen andere Mechanismen eine Rolle zu spielen, wie z.B. die Verstärkung der Korngrenzen, was sich durch den Wechsel im Bruchmodus von transgranular nach intragranular äußert. Die Festigkeit wird zudem stark von der Probengeometrie und dem Bearbeitungszustand der Biegeproben beeinflusst. So spielt es etwa eine Rolle, ob die Seitenflächen der Biegeproben, die ja ebenfalls zu einem gewissen Anteil im für keramische Werkstoffe ungünstigen Zugspannungsbereich liegen, poliert sind oder nicht {38}.

Ein ebenso wesentlicher Faktor für die Verbesserung der Bruchfestigkeit einer Al_2O_3 -Matrix durch eine Sekundärphase ist deren gleichmäßige Verteilung innerhalb des Matrixmaterials. Diese These konnte vor allem durch die Arbeiten von Sternitzke et al. {327, 337} belegt werden, die bei einer Versuchsreihe mit verschiedenen SiC-Fractionen bei der kleinsten Fraktion (ca. 12 nm Ausgangsgröße) und bei einem submikronen SiC-Pulver ($d_{50} \approx 200$ nm) fast die gleiche Biegefestigkeit feststellen konnten.

Die dabei eingesetzten Verfahren umfassen konventionelle „mixed-Powder“-Routen, aber auch die in-situ Herstellung sowohl des Matrixwerkstoffes als auch der Verstärkungsphase. Die in-situ Reaktionen, welche die Sekundärphase erzeugen, beruhen entweder auf dem Einsatz von (Poly)carbosilanen, was die Entstehung organischer Reste in nicht unerheblichen Mengen mit sich bringt, oder auf der Reduktion natürlich vorkommender Aluminiumsilikate, was eine definierte Erzeugung der Sekundärphase in der benötigten Menge (≤ 20 Gew.-%) nicht erlaubt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher zunächst neue Möglichkeiten zur in-situ-Erzeugung von SiC erarbeitet werden, um eine möglichst homogene Verteilung nanoskaliger SiC-Partikel zu erreichen, mit dem Ziel, die mechanischen Eigenschaften des Matrixwerkstoffes zu verbessern. Die Bildung der SiC-Partikel soll über die carbothermische Reduktion von SiO_2 gemäß Gleichung (8) erfolgen.



Die Reaktion, die im Folgenden „Reaktionskalzinierung“ genannt wird, muss unter inerten Bedingungen ablaufen.

Wichtig für die Eigenschaften der aus den reaktionskalzinierten Pulvern hergestellten Kompositwerkstoffe sind unter anderem eine vollständige Umsetzung des SiO_2 zu SiC, da die (Warm)Festigkeit und das Kriechverhalten durch eine amorphe SiO_2 -haltige Grenzflächenphase negativ beeinflusst werden, sowie eine möglichst homogene SiC-Verteilung. Dazu ist es notwendig, die angestrebte homogene Verteilung der Sekundärphase bereits durch eine homogene Verteilung der Ausgangspulver (Al_2O_3 , SiO_2 und Ruß) zu realisieren.

Daher sollen in einem ersten Schritt durch kolloidale Verarbeitungstechniken homogene $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Ruß}$ -Pulver hergestellt werden. Hierbei soll in einem ersten Ansatz ein Coatingverfahren zur Anwendung kommen, bei dem durch eine Fällungsreaktion eine SiO_2 -Schicht wahlweise auf Al_2O_3 oder auf den Rußpartikeln gebildet wird und eine Dispergierung des gecoateten Pulvers in einer wässrigen Suspension von Ruß oder Al_2O_3 erfolgt.

Ein weiterer Ansatz beinhaltet den Einsatz von partikulärem SiO_2 als Si-Quelle. Er bietet die Möglichkeit, hohe SiC-Gehalte (≥ 10 Gew.-%) zu erzeugen, da in diesem Fall das SiO_2 in partikulärer Form und nicht als Schicht vorliegt. Hierbei sollen verschiedene Rußarten und SiO_2 -Quellen (ein hydrophiles und ein hydrophobes Aerosil) zum Einsatz kommen. Der Vorteil beim Einsatz partikulärer Rohstoffe liegt darin, dass außer den zur Herstellung einer stabilen Suspension benötigten Prozessadditiven keine weiteren organischen Substanzen zum Einsatz kommen und somit eine Gefährdung der unmittelbaren Umwelt durch nicht vollständig verbrannte Produkte ausgeschlossen werden kann.

Die Optimierung der Verteilung der verschiedenen Pulver in einem wässrigen Medium erfordert eine genaue Kenntnis der Oberflächenchemie der Pulver. Je nach Verlauf der Zetapotentialkurven wird nach dem Prinzip der Heterokoagulation (unterschiedliche Oberflächenladungen führen zu einem „gecoateten“ Pulver) oder in einem polydispersen System (gleiche Oberflächenladungen) gearbeitet.

Da die Temperatur, bei der die carbothermische Reduktion von SiO_2 gemäß Gl. (8) stattfinden kann, über der für Al_2O_3 üblichen Sinter Temperatur von etwa $1400\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, ist mit der Entstehung von Aggregaten zu rechnen. Hier gilt es, einen Kompromiss zwischen der zur Bildung von SiC notwendigen Temperatur und der Minimierung der Aggregatbildung zu

finden. Außerdem muss versucht werden, die entstandenen Aggregate durch einen geeigneten Mahlprozess zumindest teilweise wieder zu beseitigen.

Die Arbeiten an den partikulären Systemen sind in einem Flussdiagramm wiedergegeben.

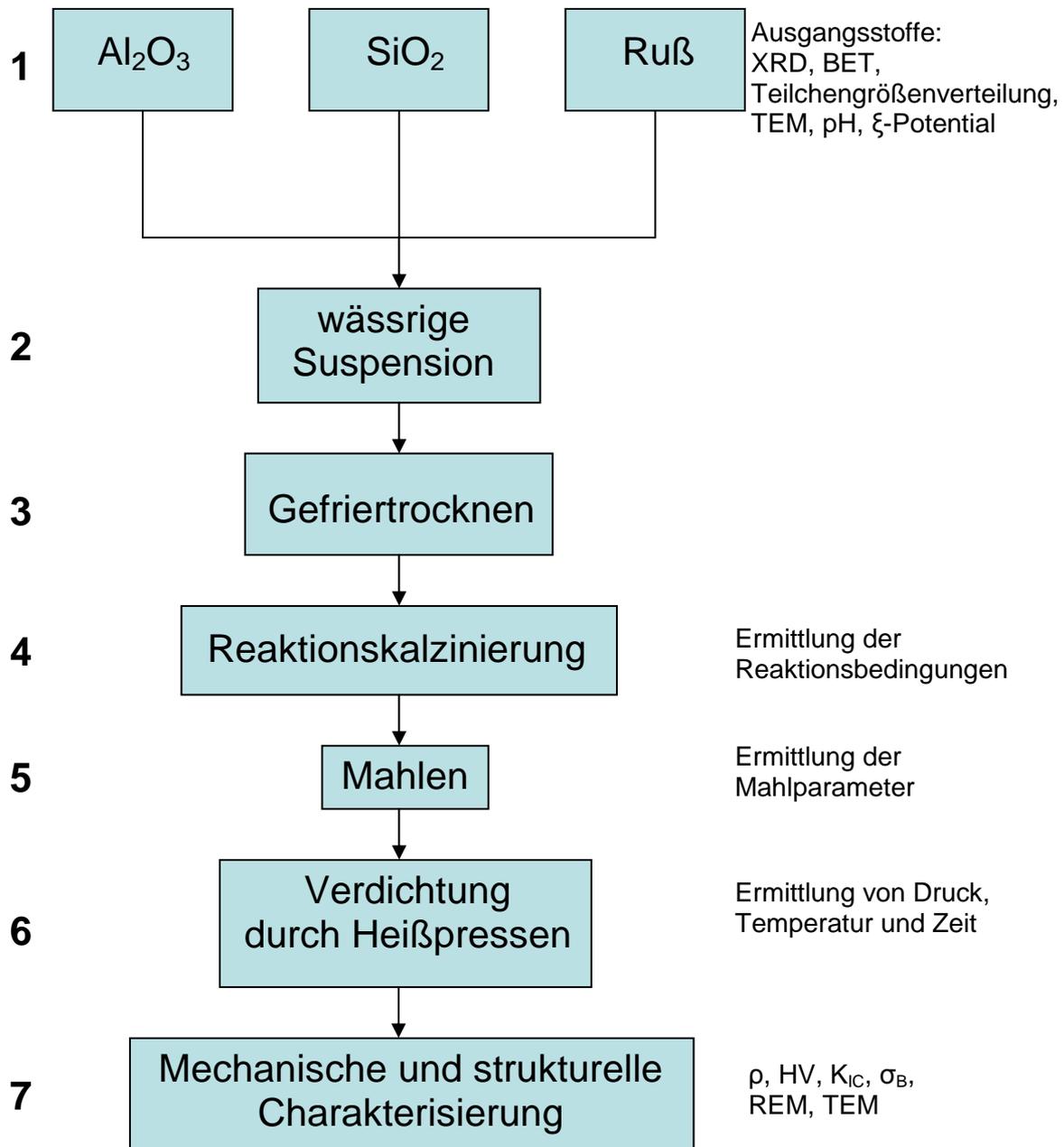


Abbildung 11: Flussdiagramm der geplanten Arbeiten für partikuläre Systeme

Die Arbeiten an den Systemen, bei denen ein Coating durchgeführt wird, gestalten sich experimentell aufwendiger und sind in der Abbildung 12 dargestellt. Die wässrige Suspension aus gecoateten Partikeln und dem korrespondierenden Partner wird gemäß den Schritten 3-7 aus Abbildung 11 weiter behandelt und verarbeitet.

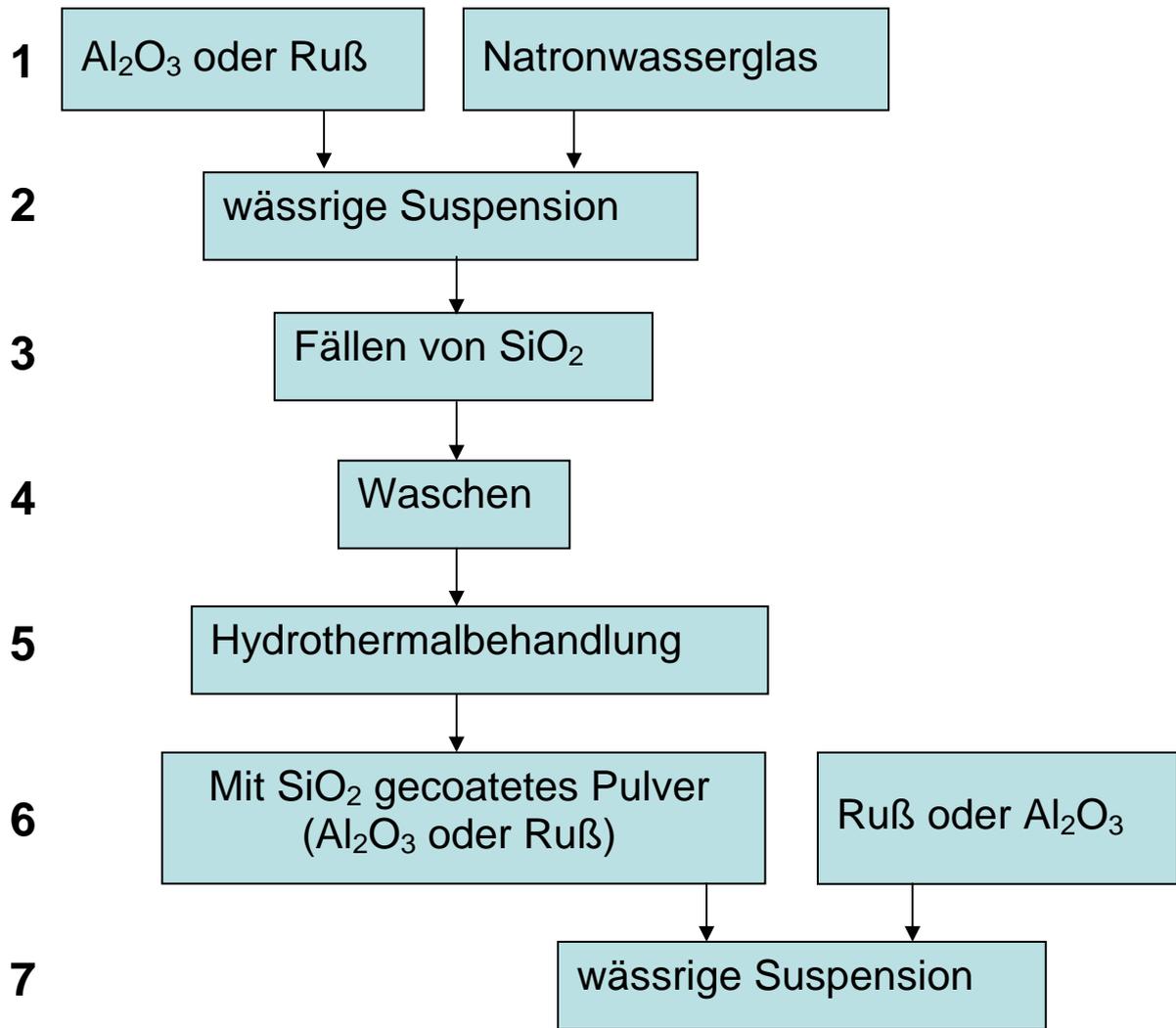


Abbildung 12: Coaten von Al_2O_3 bzw. Ruß mit SiO_2 . Die Weiterverarbeitung der gecoateten Partikel erfolgt gemäß den Schritten 3-7 aus Abbildung 11.

4. Experimenteller Teil

4.1 Charakterisierungen der Ausgangsmaterialien

4.1.1 Qualitative Phasenanalyse

Die qualitative Phasenanalyse der Ausgangspulver wurde an einem Röntgendiffraktometer der Fa. Phillips (X'Pert MRD) durchgeführt. Das hoch auflösende Gerät arbeitet mit einer minimalen Schrittweite von 10^{-4}° . Die Messungen wurden unter Anwendung der Bragg-Brentano Messgeometrie durchgeführt, wie sie in Abbildung 13 dargestellt ist.

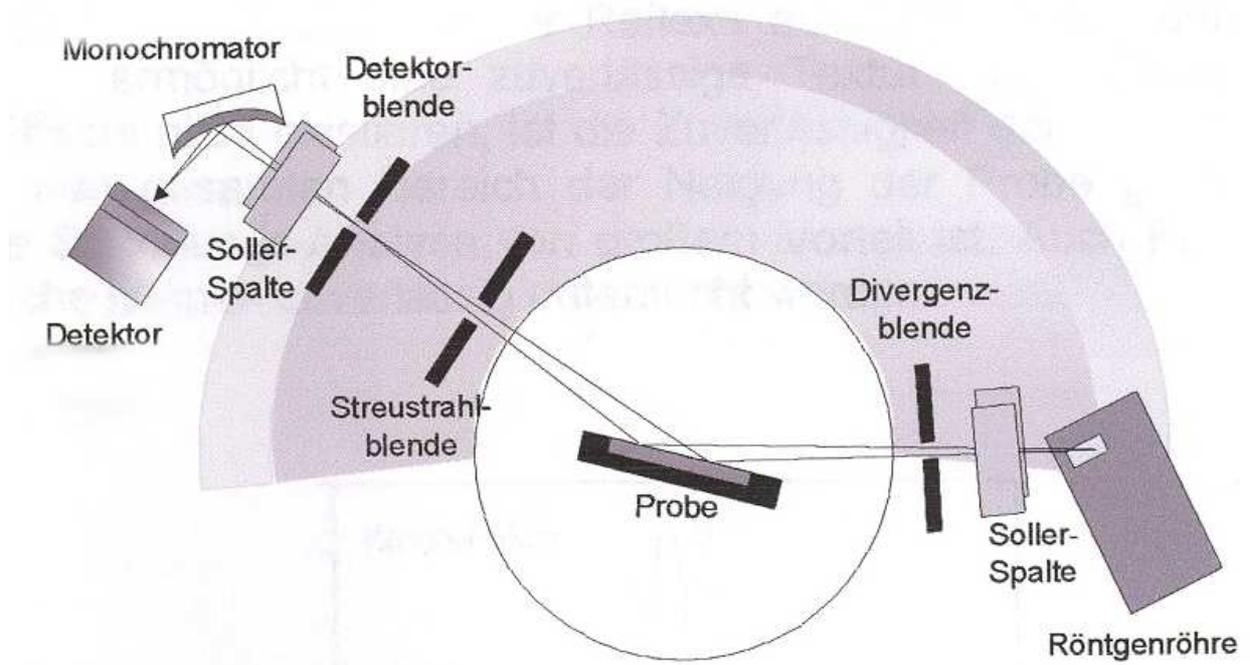


Abbildung 13: Messanordnung zur qualitativen Phasenanalyse mit Bragg-Brentano-Geometrie

Zur Messung wurden die Pulverproben in die Mulde eines Glasträgers gefüllt. Mit Hilfe eines Graphit-Monochromators wurde die zur Messung verwendete $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ Strahlung herausgefiltert. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 1,2 kW (40 kV, 30 mA) betrieben. Die Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von 20° bis 110° und einer Winkelgeschwindigkeit von $0,08^\circ/\text{min}$ aufgenommen und durch Vergleich mit den Diffraktometer-Linien der Standards der PCPDF-Datei qualitativ ausgewertet.

Einige Diffraktogramme wurden mit dem Diffraktometer D-500 der Fa. Siemens aufgenommen. Die Messparameter sowie die Messgeometrie waren vergleichbar, der Messbereich umfasste in der Regel 20° bis 80°.

4.1.2 Primärpartikelgröße und Kornform

Zur Abschätzung der Primärpartikelgröße und der Kornform wurden Aufnahmen der Pulver mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Modell JEM-200CX der Fa. Jeol) angefertigt. Dazu wurden zunächst wässrige Suspensionen der Partikel hergestellt. Im Anschluss daran wurden mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze in die wässrigen Suspensionen eingetaucht, getrocknet und danach im TEM untersucht.

4.1.3 Teilchengrößenverteilung

Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung wurde ein Ultrafine Particle Analyzer (UPA 400 der Fa. Grimm Labortechnik GmbH) eingesetzt, welcher nach dem Laserrückstreuverfahren bei einer Wellenlänge von 780 nm arbeitet.

Die zu charakterisierenden Suspensionen wurden mit deionisiertem Wasser auf etwa 0,5 Gew.-% verdünnt und 2 min in einem Desintegrator mit Ultraschall behandelt.

Die ermittelten Größen der Verteilung d_{10} , d_{50} und d_{90} wurden als Mittelwert aus drei aufeinander folgenden Messungen bestimmt.

4.1.4 Dichte

Die Dichte der Pulver wurde an einem Helium- Gaspiknometer Ultrapyknometer 1000 der Fa. Quantachrome gemessen. Die Pulverproben wurden zuvor in einem Vakuumtrockenschrank bei 100 °C getrocknet. Es wurde der Mittelwert aus 5 aufeinander folgenden Messungen genommen.

4.1.5 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde nach der BET-Methode (Brunauer, Emmet, Teller) bestimmt. Sie beruht auf der Adsorption einer monomolekularen Gasschicht auf der Pulveroberfläche. Aus dem Platzbedarf des verwendeten Gases und dem adsorbierten Gasvolumen lässt sich die spezifische Oberfläche der Pulverproben berechnen.

Die Messungen wurden an Geräten der Fa. Quantachrome (Modell Autosorb 6B) oder der Fa. Micromeritics (Modell ASAP 2400 V3.00) mittels Stickstoffadsorption bei -196 °C durchgeführt. Vor der Messung wurden die Pulver 2 h bei 100 °C unter Vakuum ausgeheizt, um ein vollständig trockenes Pulver zu erhalten.

Unter Verwendung der bereits bestimmten Dichte der Pulver (ρ_{Pulver} in g/cm³) kann aus der spezifischen Oberfläche S_{BET} (m²/g) die mittlere Teilchengröße d_m (in nm) nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$d_m = 6000 / (\rho_{\text{Pulver}} \cdot S_{\text{BET}}) \quad (14)$$

Da Gleichung (14) unter der Annahme gleich großer Kugeln mit glatter Oberfläche gilt, dienen die daraus ermittelten Werte einer ersten Orientierung.

4.1.6 Zetapotential

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert wurden Messungen des Zetapotentials an einem Zetasizer 4 der Fa. Malvern durchgeführt. Dazu wurden hoch verdünnte wässrige Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 0,1 Gew.-% mit NH₃ auf einen pH-Wert von 10,5 eingestellt und mit 0,1-n HCl auf pH 3 titriert. Die Messwertaufnahme sowie die Bestimmung des isoelektrischen Punktes erfolgten computerunterstützt.

Eine Vorbehandlung der Pulver erfolgte nur in so fern, dass verwendete Dispergierhilfen (z.B. Tween 80 als Dispergierhilfe für den Ruß) der zu messenden Suspension in der in Kap.

4.2 beschriebenen Menge zugegeben wurden, um den Ionenhintergrund so weit wie möglich dem realen Fall anzupassen. Ansonsten wurden die Pulver im Anlieferungszustand vermessen, d.h. ohne vorheriges Waschen oder Oberflächenmodifizierung.

4.1.7 pH-Wert

Der pH-Wert der Pulver wurde nach DIN ISO 787/9 als pH-Wert einer wässrigen Dispersion mit 5 Gew.-% des zu messenden Pulvers bestimmt. Dazu wurden 2 g Pulver mit deionisiertem Wasser auf 40 g aufgefüllt und 1 min mit einem Magnetrührer gerührt. Nach etwa 60 s konnte ein konstanter pH-Wert abgelesen werden.

4.2 Herstellung der Precursorsuspensionen zur in situ Erzeugung von Al₂O₃/SiC- Pulvern

In diesem Abschnitt werden zunächst die Systeme vorgestellt, bei denen eine Schicht als SiO₂-Quelle diente (Kap. 4.2.1), worauf die Systeme folgen, bei denen partikuläres SiO₂ eingesetzt wurde. Am Ende des Abschnittes folgt eine Zusammensetzung der Systeme sowie deren Abkürzungen, die im Weiteren benutzt wurden.

4.2.1 Systeme mit SiO₂-Beschichtung

4.2.1.1 SiO₂-Beschichtung auf Al₂O₃ (AC)

In einem ersten Schritt werden 130 g α -Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5) mit KPG-Rührer und Ultraschall in 400 ml H₂O, dessen pH-Wert mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) der Fa. Fluka auf 11 eingestellt wurde, dispergiert. Danach erfolgt die Zugabe von 175 g einer 10 Gew.-%igen Wasserglaslösung mit einem SiO₂-Gehalt von 60 Gew.-%. Durch Absenken des pH-Wertes auf 8,5 auf Grund der Zugabe von HNO₃ wird das SiO₂ auf den Al₂O₃-Partikeln gefällt. In diesem Zustand liegt die SiO₂-Schicht amorph vor. Zum Entfernen der Na⁺- Ionen wird das Pulver mehrfach gewaschen. Eine Kristallisation der Schicht kann wahlweise durch eine Behandlung im Druckaufschlussbehälter (6 h/250 °C) oder durch Trocknen im Vakuumtrockenschrank (2 d/150 °C) erfolgen.

Zur Herstellung einer Suspension mit SiO₂-gecoatetem Al₂O₃ und Ruß wurden 5,32 g einer Dispergierhilfe (Tween 80) in 150 ml deionisiertem H₂O gelöst und der pH-Wert mittels HNO₃ auf 4,5 eingestellt. Darin wurden 12,6 g Ruß (Printex 90 der Fa. Degussa) durch

ultraschallunterstütztes Rühren dispergiert. Danach erfolgte auf die gleiche Weise die Zugabe von 144 g des mit SiO₂ gecoateten Aluminiumoxidpulvers. Zur Homogenisierung der Suspension wurde diese für 1h bei n = 600 min⁻¹ in einem Attritor (Rührwerkskugelmühle) gemahlen. Die Trocknung der Kompositsuspensionen erfolgte in einem Gefriertrockner der Fa. Christ (Modell GAMMA 2-20). Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 zur Übersicht aufgelistet (siehe Zeilen „Coaten von Al₂O₃“ und „ACT 5“).

4.2.1.2 SiO₂-Coating auf Ruß (RC)

Die Herstellung der SiO₂-gecoateten Rußpartikel und die Dispergierung in einer Al₂O₃-Suspension erfolgten analog zu dem in Kap. 4.1.1.1. beschriebenen Verfahren mit den in Tabelle 3 aufgeführten Mengen. Als Ruß wurde in diesem Fall FW 200 der Fa. Degussa genommen, der im basischen Bereich dispergiert werden kann. Die genauen Rezepturen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführt (siehe Zeilen „Beschichten von Ruß“ und „RCT 5“).

Tabelle 3: Rezepturen zur Herstellung von Al₂O₃/5 Gew.-% SiC Kompositen mit einer Schicht als SiO₂-Quelle. Als Dispergierhilfe (DH) für den Ruß wurde Tween 80 verwendet. (*) bzw. () bedeuten das gecoatete Al₂O₃ resp. den gecoateten Ruß.**

Bezeichnung des Pulvers	H ₂ O-Gehalt [g]	Al ₂ O ₃ -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	Wasserglas-Gehalt [g]	(*) [g]	(**) [g]	Säure/Base zur pH-Einstellung
Coaten von Al ₂ O ₃	400	130			175			NH ₄ OH
Coaten von Ruß	250		28,15	9,33	646,5			„
AC 5	150		12,6	5,32		144		HNO ₃
RC 5	150	95					12,94	„

4.2.2 Systeme mit partikulärem SiO₂

4.2.2.1 Das System Korund/Furnaceruß/hydrophobes Aerosil (PAC)

Die Möglichkeit, hydrophobe Teilchen in Wasser zu dispergieren, beruht auf einem thermodynamischen Zwangsprinzip, nach dem bipolare Moleküle (z.B. Emulgatoren), deren hydrophobe Molekülenden an den Oberflächen der hydrophoben Teilchen ankoppeln, die Oberflächen dieser Teilchen nach außen hin hydrophil erscheinen lassen und die Dispergierung in einem wässrigen Medium ermöglichen. Das hydrophobe Ende des

bipolaren Moleküls koppelt auf dem hydrophoben Aerosil an, das hydrophile Ende kann mit der Dispergierhilfe für den nanoskaligen Ruß in Wechselwirkung treten bzw. direkt auf dem Rußpartikel ankoppeln.

Aus Gründen der Verfügbarkeit wurde ein kommerziell erhältliches, hydrophobes Aerosil (R 972, Fa. Degussa) verwendet. Die Herstellung der Suspensionen wird beispielhaft an einem Ansatz gezeigt, der auf einen SiC - Gehalt von 5 Gew.-% ausgelegt ist.

In einem 400 ml-Becherglas werden 150 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Als Dispergierhilfe für den Ruß werden 3 g Tween 80 zugegeben und zur Hydrophilierung des Aerosils wurden 1,5 g Ethomeen T/25 der Fa. Akzo Nobel (chem. Name Polyoxyethylen(15)Tallowamin). Auf einem Magnetrührer wurden die Additive so lange gerührt, bis die Lösung klar war. Danach erfolgte die Einstellung des pH-Wertes auf 4 mit HNO₃. Es wurden 7,1 g Ruß (Printex 90, Fa. Degussa) mittels Ultraschallunterstützung dispergiert. 11,8 g des hydrophoben Aerosils wurden nach der Zugabe für 16h gerührt und danach ebenfalls mit Ultraschall dispergiert. Nach der Zugabe von 150 g Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5 der Fa. Condea), die auf die gleiche Art erfolgte, wurde die Suspension im Attritor 30 min bei 600 min⁻¹ homogenisiert. Der pH-Wert wurde während der ganzen Prozedur immer wieder kontrolliert und ggf. korrigiert. Das Trocknen der Suspension erfolgte in einem Gefriertrockner der Fa. Christ (Modell GAMMA 2-20).

Tabelle 4: Rezepturen zur Herstellung von Al₂O₃/SiC Nanokompositen mit Printex 90 als Rußquelle und R 972 als partikulärer SiO₂-Quelle.

Bezeichnung des Pulvers	H ₂ O-Gehalt [g]	Al ₂ O ₃ -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	SiO ₂ -Gehalt [g]	Emulgatorgehalt [g]	Säure/Base zur pH-Einstellung
PAC 5/1 sauer	150	150	7,1	3	11,8	3	HNO ₃
PAC 5/1 basisch	150	150	7,1	3	11,8	3	NH ₄ OH
PAC 5/2	200	150	14,2	6	11,8	3	HNO ₃
PAC 10/1	200	150	18	7,6	30	7,6	„

4.2.2.2 Das System Korund/Gasruß/hydrophobes Aerosil (PAF)

In einem 400 ml-Becherglas werden 150 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Als Dispergierhilfe für den Ruß werden 3 g Tween 80 zugegeben und zur Hydrophilierung des Aerosils wurden 1,5 g Ethomeen T/25 der Fa. Akzo Nobel (chem. Name Polyoxyethylen(15)Tallowamin). Auf einem Magnetrührer wurden die Additive so lange gerührt, bis die Lösung klar war. Danach erfolgte die Einstellung des pH-Wertes auf 4 mit

HNO₃. Es wurden 8,8 g Ruß (FW 200, Fa. Degussa) mittels Ultraschallunterstützung zugegeben. 11,8 g des hydrophoben Aerosils wurden über Nacht eingerührt und am nächsten Morgen ebenfalls mit Ultraschall dispergiert. Nach der Zugabe von 150 g Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5 der Fa. Condea), die auf die gleiche Art erfolgte, wurde die Suspension im Attritor 30 min bei 600 min⁻¹ homogenisiert. Der pH-Wert wurde während der ganzen Prozedur immer wieder kontrolliert und falls notwendig korrigiert. Das Trocknen der Suspensionen erfolgte in einem Gefriertrockner der Fa. Christ (Modell GAMMA 2-20).

Tabelle 5: Rezepturen zur Herstellung von Al₂O₃/SiC Nanokompositen mit Printex 90 als Rußquelle und R 972 als partikulärer SiO₂-Quelle.

Bezeichnung des Pulvers	H ₂ O-Gehalt [g]	Al ₂ O ₃ -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	SiO ₂ -Gehalt [g]	Emulgatorgehalt [g]	Säure/Base zur pH-Einstellung
PAF 5/1	150	150	8,8	3	11,8	3	HNO ₃

4.2.2.3 Das System Korund/Gasruß/hydrophiles Aerosil (POF/POT)

Es werden 150 g H₂O mit einem pH-Wert von 11 (eingestellt mit TMAH) vorgelegt. In das Wasser werden 3 g einer Dispergierhilfe (Tween 80, Fa. Riedel-de Haen) eingerührt und 8,8 g Ruß (FW 200, Fa. Degussa) durch ultraschallunterstütztes Rühren dispergiert. Die Zugabe von 11,8 g SiO₂ (OX 50, Fa. Degussa) erfolgte auf die gleiche Weise. Der pH-Wert von 11 wurde während der Zugabe von Ruß und SiO₂ laufend kontrolliert und ggf. korrigiert. Zur Homogenisierung der Suspension wurde diese für 1h bei 600 min⁻¹ in einem Attritor gemahlen. Die Suspension wurde danach gefriergetrocknet. Die Herstellung der übrigen Suspensionen, deren Zusammensetzung in Tabelle 6 aufgeführt ist, erfolgte analog zu dem o.g. Beispiel, bei dem ein SiC-Gehalt von 5 Gew.-% bei stöchiometrischem Rußgehalt in der Ausgangssuspension angestrebt wurde (Pulver POF 5/1). Der laut Hersteller angegebene Glühverlust des Rußes von rund 21 % ist bei den Mengenangaben schon berücksichtigt. Um den Einfluss der Dispergierhilfe zu belegen, wurde eine Suspension ohne Tween 80 hergestellt (POT 5/1) und entsprechend der o.g. Verfahrensweise verarbeitet.

Tabelle 6: Rezepturen zur Herstellung von Al₂O₃/SiC Nanokompositen mit FW 200 als Rußquelle und OX 50 als partikulärer SiO₂-Quelle.

Bezeichnung des Pulvers	H ₂ O-Gehalt [g]	Al ₂ O ₃ -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	SiO ₂ -Gehalt [g]	Base zur pH-Einstellung
POF 5/1	150	150	8,8	3	11,8	NH ₄ OH
POF 5/2	150	150	17,6	6	11,8	„
POT 5/1	150	150	8,8	-	11,8	„
POF 10/1	200	180	22,5	7,6	30	„

4.2.2.4 Das System Korund/Furnaceruß/hydrophiles Aerosil (POX)

In einem Becherglas werden 150 ml $H_2O_{deion.}$ vorgelegt und nach der Zugabe von 3 g Tween 80 so lange gerührt, bis die Dispergierhilfe gelöst ist. Nach dem Einstellen des pH-Wertes mittels HNO_3 auf 4 bzw. mit NH_4OH auf 10,5 werden 7,1 g Printex 90 in mehreren Schritten zugegeben und unter Einsatz von Ultraschall und ständiger Kontrolle des pH-Wertes dispergiert. In weiteren Schritten werden 11,8 g OX 50 und 150 g Ceralox APA 0,5 auf gleiche Weise hinzu gegeben. Nach einer Kontrolle des pH-Wertes erfolgt eine 30-minütige Ultraschallbehandlung unter Kühlung sowie eine 60-minütige Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle zur Homogenisierung der Suspension. Durch Trocknen in einem Gefriertrockner (Modell GAMMA 2-20 der Fa. Christ) erhält man ein Pulver, welches gemäß der in Kap. 4.2. beschriebenen Vorgehensweise zu einem pressfertigen Kompositpulver verarbeitet wird.

Tabelle 7: Rezeptur zur Herstellung von $Al_2O_3/5$ Gew.-% SiC Nanokompositen mit Printex 90 als Rußquelle und OX 50 als partikulärer SiO_2 -Quelle.

Bezeichnung des Pulvers	H_2O -Gehalt [g]	Al_2O_3 -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	SiO_2 -Gehalt [g]	Säure/Base zur pH-Einstellung
POX 5/1 sauer	150	150	7,1	3	11,8	HNO_3
POX 5/1 basisch	150	150	7,1	3	11,8	NH_4OH

4.2.2.5 Das System Al_2O_3 /Gasruß/hydrophiles Aerosil (POG, POGS)

In diesem System geht es darum, ein Komposit mit einem möglichst hohen Anteil an intragranularem SiC herzustellen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass als Ausgangsstoff ein Al_2O_3 verwendet wird, welches sehr fein ist und sich im Laufe der Reaktionskalzinierung in Korund umwandelt und beim Wachstum die SiC-Partikel einschließt. Dazu wurde ein Martoxid- Pulver der Fa. Martinswerk GmbH verwendet.

Die Suspensionsherstellung erfolgte nach den in Tabelle 8 wiedergegebenen Rezepturen.

Tabelle 8: Rezepturen zur Herstellung von $Al_2O_3/5$ Gew.-% SiC Kompositen

Bezeichnung des Pulvers	H_2O -Gehalt [g]	Al_2O_3 -Gehalt [g]	Rußgehalt [g]	DH-Gehalt [g]	SiO_2 -Gehalt [g]	Base zur pH-Einstellung
POG 5/1	150	150/0	8,8	3	11,8	NH_4OH
POGS 5/1	150	147/3	8,8	3	11,8	„

In 150 g H₂O wurden 3 g der Dispergierhilfe Tween 80 eingerührt, bis die Lösung klar ist. Nach Einstellung des pH-Wertes mit NH₄OH auf 10 wurde zuerst der Ruß (FW 200, Fa. Degussa) und danach das SiO₂ (OX 50, Fa. Degussa) mittels Ultraschallunterstützung eingerührt und der pH-Wert ggf. nachgestellt. Im Anschluss daran wurde das Aluminiumoxid auf die gleiche Weise eingerührt und die Suspension für 30 min bei $n = 600 \text{ min}^{-1}$ unter Verwendung von Al₂O₃-Mahlkugeln in einer Attritormühle homogenisiert. Im Fall des Pulvers POGS 5/1 wurden 3 g α -Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5) als Keimbildner zugesetzt. Die Trocknung der Suspensionen erfolgte in einem Gefriertrockner der Fa. Christ (Modell GAMMA 2-20).

4.2.3 Herstellung der Referenzproben

Als Bezugspunkte dienen neben einer Probe aus reinem α -Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5) auch drei Proben aus Al₂O₃ mit 5 Gew.-% SiC C 45 der Fa. Ceram Ingenieurkeramik, einer der feinsten kommerziell erhältlichen SiC-Qualitäten mit einer spezifischen Oberfläche von 40 m²/g. Von dem vorliegenden SiC- Pulver wurde bei einem pH-Wert von 10 eine wässrige Suspension mit 25 Gew.-% SiC hergestellt, der Grobanteil durch Zentrifugieren (15 min bei 2000 min⁻¹) abgetrennt und der Feststoffgehalt im Überstand bestimmt. Zur Herstellung einer heterokoagulierten Suspension bei pH 5 und einer polydispersen Suspension bei pH 11 wurde der Überstand der SiC- Suspension eingetrocknet und als getrocknetes Pulver eingesetzt (Ref. 1 und Ref. 2), in einem anderen Fall wurde der Überstand der Suspension nach der Bestimmung des Feststoffgehaltes direkt zur Al₂O₃- Suspension hinzu gegeben (Ref. 3).

Es wurden 150 g H₂O_{deion.} vorgelegt und der pH-Wert mittels HCl (resp. NH₄OH) auf 4 (resp. 11) eingestellt. Die Zugabe von 142,5 g α -Al₂O₃ erfolgte in mehreren Schritten, die jeweils von einer kurzen Ultraschallbehandlung (20 Stöße) und einer Korrektur des pH-Wertes unterbrochen wurden. Die Zugabe von 7,5 g SiC erfolgte als wässrige Suspension aus dem Überstand. Danach wurde die Suspension für 30 min unter ständigem Rühren im Eisbad mit Ultraschall behandelt. Nach der Korrektur des pH-Wertes wurde die Suspension für 60 min bei 600 min⁻¹ in einem Attritor homogenisiert und anschließend gefriergetrocknet (Modell GAMMA 2-20 der Fa. Christ), um ein pressfertiges Pulver zu erhalten.

4.2.4 Zusammenfassung der eingesetzten Systeme

Um eine Möglichkeit zu schaffen, die eingesetzten Systeme, deren Rohstoffe sowie die dafür verwendeten Abkürzungen schnell und in kompakter Form zu finden, erfolgt an dieser Stelle eine Zusammenfassung in tabellarischer Form. Das verwendete Korundpulver ist ein Ceralox APA 0,5.

Tabelle 9: Zusammenfassung der verwendeten Systeme, ihrer Komponenten sowie ihrer im weiteren verwendeten Abkürzungen

Name des Systems	Al ₂ O ₃	SiO ₂ -Quelle	Rußart/ Herstellungsverfahren	Weitere Bemerkungen
AC	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Als Schicht auf Al ₂ O ₃	Printex 90 FurnaceRuß	
RC	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Als Schicht auf Ruß	FW 200 Gasruß	
PAC	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Aerosil R 972, partikulär, hydrophob	Printex 90 FurnaceRuß	
PAF	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Aerosil R 972, partikulär, hydrophob	FW 200 Gasruß	
POX	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Aerosil OX 50, partikulär, hydrophil	Printex 90 FurnaceRuß	
POF	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund	Aerosil OX 50, partikulär, hydrophil	FW 200 Gasruß	
POG	Al ₂ O ₃ mit hexagonalen und tetragonalen Anteilen (Martoxid)	Aerosil OX 50, partikulär, hydrophil	FW 200 Gasruß	
POGS	Al ₂ O ₃ mit hexagonalen und tetragonalen Anteilen (Martoxid)	Aerosil OX 50, partikulär, hydrophil	FW 200 Gasruß	Mit α-Al ₂ O ₃ zur Keimbildung
Referenzsysteme Al ₂ O ₃ /SiC	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund			SiC: C 45 (Fa. Ceram Ingenieurkeramik)
Referenz Al ₂ O ₃	Mit MgO (500 ppm) dotierter Korund			

So meint z.B. die Abkürzung PAC 5/1 ein Pulver mit R 972 als SiO₂- Quelle und Printex 90 als Rußquelle, bei dem ein SiC-Gehalt von 5 Gew.-% angestrebt wurde und welches mit stöchiometrischem Rußgehalt bezogen auf Gl. 8 hergestellt wurde. Eine „10“ vor dem Schrägstrich bedeutet einen angestrebten SiC- Gehalt von 10 Gew.-%, eine „2“ hinter dem Schrägstrich bedeutet einen zweifachen Rußgehalt bezogen auf die Stöchiometrie von Gl. 8.

4.3 Herstellung der Kompositpulver durch Reaktionskalzinierung

4.3.1 Reaktionskalzinierung

Die Reaktion von SiO₂ und Ruß zu SiC und CO nach Gleichung 8 ist laut Thermodynamik ab etwa 1530 °C möglich. Daher muss die Reaktionstemperatur zur Bildung von SiC mindestens diesen Wert haben, sollte aber so klein wie möglich gehalten werden, um die Bildung von Al₂O₃- Aggregaten in Grenzen zu halten. Deren Bildung ist unvermeidlich, da die Temperatur zur Reaktionskalzinierung über der für Al₂O₃ üblichen Verdichtungstemperatur

von 1400 °C liegt.

Die Reaktionskalzinierung wird unter fließender Argon-Atmosphäre durchgeführt. Da die Formgebung der Pulver mittels Heißpressen stattfindet und somit auf eine Formbeständigkeit des zu kalzinierenden Pulvers anders als bei der drucklosen Verdichtung nicht geachtet werden muss, wurde mit einer Aufheizrate von 15 K/min gearbeitet. Um eine optimale Temperatur zur Reaktionskalzinierung zu finden, werden Versuche bei Temperaturen von 1550 °C bis 1700 °C in Schritten von 50 °C bei jeweils gleicher Reaktionszeit von 30 min durchgeführt. Alle Versuche zur Kalzinierung wurden in einem Hochtemperaturofen der Fa. Thermal Technology (Modell 1000-4560-FP20) durchgeführt.

4.3.2 Analyse der hergestellten Pulver

4.3.2.1 Qualitative Phasenanalysen

Die qualitativen Phasenbestände in den reaktionskalzinierten Pulvern wurden wie bereits in Kap. 4.1.1 für die Ausgangsstoffe beschrieben durchgeführt.

4.3.2.2 Quantitative Phasenanalysen

Zur quantitativen Auswertung der in Kap. 4.2.2.1 bereits qualitativ analysierten Pulver wurde das Programm „Topas2-1“ der Fa. Bruker AXS herangezogen. Topas2-1 ist ein auf Grafik basierendes Profil-Analyseprogramm, wobei die Profilanpassung über eine nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate erfolgt. Das Programm ermöglicht u.a. auch eine Rietveld Strukturverfeinerung und eine quantitative Rietveld Analyse.

Die Profilanpassung eines Diffraktogramms kann anhand eines Strukturmodells (basierend auf Atompositionen der anzupassenden Struktur) oder im Hinblick auf die Beiträge einzelner individueller Linienprofile (Form, Breite oder relative Intensität) erfolgen. Die Rietveld Analyse basiert auf einem Strukturmodell, d.h. die Atompositionen der zu untersuchenden Struktur müssen bekannt sein. Proben lassen sich mit Hilfe der Rietveld- Methode quantifizieren, indem die gemessenen Daten mit denen aus den Strukturdaten berechneten Daten verglichen werden. Aus den Geräte- und Strukturdaten wird bei bekannter Phasenzusammensetzung eine Anpassung an die Messdaten durchgeführt.

Zusätzlich zu der röntgenografischen Bestimmung der SiC-Gehalte wurden die kalzinierten Pulver mittels Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) auf ihre Si-Gehalte hin untersucht. Die AES beruht auf der Tatsache, dass thermisch angeregte Elemente in der Gasphase ein Lichtspektrum aussenden, welches typische Wellenlängen für jedes Element besitzt (z.B. 589 nm für Na). Da die Kalzinierungsreaktion auf Grund des Fehlens eines

Reaktionspartners zum Stillstand gekommen ist (der Russüberschuss deutet darauf hin, dass kein Si mehr zur Verfügung stand), kann also im Pulver vorhandenes Si nur aus zwischenzeitlich gebildetem SiC stammen, was eine eindeutige Korrelation zwischen dem mittels AES bestimmten Si-Gehalt und dem SiC-Gehalt der Pulver erlaubt. Es ist auf diese Weise allerdings nicht möglich, unterschiedliche SiC-Phasen zu detektieren, sondern nur, den Gesamtgehalt an SiC zu bestimmen.

Zur Messung wird das Pulver in einer Mischung aus Lithiummetaborat und Lithiumtetraborat aufgeschmolzen. Die Schmelze wird in conc. HNO₃ gelöst und zur Messung mit Wasser verdünnt. Die in Tabelle 15 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus insgesamt neun Messungen.

4.3.2.3 Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes

Zur Analyse des Kohlenstoffgehaltes diente ein Gerät der Fa. Leco (Modell RC 412), in dem die zu untersuchende Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Dazu wurden ca. 150 mg der Substanz in einem Quarzschiffchen eingewogen und nach dem Einbringen in den Reaktionsraum innerhalb von 10 min auf 1000 °C erhitzt. Die Verbrennungsprodukte werden im Luftstrom über IR-Sensoren geleitet, um so den Gehalt an nicht im SiC gebundenen Kohlenstoff zu detektieren.

4.3.2.4 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde nach der BET-Methode (Brunauer, Emmet, Teller) mit dem ASAP 2400 (Fa. Micromeritics), wie in Abschnitt 4.1.5 bereits beschrieben, bestimmt.

4.3.2.5 Dichte

Die Dichte der reaktionskalzinierten Pulver wurde an einem Helium- Gaspyknometer „Ultrapyknometer 1000“ der Fa. Quantachrome gemessen. Die Pulverproben wurden zuvor in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurde der Mittelwert aus 5 aufeinanderfolgenden Messungen genommen.

4.3.2.6 Morphologie (REM)

Zur Beurteilung der Pulvermorphologie wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Hierzu wurde ein hoch auflösendes Rasterelektronenmikroskop der Fa. JEOL verwendet (Modell 6400 F). Das vorbereitende Bedampfen der Proben mit Gold erfolgte an einem Gerät der Fa. Balzers (Modell SCD 030).

4.3.2.7 Teilchengrößenverteilung

Zur Beurteilung der Teilchengrößenverteilung der kalzinierten Pulver wurde neben einer Abschätzung auf Grund der spezifischen Oberfläche auch eine Messung der Teilchengrößenverteilung an einem Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments vorgenommen. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der statischen Laserlichtstreuung und besitzt einen für die reaktionskalzinierten Pulver besser geeigneten Messbereich von 20 nm bis 2000 μm als die in Kap. 4.1.3 beschriebene UPA.

4.4 Formgebung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Pulver

Auf Grund der zur SiC-Bildung nach Gleichung 8 benötigten Temperatur kann es während der Reaktionskalzinierung zu einer Aggregation der Al_2O_3 Partikel kommen, da die üblichen Verdichtungstemperaturen für eine reine Al_2O_3 -Keramik bei etwa 1400 $^\circ\text{C}$ liegen. Um die entstehenden Aggregate zumindest teilweise aufzubrechen, wird im Anschluss an die Reaktionskalzinierung eine Mahlung der kalzinierten Pulver in einer Attritormühle unter Verwendung verschiedener Mahlkugeln durchgeführt.

Auf Grund der zu erwartenden Aggregation der kalzinierten Pulver wurde der Verdichtung der Pulver durch uniaxiales Drucksintern (Heißpressen) den Vorzug gegeben vor einer drucklosen Verdichtung. Die Versuche wurden auf einer uniaxialen Heißpresse der Fa. Thermal Technology (Modell HP50-7010) durchgeführt. Die Steuerung von Druck und Temperatur erfolgte computerunterstützt mit der auf die Heißpresse angepassten Software „Adidi 4.1“ der Fa. Linseis.

Die Pressmatrize (Graphit, Probendurchmesser 60 mm) wurde mit einem BN-Spray eingesprüht, um ein Anhaften der Sinterkörper zu verhindern. Das Heißpressen wurde nach dem in Abbildung 14 beispielhaft dargestellten Druck- und Temperaturverlauf durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff der Reinheit 5.0, da sich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite unter

Stickstoffatmosphäre besser verdichten lassen als z.B. unter Argon {65}.

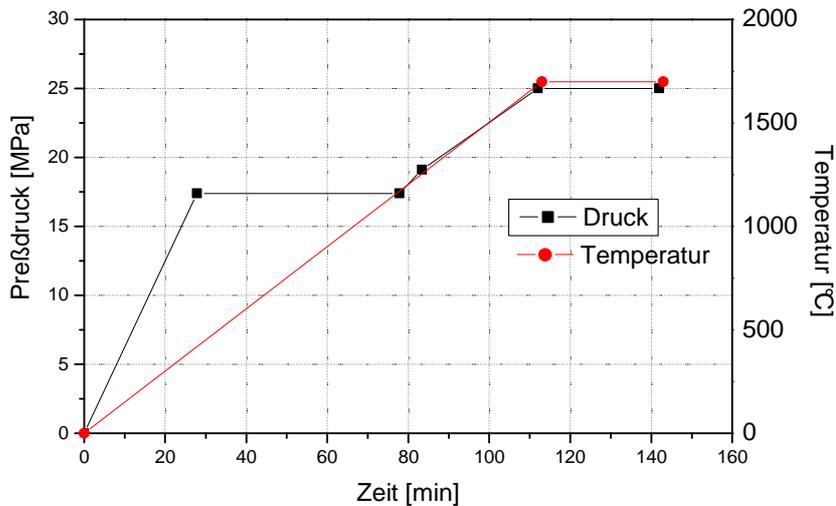


Abbildung 14: Druck- und Temperaturverlauf beim Heißpressen von Al₂O₃/5 Gew.-% SiC

Je nach dem SiC- Gehalt in den Kompositpulvern wurde die Verdichtungstemperatur zwischen 1700 °C (5 Gew.-% SiC) und 1750 °C (10 Gew.-% SiC) variiert, um dem erhöhten Fremdphasenanteil Rechnung zu tragen.

4.5 Charakterisierungen der Sinterkörper

4.5.1 Dichte

Die Dichte der heißgepressten Proben wurde nach dem Prinzip von Archimedes mit einer Feinwaage der Fa. Sartorius (ANALYTIC AC 210S) bestimmt. Die anhaftende BN- Schicht wurde vor der Dichtemessung durch Schleifen auf einer Diamantscheibe entfernt. Um eine Verfälschung des Messwertes durch Eindringen von Wasser in eventuell vorhandene oberflächliche Poren zu verhindern, wurden die Proben mit einer Lackschicht überzogen. Die Dichte berechnet sich gemäß Gleichung 15:

$$\rho_{\text{Probe}} = m_{\text{Luft}} / [(m_{\text{Luft}} - m_{\text{lackiert in H}_2\text{O}}) / \rho_{\text{H}_2\text{O}} - (m_{\text{Luft}} - m_{\text{lackiert}}) / \rho_{\text{Lack}}] \quad (15)$$

Hierin bedeuten:

- ρ_{Probe} : Dichte des Sinterkörpers [g/cm³]
- m_{Luft} : Masse der Probe, an Luft gewogen [g]
- m_{lackiert} : Masse der lackierten Probe, an Luft gewogen [g]
- $m_{\text{lackiert in H}_2\text{O}}$: Masse der lackierten Probe, in Wasser gewogen [g]
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$: Dichte von Wasser [g/cm³]
- ρ_{Lack} : Dichte des verwendeten Lacks [g/cm³]

Für die Angabe der relativen Dichte sollen die am Gaspyknometer gemessenen Dichten der entsprechenden reaktionskalzinierten Pulver als Bezugswert dienen.

4.5.2 Elastizitätsmodul

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgt mittels eines Ultraschallverfahrens nach der Impuls-Echo-Methode bei einer Prüffrequenz von 20 MHz. Zum Aufsetzen des Ultraschallkopfes war eine ebene Fläche von etwa 20 mm Durchmesser notwendig. Nach der Ermittlung der longitudinalen und der transversalen Ausbreitungsgeschwindigkeit berechnen sich der Elastizitätsmodul und der Schubmodul aus den folgenden Gleichungen (16) und (17):

$$c_{\text{long}} = \{E \cdot (1-\nu) / \rho \cdot (1+\nu) \cdot (1-2\nu)\}^{0,5} \quad (16)$$

$$c_{\text{trans}} = \{G / \rho\}^{0,5} = \{E / \rho \cdot 2(1+\nu)\}^{0,5} \quad (17)$$

c_{long} : Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Welle

c_{trans} : Ausbreitungsgeschwindigkeit der transversalen Welle

E: Elastizitätsmodul

G: Schubmodul

ν : Poissonzahl

ρ : Dichte der Probe

Je Probe wurden 3 Messungen durchgeführt.

4.5.3 Härte und Bruchzähigkeit

Die Härte HV_{10} und die Bruchzähigkeit K_{IC} wurden an geschliffenen und polierten Proben bestimmt. Dazu wurden die Proben in ein Epoxidharz eingebettet und einem vierstufigen Schleif- und Polierprozess unterzogen:

- 40 μm Diamantscheibe, 300 min^{-1} , gegenläufig, 25 N, bis plan
- MD Dac 6 μm , 150 min^{-1} , gleichläufig, 20 N, 30-40 min
- DP Dac 3 μm , 150 min^{-1} , gleichläufig, 20 N, 15-20 min
- MD Dac 1 μm , 150 min^{-1} , gleichläufig, 15 N, 10 min

Bei „MD Dac“ und „DP Dac“ handelt es sich um eine Bezeichnung der Fa. Struers. Dahinter verbirgt sich ein hartes Kunstfasertuch zum Aufkleben (DP) oder zum Auflegen auf

eine magnetische Unterlage (MD). Als Messgerät diente ein Universalhärteprüfer V-100-C1 der Firma Leco mit einem System zur optischen Erfassung der Eindruckdiagonalen und der Risslänge zur Bestimmung der Risszähigkeit nach dem ICL-Verfahren (Indentation-Crack-Length). Je Probe wurden 10 Eindrücke unter einer Last von 98,1 N (Eindringdauer 5 sec) sowie die Länge der von den Ecken der Eindrücke ausgehenden Risse vermessen.

Die Härte nach Vickers berechnet sich gemäß der folgenden Gleichung:

$$HV = P \cdot 9,81 / (2a^2 \cdot 1000) \quad (18)$$

Es bedeuten P: Last [kg]
 a: halbe Diagonale des Härteeindrucks [mm]

Die Risszähigkeit K_{IC} wurde nach zwei verschiedenen Ansätzen berechnet, die eine unterschiedliche Rissausbreitung berücksichtigen. Für das radiale Rissssystem wurde ein Ansatz nach Anstis gewählt:

$$K_{IC} = 0,032 \cdot H \cdot a^{0,5} \cdot (E/H)^{0,5} \cdot (c/a)^{-1,5} \quad (19)$$

Hierin bedeuten E: Elastizitätsmodul [GPa]
 H: Härte nach Vickers [GPa]
 c: Risslänge l + halbe Eindruckdiagonale [μ m]
 a: halbe Diagonale des Härteeindrucks [μ m]

Laut diesem Ansatz verläuft ein Riss unterhalb des gesamten Härteeindrucks hindurch (siehe Abbildung 15, links). Im Gegensatz dazu steht die Rissausbreitung im Palmqvist-System, bei der die Ausbreitung der Risse nur unterhalb der auf der Oberfläche sichtbaren Risslänge erfolgt. Wenn die Probe erneut poliert wird, führt das dazu, dass die von den Ecken nach außen zeigenden Risse den Kontakt zum Härteeindruck verlieren, wie es in Abbildung 15 dargestellt ist, was eine Unterscheidung des Rissystems erlaubt.

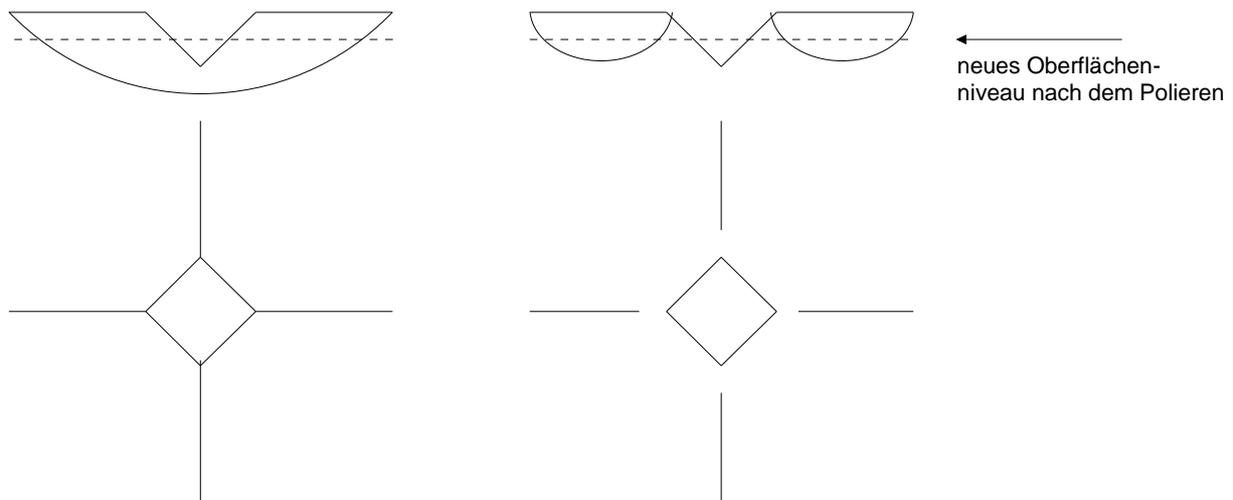


Abbildung 15: Rissausbreitung im radialen Rissystem (links) und nach Palmqvist (rechts)

Die Risszähigkeit K_{IC} bei einer Ausbreitung der Risse nach Palmqvist wurde durch einen Ansatz von Niihara berechnet:

$$K_{IC} = 0,018 \cdot H \cdot a^{0,5} \cdot (E/H)^{0,4} \cdot ((c/a) - 1)^{-0,5} \quad (20)$$

Da sich in der Literatur Hinweise darauf finden lassen, dass die Rissausbreitung bei Al_2O_3/SiC -Kompositen dem Ansatz nach Palmqvist folgt, werden die Werte für die Bruchzähigkeit auch nach diesem Ansatz bestimmt.

4.5.4 Biegefestigkeit

Die Biegebruchfestigkeit wurde an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick (1446) im 4-Punkt-Biegeversuch mit einer Kraftmessdose von 10 kN und einer Prüfgeschwindigkeit von 0,1 mm/min durchgeführt. Die Probengeometrie betrug, soweit nicht anders angegeben, $3 \cdot 4 \cdot 25 \text{ mm}^3$ bei einem Auflagerabstand des Biegewerkzeuges von 20 mm unten sowie 10 mm oben. Die Präparation der Biegestäbchen erfolgte in mehreren Schritten:

- Planschleifen der heißgepressten Platten (60 mm Durchmesser; Höhe etwa 3,1 mm)
- Heraussägen der Biegestäbchen mittels einer Kunstharz gebundenen Diamant-Trennscheibe
- Aufkleben auf eine Probenhalterscheibe und Präparation bis zur 3 μm -Stufe
- MD Piano 220, 300 min^{-1} , gegenläufig, 20 N, bis plan
- MD Dac 6 μm , 150 min^{-1} , gleichläufig, 20 N, 30-40 min
- DP Dac 3 μm , 150 min^{-1} , gleichläufig, 20 N, 15-20 min

- Abrunden der Kanten (manuell)

Die Politur der Seitenflächen, die bei einigen Proben zusätzlich durchgeführt wurde, erfolgte bis zu einer Stufe von 3 μm wie oben beschrieben. Dabei wurde darauf geachtet, dass bei jeder polierten Fläche mindestens 200 μm Material abgetragen wurden, um durch das maschinelle Bearbeiten entstandene Risse zu entfernen.

Einige Proben wurden zusätzlich einer Glühbehandlung unterzogen. Diese diente zum Abbau innerer Spannungen, die während der Bearbeitung in das Material eingebracht wurden, und fand bei 1300 $^{\circ}\text{C}$ unter fließender Argonatmosphäre in einem Hochtemperaturgraphitofen der Fa. Thermal Technology (Modell FP 20) statt.

Je Messung wurden zwischen 5 und 10 Stäbchen verwandt. Die Bestimmung des Weibull-Moduls erfolgte nach statistischer Auswertung (Maximum-Likelihood).

4.5.5 Korngröße und Verteilung der Sekundärphase

Die Größe und Verteilung der Sekundärphase wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht. Hierzu wurden aus dem kompakten Material ca. 0,5 mm dicke, planparallele Scheiben herausgesägt. Aus diesen Scheiben wurde mittels eines Ultraschallbohrers (Ultrasonic Disc Cutter 606, Fa. Gatan) kreisrunde, 3 mm durchmessende Scheiben herausgearbeitet, die anschließend auf eine Dicke von 100 μm geschliffen wurden. Die Scheiben wurden in der Mitte bis auf 10-30 μm gedünnt (Dimple Grinder 656, Fa. Gatan). Durch Ionenstrahlätzung wurde die Probe weiter gedünnt, bis an der dünnsten Stelle gerade ein Loch entstanden ist (Duo Mill 600, Fa. Gatan). In dieser Form wurden die Proben in einem entsprechenden Halter mittels eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopes (Modell CM-200FEG der Fa. Phillips) untersucht.

Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen über die Größe und Verteilung sowie die Position der Sekundärpartikel (inter- oder intragranular) machen zu können. Außerdem wurde auf eventuell verbliebene, glasartige Phasen, insbesondere in Zwickelzonen, geachtet, da diese die Festigkeit negativ beeinflussen.

4.5.6 Matrixkorngröße

Die Matrixkorngröße wurde an polierten und thermisch geätzten Proben nach dem Durchmesserverfahren bestimmt [118]. Die Poliervorschrift ist identisch mit derjenigen zur

Härtemessung. Zur thermischen Ätzung wurden die Proben nach dem Ausbetten gereinigt und bei einer Temperatur von 1350 °C für 20 min unter fließendem Argon geglüht. Dabei werden auf eine Gefügeabbildung, die an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop angefertigt wurden, parallele Linien gelegt und die Anzahl der Körner gezählt, welche von der Linie geschnitten werden. Dabei wird das letzte Korn nicht gezählt. Der mittlere Korndurchmesser in μm berechnet sich zu

$$D_m = (L \cdot p \cdot 10^3) / (z \cdot V) \quad (21)$$

Darin bedeuten L die Länge der Linien in mm, p ist die Anzahl der Linien, z die Zahl der geschnittenen Körner und V der Abbildungsmaßstab. Je Probe wurden 10 Linien verwendet, wobei jede Linie zwischen 10 und 20 Körner schnitt.

Die Aufnahmen wurden mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop angefertigt.

4.5.7 Bruchmodus und Rissverlauf

Der Bruchmodus der Kompositproben wurde an Bruchstücken aus der 4-Punkt-Biegeprüfung bestimmt. Die Proben wurden zuvor, wie in Kap. 4.3.2.6 beschrieben, präpariert. Der Bruchmodus liefert eine Aussage über die Festigkeit der Korngrenzen bzw. über die Bindung der Sekundärphase zur Matrix. Nur wenn die Korngrenzen fest genug bzw. die Bindung der Sekundärphase stark genug sind, kann ein Riss ins Korninnere abgelenkt werden.

Zusätzlich wurden thermisch geätzte Proben mit einem Härteeindruck versehen und am REM untersucht, um Aussagen über den Rissverlauf im Gefüge zu erhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierungen der Ausgangsstoffe

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Eigenschaften der verwendeten Ausgangsstoffe dargestellt. Ein Kriterium zur Auswahl der Ausgangsstoffe ist deren kommerzielle Verfügbarkeit in ausreichender Menge.

Die Charakterisierung erfolgte im Hinblick auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche zur Herstellung stabiler Suspensionen und die weitere Verarbeitung der reaktionskalzinierten Kompositpulver relevant sind, da diese Eigenschaften die Verdichtung und das Gefüge der Matrix entscheidend mitprägen. Hierzu zählen Phasenbestandteile, chemische Reinheit, der Gehalt an Verunreinigungen, die spezifische Oberfläche und die Teilchengrößenverteilung. Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM/TEM) werden Aussagen über den Agglomerationszustand der Pulver getroffen.

Die Untersuchungen bezüglich der Oberflächenchemie erstrecken sich im wesentlichen auf Messungen des pH- abhängigen Verlaufes des Zetapotentials, die Lage des isoelektrischen Punktes sowie das Vorhandensein funktioneller Oberflächengruppen, welche als Zentren zur Wechselwirkung mit Dispergierhilfen und/oder Oberflächenmodifikatoren dienen. Auf Grund dieser Aussagen soll eine homogene, gemeinsame Dispergierung der einzelnen Komponenten ermöglicht werden, welche eine Grundvoraussetzung für eine homogene Verteilung der Verstärkungsphase innerhalb der Matrix darstellt.

5.1.1 Matrixmaterial

Als Matrixmaterial zur Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-SiC}$ Komposite wurde ein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) der Firma CONDEA CHEMIE GmbH ausgewählt (CERALOX APA 0,5), welches seitens des Herstellers bereits mit 500 ppm MgO als Sinteradditiv dotiert ist. Das Pulver eine enge Partikelgrößenverteilung zwischen 0,2 und 0,6 μm und eine hohe Sinteraktivität, die eine drucklose Verdichtung unter normaler Atmosphäre bei 1500 $^\circ\text{C}$ erlaubt [119].

Die Resultate der Charakterisierung des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden im Folgenden vorgestellt.

- Phasenanalyse

Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, besteht das Pulver Ceralox APA 0,5 aus phasenreinem Korund. Die spezifische Oberfläche beträgt 8,2 m^2/g , und es wird eine Dichte von 3,98 g/cm^3 gemessen.

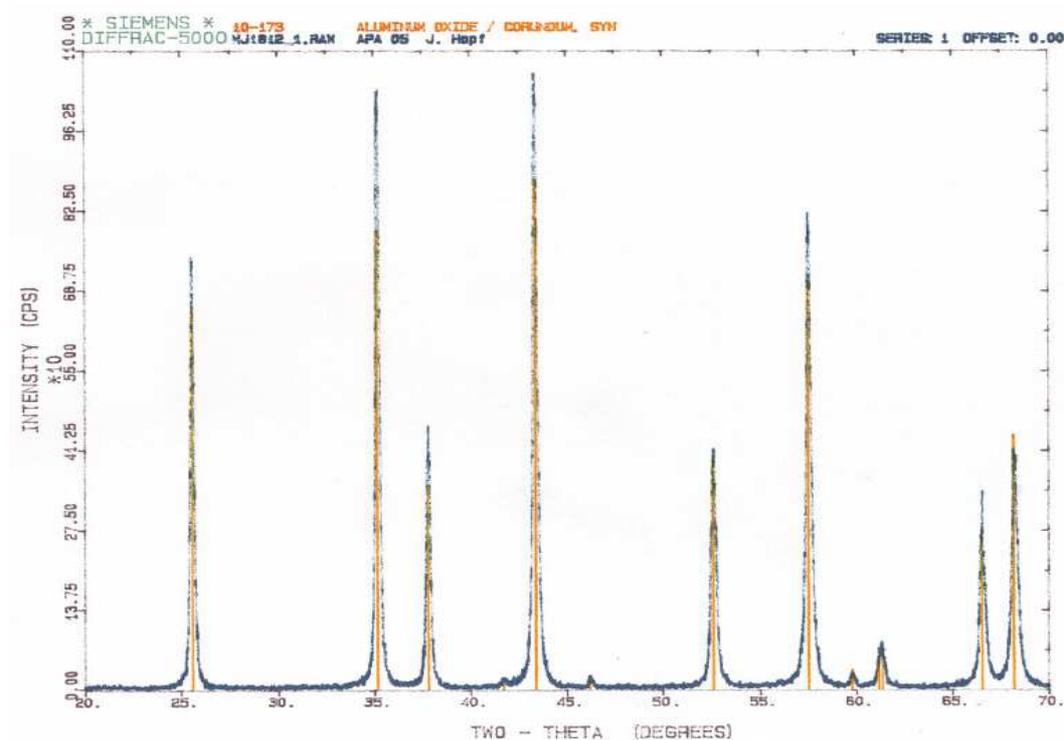


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramm von Ceralox APA 0,5. Als einziger Phasenbestandteil konnte Korund (JCPDS Datei Nr. 10-173) identifiziert werden.

- Morphologie und Teilchengrößenverteilung

Für die nachfolgenden Messungen wurde eine 10 Gew.-%ige „Stamm suspension“ angesetzt, deren pH Wert mittels einer 5 Gew.-% igen Ammoniaklösung auf 10,5 eingestellt wurde. Das Pulver wurde mit Ultraschall desintegriert. Zur Probenvorbereitung anlässlich der TEM-Untersuchungen wurde die Stamm suspension, ebenso wie zur Messung des Zetapotentials, in einem geeigneten Maße verdünnt.

Abbildung 17 zeigt eine TEM-Aufnahme des Pulvers aus einer wässrigen Suspension heraus. Anhand dieser Bilder können Aussagen über die Teilchengrößenverteilung und den Agglomerationszustand des Pulvers gemacht werden.

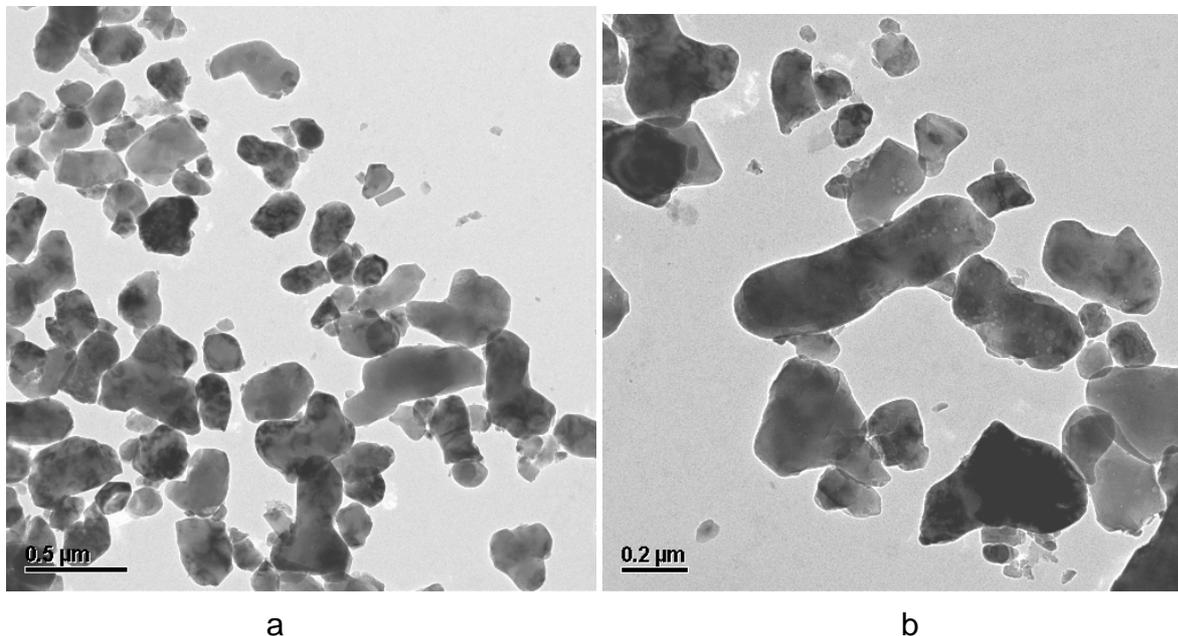


Abbildung 17: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des Ceralox APA 0,5

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, liegen die Partikel im Wesentlichen isoliert vor mit einer Teilchengröße zwischen 100 nm und 700 nm bei einer mittleren Partikelgröße von etwa 400 nm. Diese Einschätzung, die im Übrigen auch die Herstellerangaben (s. vorherige Seite) bestätigt, befindet sich in Übereinstimmung mit der Teilchengrößenverteilung, deren Volumenverteilung in Abbildung 18 dargestellt ist.

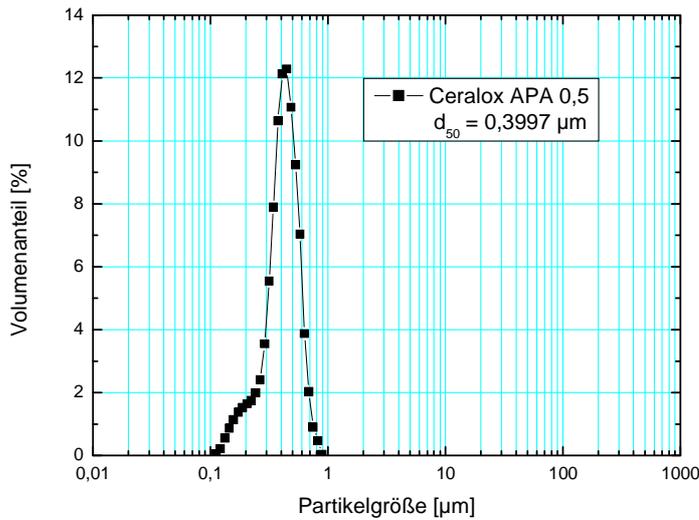


Abbildung 18: Teilchengrößenverteilung für Ceralox APA 0,5 der Fa. Condea

- Chemische Analyse und Zetapotential

Als Hauptbestandteil (mit Ausnahme von Al und O) kann Mg detektiert werden, was auf die Dotierung mit MgO als Sinteradditiv zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ceralox APA 0,5 (Herstellerangaben)

	Mg [ppm]	Fe [ppm]	Si [ppm]	C [ppm]	Sonstige [ppm]
α -Al ₂ O ₃ : Ceralox APA 0,5	296	108	81	132	150

Die Messung des Zetapotentials erfolgte an einer 0,05 Gew.-%igen Suspension. Der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 19 zu sehen. Die Lage des isoelektrischen Punktes ($\zeta = 0$ mV) bei einem pH-Wert von ca. 7,9 deutet darauf hin, dass mehr basisch als sauer wirkende funktionelle Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind.

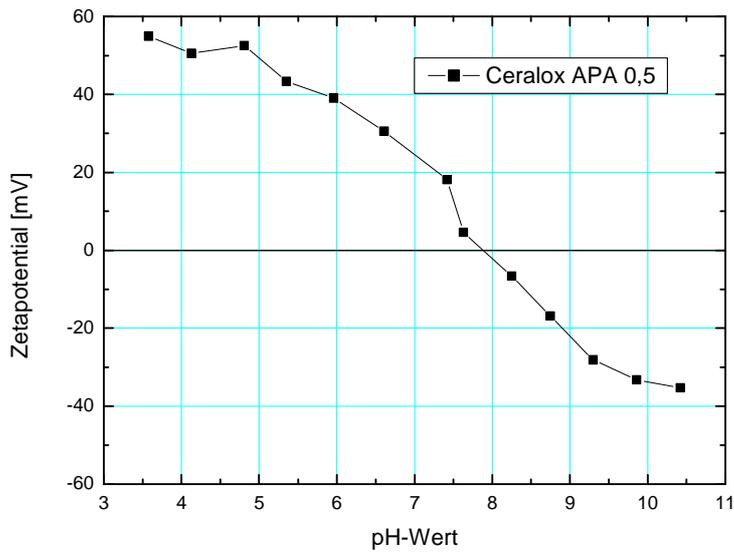


Abbildung 19: Zetapotential von Ceralox APA 0,5 in Abhängigkeit vom pH-Wert in wässriger Suspension bei Titration von pH 11 nach pH 3

Das Zetapotential zeigt einen für Korund typischen Verlauf mit einem isoelektrischen Punkt im annähernd neutralen Bereich. Die Dispergierung von Ceralox APA 0,5 kann also entweder im sauren oder im basischen Bereich stattfinden (d.h. bei pH 4 oder pH 10), wobei die Entscheidung letztendlich im Vergleich mit den restlichen Komponenten erfolgen muss.

5.1.2 Verwendete Russsorten

Es wurden zwei Rußarten verwendet, die sich sowohl hinsichtlich ihrer Herstellung (Furnaceruß- und Gasrußverfahren) als auch ihrer funktionellen Gruppen auf der Pulveroberfläche unterscheiden. Die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung werden im Folgenden vorgestellt.

• Printex 90

Die Rußart Printex 90 wird nach dem Furnacerußverfahren hergestellt. Dabei handelt es sich um ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren, bei dem flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen. Die Reaktion findet in einem mit einem keramischen Material ausgekleideten Ofen statt, woher das Verfahren seinen Namen besitzt {120}.

Neben der Primärteilchengröße kann bei diesem Verfahren die Struktur des Rußes durch den Zusatz organischer Additive verändert werden. Die Eigenschaften einer nach diesem Verfahren hergestellten Rußart sind eine gezielt variierebare Struktur, das Vorhandensein von basisch wirkenden Oberflächengruppen (basische Oxide mit Pyronstruktur und (Erd-) alkaliverbindungen), eine schlechte Benetzbarkeit durch Wasser und überwiegend unporöse Primärteilchen {121, 122}. Abbildung 20 zeigt eine TEM- Aufnahme des Rußes Printex 90.

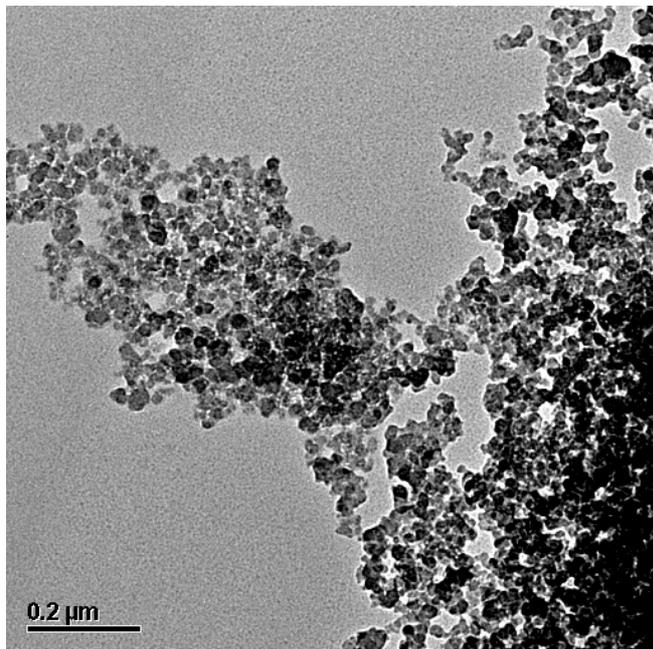


Abbildung 20: TEM-Aufnahme von Printex 90 aus einer wässrigen Dispersion heraus

Wie zu erkennen ist, besitzt der Ruß eine Primärteilchengröße kleiner als 50 nm, liegt aber agglomeriert vor. Auch eine spezifische Oberfläche von 299,3 m²/g deutet auf eine solch kleine Primärteilchengröße hin. Die dazu gehörenden Firmenangaben lauten 14 nm Teilchengröße und 300 m²/g als spezifische Oberfläche {122}.

Von großer Bedeutung für die Herstellung wässriger Suspensionen ist der Verlauf des Zetapotentials, um einen geeigneten pH-Bereich zur Dispergierung zu finden. Dieser wurde durch Titration einer wässrigen Suspension von pH 3 nach pH 10 gemessen und ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Suspension zur Potentialmessung wurde unter Verwendung der Dispergierhilfe Tween 80 hergestellt, die bei der Herstellung der Precursorsuspension verwendet wird, um zu gewährleisten, dass das Zetapotential in der Umgebung gemessen werden kann, in der es später verarbeitet wird.

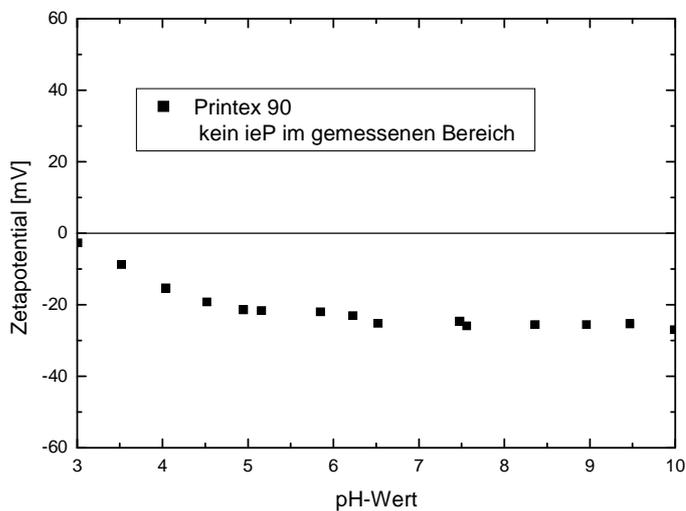


Abbildung 21: Verlauf des Zetapotentials von Printex 90

Wie aus Abbildung 21 zu ersehen ist, besitzt der Ruß im gemessenen pH-Bereich keinen isoelektrischen Punkt. Das Potential sinkt jedoch im Bereich von pH 3 bis pH 5 von nahezu 0 auf unter -20 mV ab und bleibt dann weitgehend konstant. Daraus kann gefolgert werden, dass die Dispergierhilfe Tween 80 eine Umladung der ursprünglich basischen Oberfläche bewirkt. Zur Herstellung einer wässrigen Suspension von Printex 90 scheint daher eine Dispergierung im stark basischen Bereich (> pH 10) angemessen zu sein.

- **FW 200**

Bei der Russart FW 200 handelt es sich um einen nach dem Gasrussverfahren hergestellten Ruß. Im Gegensatz zu dem in Kap. 5.1.2.1 vorgestellten Verfahren liegt hier kein geschlossenes System vor. Ein mit Öldämpfen gesättigtes Trägergas wird zu den Brennern geleitet, mit der an dieser Stelle dazukommenden Frischluft verbrannt und der entstehende Ruß scheidet sich zum Teil an wassergekühlten Walzen ab, zum Teil gelangt er in einen Filter, wobei beide Russströme danach wieder vereinigt werden.

Die wichtigsten Eigenschaften sind ein gutes Benetzungsverhalten durch funktionelle Oberflächengruppen, eine saure Reaktion in wässriger Aufschlämzung und eine enge Primärteilchengrößenverteilung. Die saure Oberfläche wird durch die Anwesenheit von Carboxylgruppen, Lactolgruppen und Phenolgruppen bewirkt. Abbildung 22 zeigt eine TEM Aufnahme von FW 200.

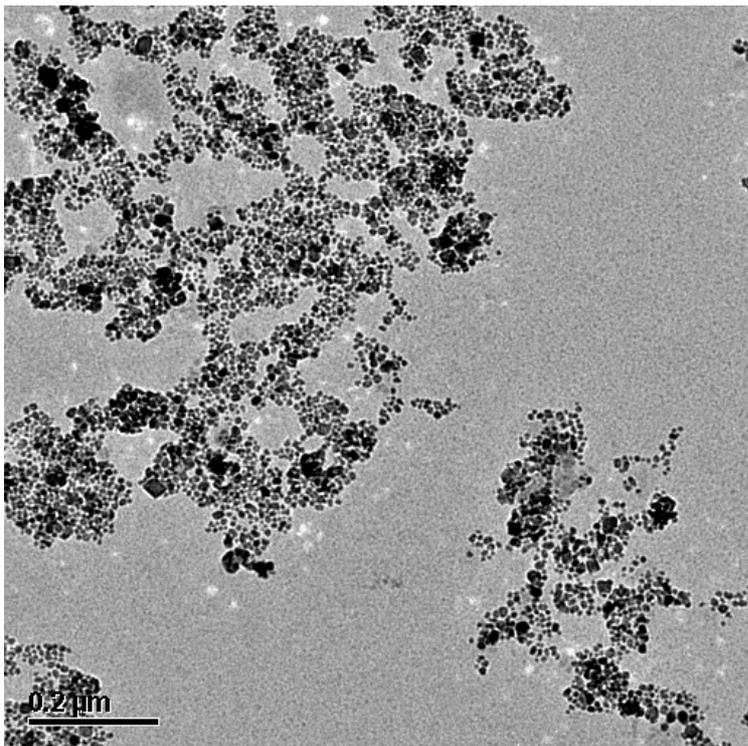


Abbildung 22: TEM- Aufnahme von FW 200

Auch hier liegen die Partikel zum Teil agglomeriert vor. Die Primärpartikelgröße scheint kleiner zu sein im Vergleich zu Printex 90 und wird von Degussa mit 13 nm angegeben. Die spezifische Oberfläche beträgt 455,2 m²/g (laut Firmenangabe: 460 m²/g).

Das Zetapotential von FW 200 wurde durch Titration einer wässrigen Lösung von pH 10 auf pH 3 bestimmt. Auch hier wurde die Suspension zur Potentialmessung unter Verwendung von Tween 80 hergestellt. Der Verlauf ist in Abbildung 23 dargestellt.

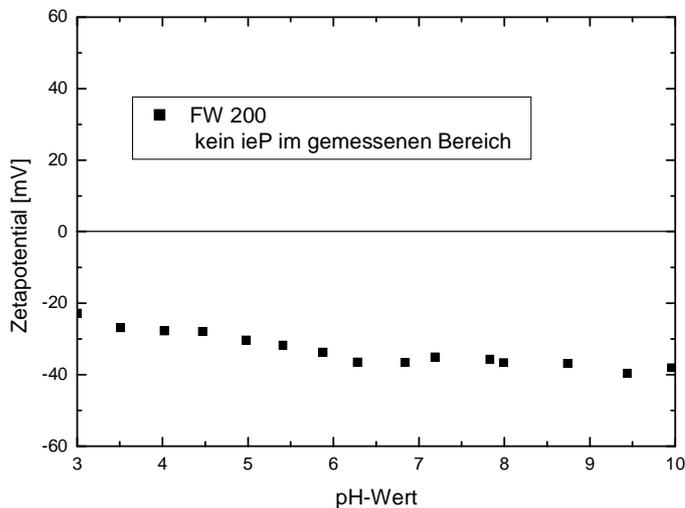


Abbildung 23: Verlauf des Zetapotentials von FW 200

Ähnlich wie Printex 90 ist auch bei FW 200 das Zetapotential im gemessenen Bereich negativ, aber mit -22 mV bei pH 3 und etwa -39 mV bei pH 10 vom Betrag her deutlich höher. Die verwendete Dispergierhilfe bewirkt in diesem Fall also keine Umladung der Pulveroberfläche. Auch hier scheint der basische Bereich am besten geeignet zu sein, um eine wässrige Suspension herzustellen.

5.1.3 Verwendete SiO_2 -Sorten

Die verwendeten Sorten (OX 50 und R 972) stammen beide von der Fa. Degussa. Sie sind unter den Handelsnamen Aerosil OX 50 bzw. Aerosil R 972 erhältlich und werden durch eine Hochtemperaturhydrolyse von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) erzeugt. Die entstehenden Produkte sind röntgenamorph und haben je nach Reaktionsbedingungen eine Primärteilchengröße von 7 bis 40 nm.

Auf der Oberfläche der SiO_2 -Partikel befinden sich Siloxan- und Silanolgruppen. Die Silanolgruppen sind für das hydrophile Verhalten der unbehandelten Aerosile verantwortlich

(z.B. OX 50). Durch seine geringe Primärpartikelgröße von 40 nm besitzt diese Pulver eine große Agglomerationsneigung.

Verschiedene Silane bzw. Silazane reagieren mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche der Pulver, wodurch eine Hydrophobierung entsteht. Ein Beispiel dafür ist das Aerosil® R 972, welches durch eine nach außen ragende Dimethylsilylgruppe hydrolysestabil hydrophobiert ist {123}. Um mit diesem Pulver dennoch in wässriger Suspension arbeiten zu können, ist der Einsatz eines bifunktionellen Kopplungsmoleküls notwendig, welches mit seinem hydrophoben Ende auf der Pulveroberfläche ankoppelt und nach außen hin ein hydrophiles Pulver „vortäuscht“.

Zur Beurteilung des Agglomerationszustandes der beiden Pulver wurden TEM- Aufnahmen angefertigt. Abbildung 24 zeigt solche Aufnahmen für OX 50 und R 972.

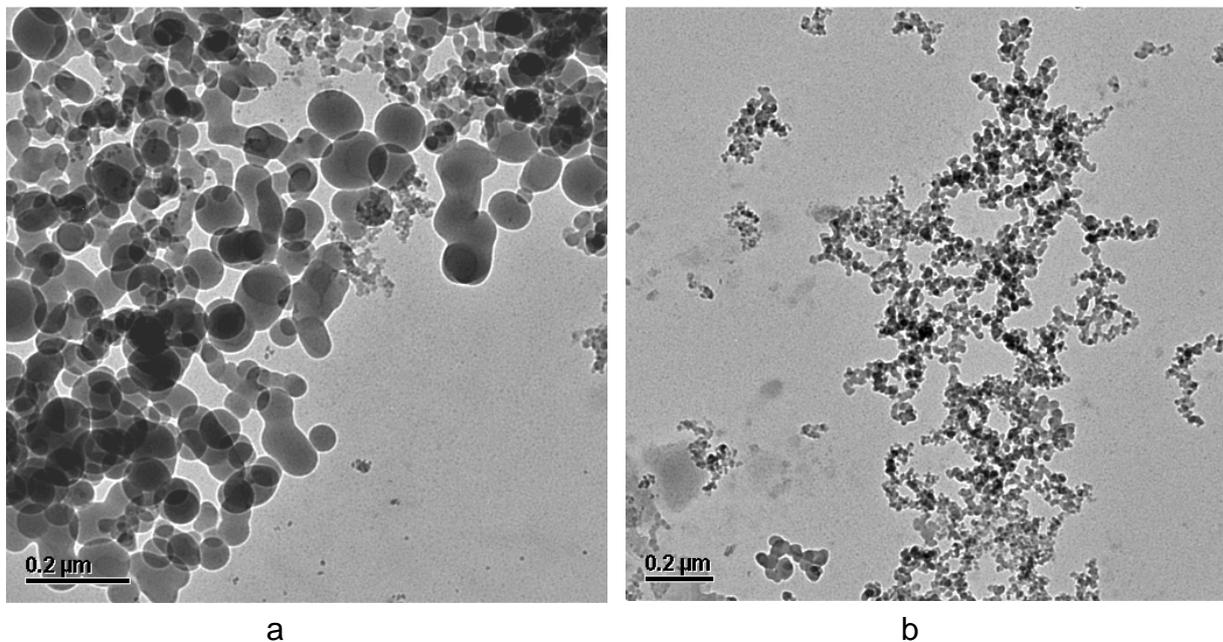


Abbildung 24: TEM- Aufnahmen von den Aerosilen OX 50 (a) und R 972 (b)

Deutlich ist der Unterschied in der Größe der Primärpartikel zu erkennen. Während für OX 50 ein Wert von 40 nm angegeben wird, beträgt dieser für R 972 noch 16 nm. Dieser Unterschied macht sich auch in der spezifischen Oberfläche der Pulver bemerkbar. Für OX 50 konnten 35,8 m²/g gemessen werden, für R 972 hingegen wurde ein Wert von 96,9 m²/g bestimmt. Damit liegen beide Pulver am unteren Ende des Toleranzbereiches, der vom Hersteller für die beiden Pulver angegeben wird (50 m²/g ± 15 für OX 50 sowie 110 m²/g ± 20 für R 972). Eine in wässriger Suspension (pH 11) gemessene Teilchengrößenverteilung von OX 50 und R 972 ergab einen d₅₀ Wert der Volumenverteilung von 277 nm (OX 50) bzw. 266

nm (R 972). Daraus kann gefolgert werden, dass die Pulver leicht agglomeriert vorliegen, wobei die Agglomeration von R 972 etwas stärker ist (annähernd gleicher d_{50} -Wert wie OX 50 bei halber Primärteilchengröße).

Zur Bestimmung der Zetapotentiale wurde eine wässrige Suspension der beiden Aerosile mit jeweils 5 Gew. % Feststoffgehalt hergestellt. Dabei wurde im Falle des hydrophoben R 972 bereits ein bifunktionelles Molekül (Polyoxyethylen(15)Tallowamin; Handelsname: Ethomeen T/25) eingesetzt, das eine Dispergierung in wässriger Umgebung erlaubt. In beiden Fällen wurde Ammoniak zur Einstellung des anfänglichen pH-Wertes benutzt. Die Resultate der Messungen sind in Abbildung 25 dargestellt.

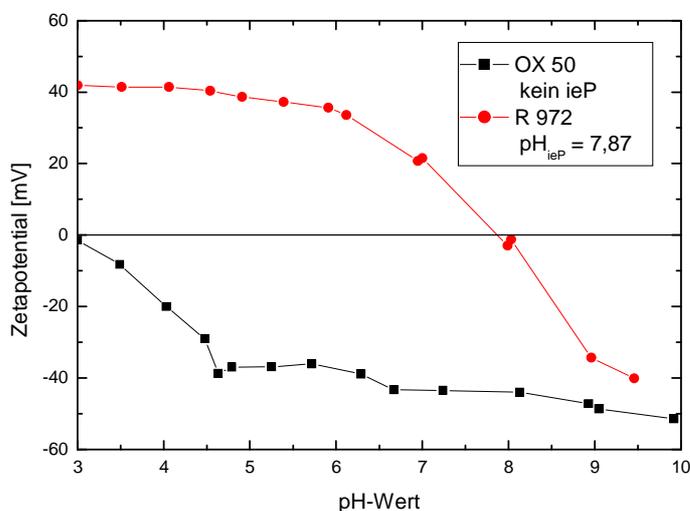


Abbildung 25: Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert für OX 50 und R 972

OX 50 zeigt einen für SiO_2 typischen Verlauf des Zetapotentials mit durchgängig negativem, im stark sauren ($\text{pH} < 4$) leicht ansteigenden Potential im gemessenen Bereich. Durch die Belegung der Oberfläche mit Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) und Siloxangruppen (Si-O-Si) wird nach außen eine saure Wirkung erzielt. Die Silanolgruppen sind im Übrigen für die Hydrophilie der unbehandelten Aerosile verantwortlich. Der Potentialverlauf bei dem Aerosil R 972 erinnert schon eher an den von Ceralox APA 0,5 erinnert (pH_{ieP} fast neutral). Die Ursache dürfte in der Belegung der Oberfläche mit dem o.g. bifunktionellen Molekül liegen. Dabei bindet die Amingruppe des Ethomeen T/25 an die nach außen ragende Dimethylsilylgruppe auf den SiO_2 - Partikeln an. Dadurch ragt eine OH- Gruppe des Ethomeen T/25 nach außen und lässt somit eine Dispergierung in Wasser zu. Der genaue Mechanismus der Anbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Dispergierung von OX 50 sollte auf jeden Fall im basischen Bereich stattfinden, für R 972

kann entweder der saure Bereich genommen werden ($\text{pH} < 5$) oder der stark basische Bereich ($\text{pH} > 10$). Diese Entscheidung kann jedoch nur im Vergleich mit den restlichen Komponenten erfolgen, die noch zur Herstellung der entsprechenden Al_2O_3 -Ruß- SiO_2 Suspension eingesetzt werden.

5.1.4 Ausgangsmaterial zur in-situ Herstellung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Der Gedanke, auch das Matrixmaterial in situ zu erzeugen, beruht auf der Idee, auf diese Weise ein nahezu vollständig intragranulares Nanokomposit herzustellen, bei dem sich die Teilchen der Verstärkungsphase nach der Verdichtung überwiegend im Inneren der Matrixkörner befinden. Dazu können Al_2O_3 - Vorstufen eingesetzt werden, die sehr feinskalig sind. Diese können beim Wachstum die Teilchen der Verstärkungsphase umschließen und so ein überwiegend intragranulares Nanokomposit bilden. Zu diesem Zweck können Aluminiumhydroxid, Boehmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) oder $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet werden (siehe hierzu Kap. 2.3.2.1).

Das verwendete Ausgangspulver zur in-situ Herstellung von Korund (Martoxid der Fa. Martinswerk GmbH) konnte mittels Röntgendiffraktometrie als ein Mischoxid identifiziert werden, das hexagonale und tetragonale Bestandteile enthält, wie Abbildung 26 zeigt.

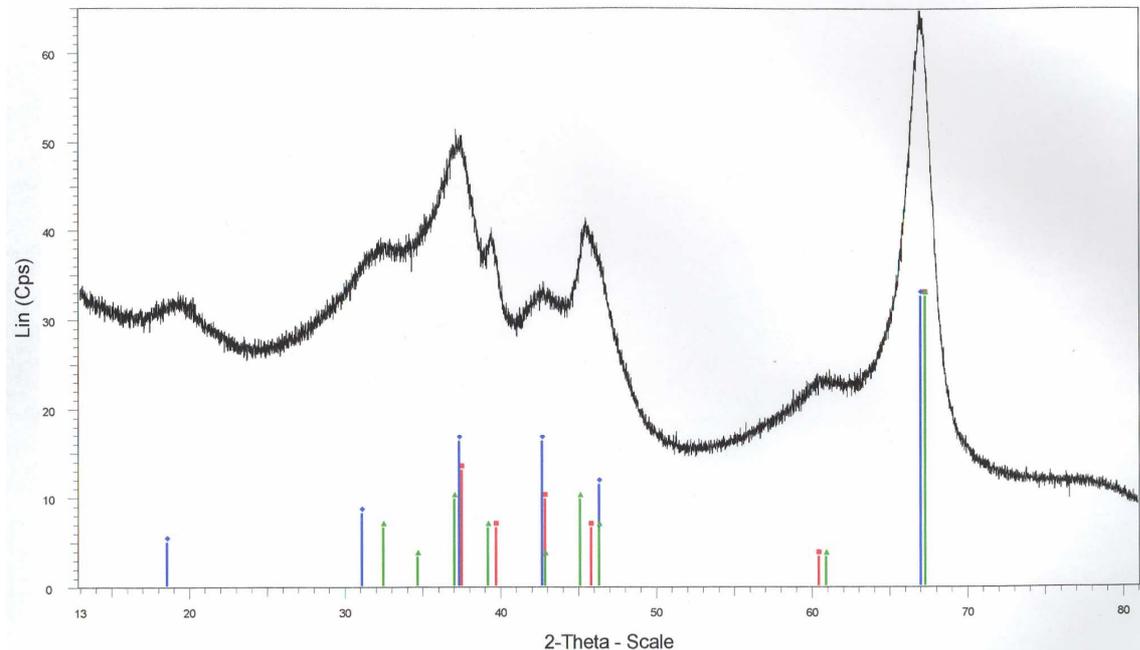


Abbildung 26: Röntgenspektrum des Martoxid- Pulvers

Eine kubische Phase, in Abb. 26 dargestellt durch die roten Linien, kann ausgeschlossen werden, da deren Peaklagen durch die anderen Phasen überdeckt werden und nicht alleine auftreten.

In einer TEM- Aufnahme (siehe Abbildung 27) sind sowohl sphärische als auch schichtartige Partikel zu erkennen, was die zweiphasige Struktur des Pulvers verdeutlicht und die hohe spezifische Oberfläche von 172,1 m²/g erklären kann.

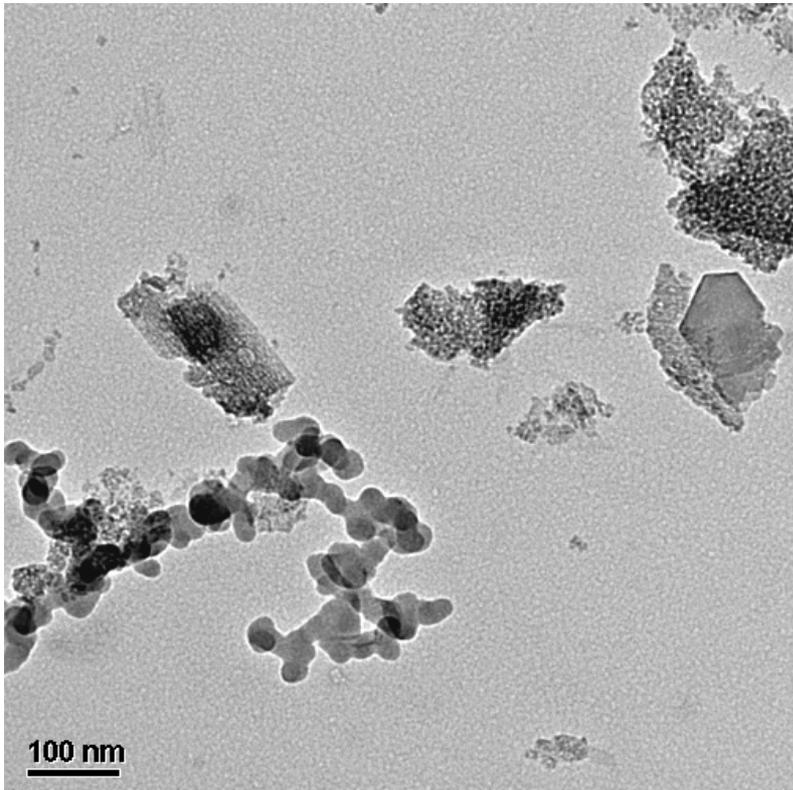


Abbildung 27: TEM- Aufnahme des Al₂O₃ Pulvers

Der Zetapotentialverlauf mit einem isoelektrischen Punkt im pH-neutralen Bereich, der in Abbildung 28 dargestellt ist, zeigt, dass eine Dispergierung dieses Pulvers im sauren oder basischen Bereich möglich ist. Der Unterschied in der Lage des isoelektrischen Punktes im Vergleich zum Korundpulver (siehe Abb. 19 auf S. 66) lässt sich durch unterschiedliche Herstellungsverfahren erklären. Je nach Ausgangsstoffen und Verfahren bleiben unterschiedliche funktionelle Gruppen auf der Oberfläche zurück, die eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes bewirken können. Da das Zetapotential am unbehandelten, d.h. nicht gewaschenen Pulver, gemessen wurde, können solche Rückstände aus dem Herstellungsprozess durchaus das Potential beeinflussen.

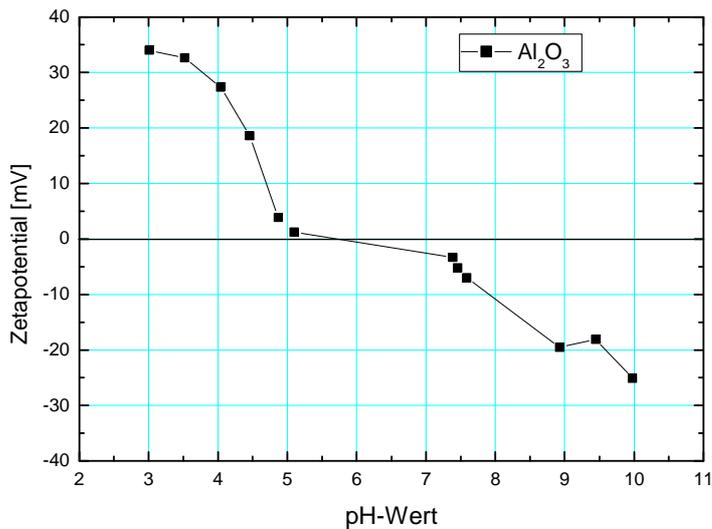


Abbildung 28: Verlauf des Zetapotentials des als Korundvorstufe verwendeten Al_2O_3

Von den Korundvorstufen ist bekannt, dass sie bei Temperaturen unterhalb der für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanokompositen üblichen Verdichtungstemperaturen eine Phasenumwandlung zu Korund durchlaufen, welcher auch nach der Abkühlung stabil bleibt.

5.1.5 Verwendetes SiC- Pulver

Als Ausgangsstoff zur Herstellung der Referenzproben wurden neben Korund (Ceralox APA 0,5; siehe Abschnitt 5.1.1) ein SiC- Pulver verwendet (C 45 der Fa. Ceram Ingenieurkeramik), dessen Grobanteil durch Zentrifugieren einer wässrigen Suspension mit pH 9 abgetrennt wurde. Das Zetapotential nimmt einen für SiC typischen Verlauf: im gemessenen Bereich (pH von 3,5 bis 8,5) negativ und vom Betrag her zunehmend, ist der Verlauf, wie er in Abbildung 29 dargestellt ist, auf Grund der oberflächlichen Oxidation des SiC mit reinem SiO_2 vergleichbar. Um das Zetapotential von SiC optimal ausbilden zu können, muss die Oberfläche des Pulvers vollständig oxidiert sein, im Idealfall also einen Monolayer von SiO_2 besitzen. Das ist hier möglicherweise nicht der Fall, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

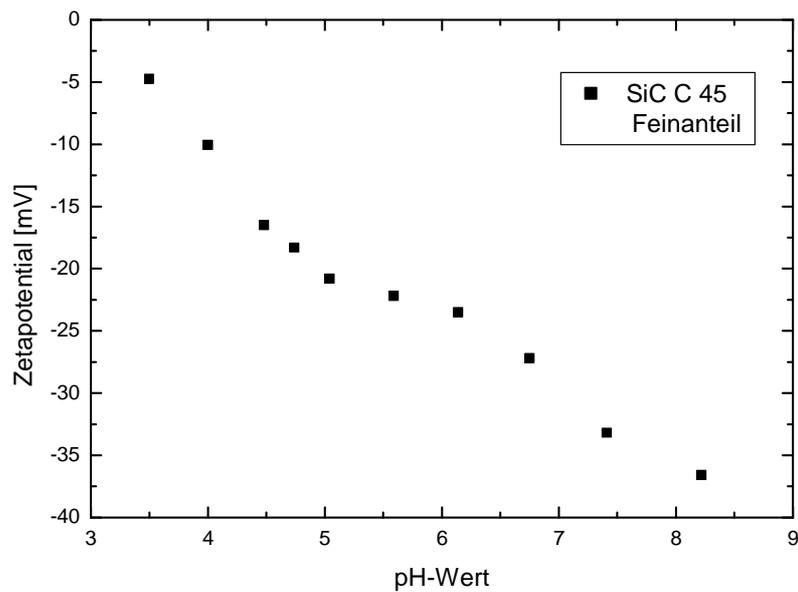


Abbildung 29: Zetapotential von C 45

Der Feinanteil des SiC- Pulvers besitzt eine spezifische Oberfläche nach BET von 53 m²/g. Die Teilchengrößenverteilung (Volumenanteil) ist in Abbildung 30 dargestellt.

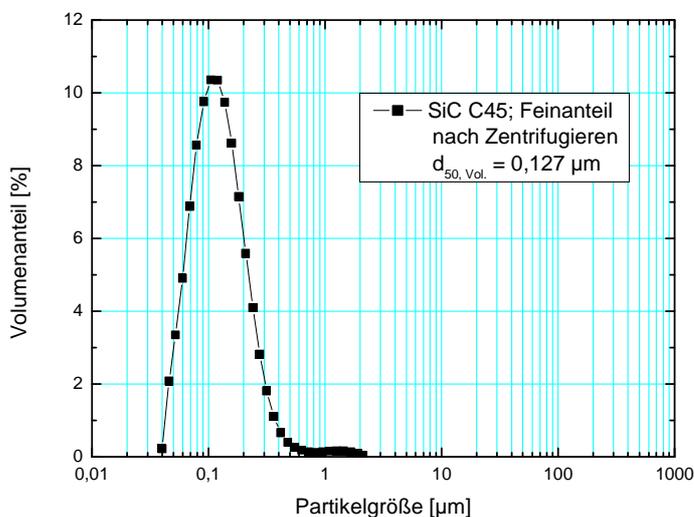
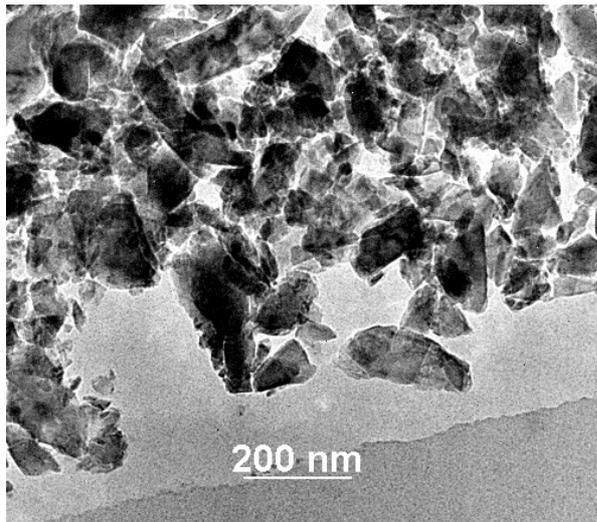
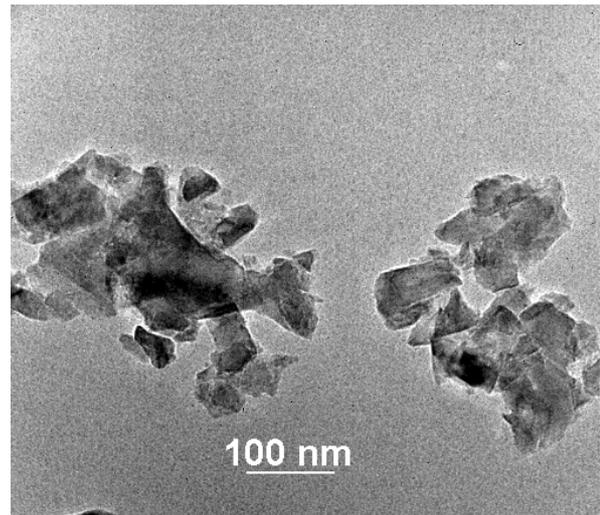


Abbildung 30: Teilchengrößenverteilung (Volumen) des Feinanteils von C 45

Die ersten Signale können bei der Messung der Teilchengrößenverteilung ab 40 nm detektiert werden. Diese Verteilung kann auch durch TEM Aufnahmen bestätigt werden (siehe Abbildung 31).



a



b

Abbildung 31: TEM- Aufnahme der verwendeten SiC- Qualität

Die Partikel, die gemäß einer Berechnung nach Gleichung 14 eine Größe von rund 40 nm besitzen, liegen leicht agglomeriert vor. Außerdem ist ein für SiC typisches, durch die Herstellung nach dem Acheson- Prozess bedingtes Bruchkorn zu erkennen.

5.2 Herstellung der Al₂O₃/n-SiC Kompositpulver

In diesem Abschnitt wird zunächst dargestellt, unter welchen Bedingungen die Precursorsuspensionen aus α -Al₂O₃, SiO₂ und Ruß auf die in Kap. 4.1 erwähnte Weise hergestellt wurden.

In einem zweiten Abschnitt geht es um die Ermittlung der Reaktionsparameter Zeit und Temperatur sowie die Analyse der auf diese Art hergestellten Pulver bezüglich Phasenbestandteilen, Morphologie und Teilchengrößenverteilung.

Der letzte Teil beinhaltet die Maßnahmen, die zur Aufbereitung des kalzinierten Pulvers getroffen wurden.

5.2.1 Herstellung der Precursorsuspensionen

5.2.1.1 Systeme mit SiO₂ Beschichtung (AC und RC)

Die Verwendung einer SiO₂- Schicht als Si- Quelle begrenzt den auf diese Weise herstellbaren SiC- Gehalt. Der zur Herstellung von SiC benötigte SiO₂- Gehalt lässt die Dicke der Schicht umso größer werden, je größer der angestrebte SiC- Gehalt ist. Auf diese Weise vergrößert sich der Abstand der Russpartikel zu ihrem Reaktionspartner. Außerdem kann der Weg zum inneren Teil der SiO₂- Schicht durch bereits gebildete SiC- Partikel versperrt werden, wodurch unreaktiertes SiO₂ im fertigen Kompositpulver vorliegen und die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann. Daher wurde auf diesem Wege nur ein Kompositpulver mit 5 Gew.-% SiC hergestellt.

Damit die Herstellung von Al₂O₃/SiC Nanokompositen über eine SiO₂ Schicht als Si-Quelle gelingen kann, müssen zwei Voraussetzungen gegeben sein: zum einen muss das Coating gelingen und zum anderen muss es mechanisch stabil sein, um die Belastungen während der Homogenisierung in der Attritormühle auszuhalten. Einen Hinweis auf ein gelungenes Coating ist der Verlauf des Zetapotentials, der sich im Falle des Gelingens erheblich von dem Verlauf bei nicht gecoatetem Al₂O₃ unterscheiden sollte und der einen Verlauf ähnlich dem von SiO₂ haben sollte.

Daher wurden am unbehandelten, am gecoateten sowie am gecoateten und gemahlenden Pulver das Zetapotential bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 32 zu sehen.

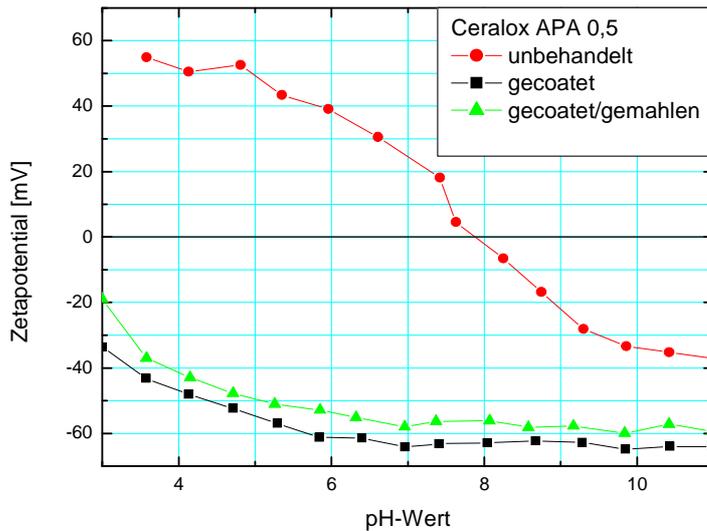
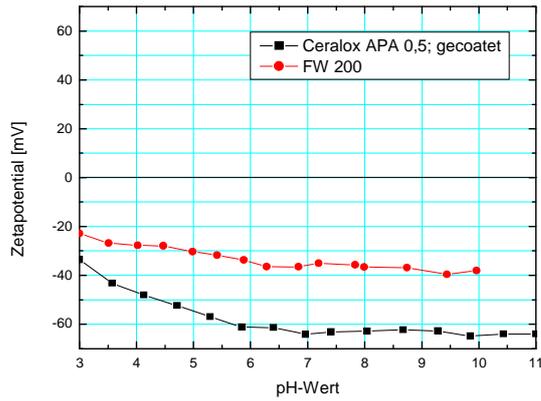


Abbildung 32: Verläufe der Zetapotentiale von unbehandelten, gecoateten, sowie gecoatetem und gemahlenen Pulver

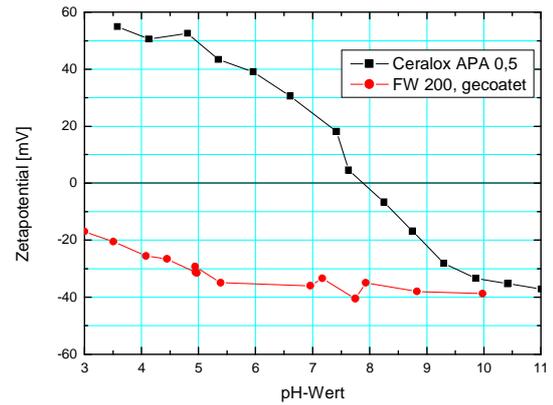
Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, besitzt das unbehandelte Pulver einen isoelektrischen Punkt bei $\text{pH} \approx 8$. Die beiden anderen Potentiale verlaufen über den gesamten Messbereich im Negativen, wobei die Beträge zu niedrigen pH-Werten hin leicht abnehmen. Damit besitzen sie prinzipiell den gleichen Verlauf wie SiO_2 , z.B. OX 50 (vgl. Kap. 5.1.3). Außerdem zeigt sich, dass die SiO_2 -Schicht stabil ist gegenüber der mechanischen Belastung beim Mahlvorgang.

Als Rußquelle für diese Route wurde FW 200 ausgewählt. Vergleicht man die Zetapotentiale von gecoatetem Al_2O_3 und FW 200 (Abbildung 33a), stellt man fest, dass sie qualitativ den gleichen Verlauf haben. Daher wurde die gemeinsame Dispergierung von Ruß und gecoatetem Al_2O_3 im stark basischen Bereich ($\text{pH} \geq 11$) durchgeführt.

Die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert unterscheidet sich für gecoateten Ruß nur quantitativ von dem Verlauf für unbehandelten Ruß. Zusammen mit dem Potentialverlauf des verwendeten Al_2O_3 ergibt sich das in Abbildung 33b dargestellte Bild.



a



b

Abbildung 33: Verlauf des Zetapotentials von gecoatetem Al_2O_3 und Ruß (System AC), (a), sowie gecoatetem Ruß und Al_2O_3 (System RC), (b)

Bei dem in Abbildung 33b dargestellten Verlauf wäre auch eine Dispergierung im schwach sauren Bereich (pH 5-6) prinzipiell möglich. Auf Grund der annähernd gleichen Potentiale im pH-Bereich ≥ 10 wurde jedoch auch hier zugunsten einer polydispersen Suspension die Dispergierung im Basischen durchgeführt.

5.2.1.2 Das System Korund/Furnaceruß/hydrophobes Aerosil (PAC)

Diese, wie auch die folgenden Betrachtungen, sollen die Möglichkeiten aufzeigen, aus den ausgewählten Rohstoffen homogene Mehrkomponentensuspensionen herzustellen, ohne durch eine Oberflächenmodifizierung den Verlauf der Zetapotentiale zu beeinflussen. Die Potentialverläufe der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 34 dargestellt. Im Gegensatz zu den Systemen POX und POF bietet sich hier auch die Möglichkeit, im leicht sauren Bereich zu arbeiten. Die Dispergierung des hydrophoben Aerosils R 972 in Wasser konnte mit dem Kopplungsmittel Ethomeen T/25 realisiert werden, welches mit einem hydrophoben Ende auf der Oberfläche des Aerosils ankoppelt und dessen hydrophiles Ende die SiO₂-Partikel nach außen hin hydrophiliert.

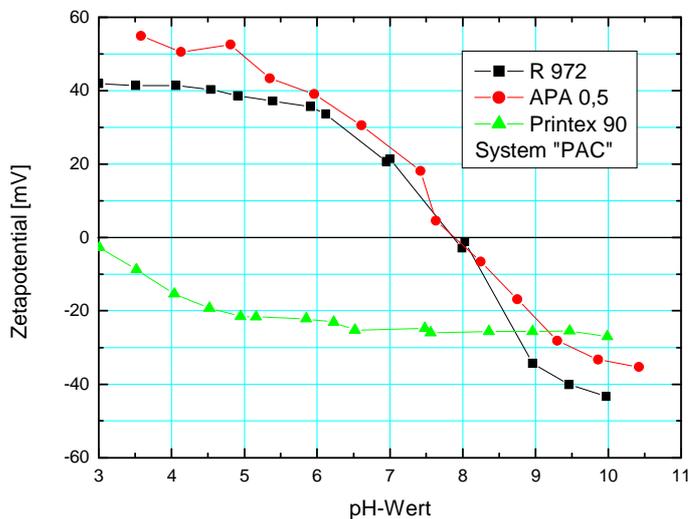


Abbildung 34: Zetapotentialverläufe der im PAC-System eingesetzten Ausgangsstoffe

Wie in Kap. 4.1.2.3 beschrieben, wird zuerst der Ruß vorgelegt und danach erfolgt die Zugabe des hydrophoben Aerosils R 972. Auf Grund der Verläufe der entsprechenden Potentiale würde man beim Arbeiten im leicht sauren Bereich (pH ≈ 5) ein beschichtetes Pulver erhalten, soweit die Größenverhältnisse das zulassen würden, da eine Komponente deutlich kleiner sein muss als die andere (ca. eine Größenordnung). Jedenfalls bestehen zwischen den Ruß- und SiO₂ Partikeln anziehende Kräfte, solange man im sauren Bereich arbeitet.

Da aber auch hier im stark basischen Bereich (pH > 10) das Zetapotential stark ausgeprägt ist (es werden Werte zwischen -25 mV und -45 mV erreicht), besteht außerdem die Möglichkeit, ein polydisperses System herzustellen. Es wurden daher beide Möglichkeiten realisiert.

5.2.1.3 System Korund/Gasruß/hydrophobes Aerosil (PAF)

Der in Abbildung 35 dargestellte Verlauf der Zetapotentialkurven der einzelnen Komponenten lässt die gleichen Schlüsse zu, wie sie bereits für das System PAC dargelegt wurden (siehe Kap. 5.2.1.2).

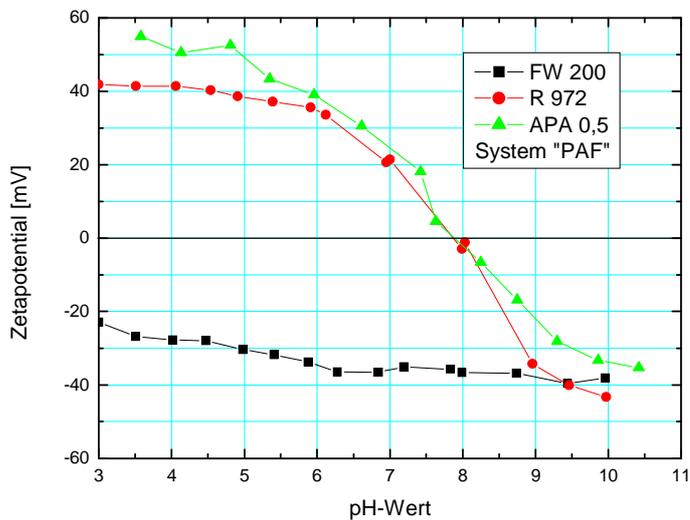


Abbildung 35: Zetapotentialverläufe der im PAF-System eingesetzten Ausgangsstoffe

Auch hier erscheint eine Dispergierung im stark basischen Bereich bei einem pH-Wert von 11, bei dem man ein polydisperses System erhält, sinnvoll. Im System PAC wurden beide Möglichkeiten realisiert. Da jedoch die mechanischen Eigenschaften einer Probe, deren Ausgangsstoffe im basischen Bereich dispergiert wurden (PAC-HP-23), im Vergleich zu PAC-HP-16 oder PAC-HP-18, deren Ausgangsstoffe im sauren Bereich dispergiert wurden, deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften aufweist (siehe Kap. 5.5.4 sowie 5.5.5.3.2), wurde im System PAF der Dispergierung der Rohpulver im sauren Bereich der Vorzug gegeben.

5.2.1.4 Das System Korund/Gasruß/hydrophiles Aerosil (POF/POT)

Im Vergleich zu dem im vorherigen Abschnitt behandelten System wurde Printex 90 durch FW 200 ersetzt. Dadurch ergibt sich für den Verlauf der Zetapotentiale der einzelnen Komponenten folgendes Bild.

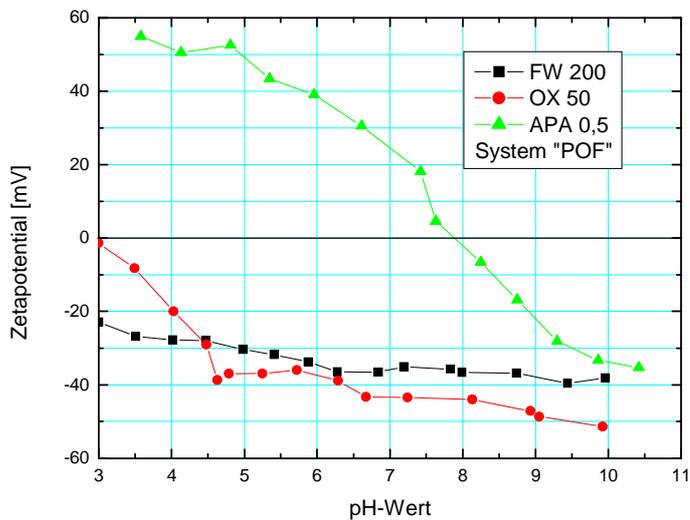


Abbildung 36: Zetapotentiale der im System „POF“ eingesetzten Ausgangsstoffe

Auf Grund der im vorherigen Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurde bei der Herstellung der Ausgangssuspensionen ein vollständig polydisperses System angestrebt. Das bedeutet eine Dispergierung der Ausgangsstoffe im stark basischen Bereich ($\text{pH} > 10$).

5.2.1.5 Das System Korund/Furnaceruß/hydrophiles Aerosil (POX)

Auf Grund der im Kap. 5.1 vorgestellten Verläufe des Zetapotentials der Einzelkomponenten bietet sich für die in diesem System eingesetzten Rohstoffe das in Abbildung 37 dargestellte Bild.

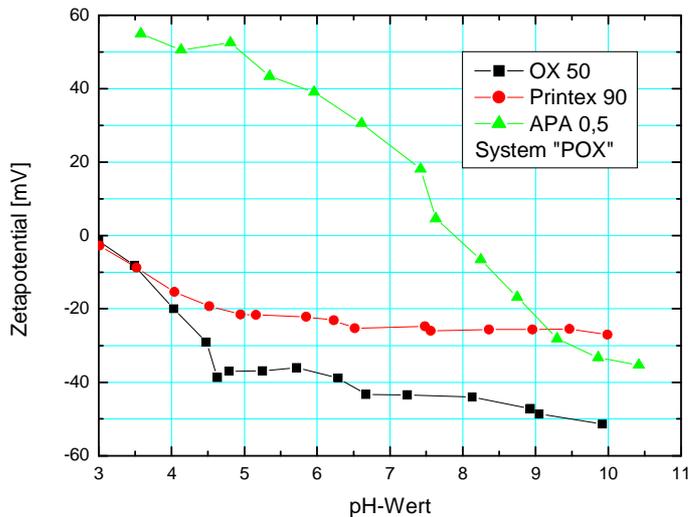


Abbildung 37: Zetapotentiale der im System „POX“ eingesetzten Ausgangsstoffe

Prinzipiell bieten sich zwei pH-Bereiche an, um eine stabile Suspension der Komponenten herzustellen. Der stark basische Bereich ($\text{pH} > 10$) lässt die Möglichkeit einer im Ganzen polydispersen Mischung zu, der schwach saure Bereich ($\text{pH} \cong 5$) stellt eine Mischform zwischen einem polydispersen System und einer Stabilisierung nach dem Prinzip der Heterokoagulation dar, welche zu einem „gecoateten“ Pulver führt. In diesem Fall liegen SiO_2 und Ruß in polydisperser Form vor und das Al_2O_3 , welches als letzte Komponente hinzugefügt wurde, umgibt sich mit SiO_2 und/oder Ruß.

Um die Auswirkungen des Stabilisierungsmechanismus auf die Suspensionen und letztendlich auf die Komposite zu zeigen, wurden bei diesem Stoffsystem beide in Frage kommenden pH-Bereiche getestet.

Wie die im weiteren dargestellten Ergebnisse belegen, erweist sich eine im ganzen polydisperse Mischung als sinnvoll und wird demnach für die Systeme verwendet, bei denen eine partikuläre SiO_2 -Quelle eingesetzt wird. Die Systeme, bei denen eine SiO_2 -Schicht die Quelle darstellt, bilden davon eine Ausnahme, da nur zwei Komponenten in Suspension vorliegen.

5.2.1.6 Das System Al_2O_3 /Gasruß/hydrophiles Aerosil (POG)

In diesem System ist auf Grund der in Abbildung 38 dargestellten Verläufe der Zetapotentialen der Ausgangsstoffe nur eine Dispergierung im basischen Bereich möglich.

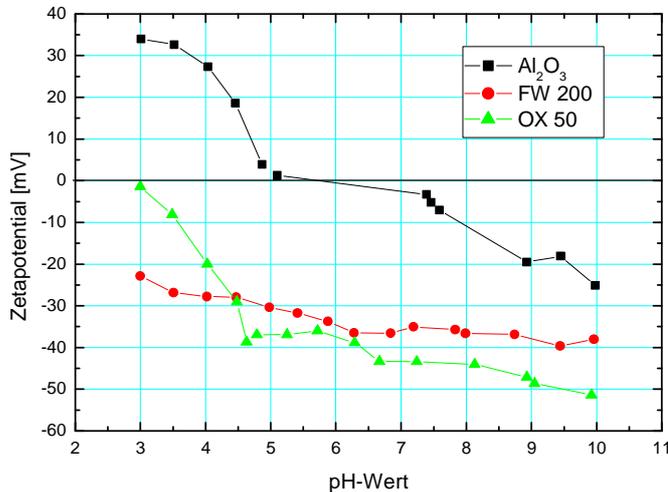


Abbildung 38: Verläufe der Zetapotentialen der im POG System eingesetzten Ausgangsstoffe

Im neutralen oder sauren Bereich kann auf Grund der Potentialverläufe des Al_2O_3 und des Rußes keine ausreichende Stabilisierung der Suspension und damit keine ausreichende Homogenität der Pulver erwartet werden.

Aufgrund der Zetapotentialmessungen können mit Sicherheit keine Folgerungen gezogen werden, die Rückschlüsse auf die späteren mechanischen Eigenschaften der Komposite zulassen. Da es, mit Ausnahme des Systems RC (mit SiO_2 gecoateter Ruß und Korund) ohne weitergehende Maßnahmen nicht möglich ist, ein rein heterokoaguliertes, d.h. ein „beschichtetes“ System herzustellen, wird bei der Herstellung der Precursorsuspensionen einem polydispersen System der Vorzug gegeben. Die weitere Herstellung der Kompositpulver wird mit allen Systemen betrieben, da sich aufgrund der Zetapotentialen kein ausschließendes Kriterium festlegen lässt. Mögliche Auswirkungen der Dispergierung der Ausgangsstoffe als polydisperse Suspension auf die mechanischen Eigenschaften zeigen sich erst nach der entsprechenden Charakterisierung.

5.2.2 Reaktionskalzinierung

In diesem Abschnitt galt es zunächst, einige grundlegende Daten zur Reaktionskalzinierung (Temperatur und Zeit) bzw. zur Aufbereitung der Pulver zu ermitteln. Diese wurden am System AC (SiO_2 -Coating auf Al_2O_3 und anschließende Dispergierung in einer Russuspension, siehe Kap. 4.2.1.1) durchgeführt und für die restlichen Systeme übernommen, da dieses System in der zeitlichen Abfolge der Arbeiten als erstes hergestellt wurde.

5.2.2.1 Ermittlungen der Reaktionsbedingungen

Die Herstellung der Kompositpulver auf dem Weg der carbothermischen Reduktion von SiO_2 mit Ruß erfordert eine Mindesttemperatur, die bei etwa 1300 °C liegt {124}. Jedoch werden erst ab einer Temperatur von 1500 °C phasenreine β -SiC Pulver erhalten {124}. Auch andere Arbeiten die sich mit dieser Thematik befassen und von unterschiedlichen Rohstoffen ausgehen (Aluminiumsilicate und Ruß {77-79}, Polycarbosilane {125}, TEOS oder MTEOS {111}, Aluminiumnitrat und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ {126}, die Hüllen von Reiskörnern {84, 115, 127}, Quarz und Kohlenstoff in Pulverform {113, 117}) geben eine Temperatur von 1500 °C oder mehr an, bei der die Reduktion durchgeführt wird. Da diese Temperatur jedoch in jedem Fall über der für α - Al_2O_3 üblichen Verdichtungs-Temperatur von 1400 °C liegt, ist mit der Entstehung von Aggregaten zu rechnen. Diese werden umso größer, je höher die Reaktionstemperatur und je länger die Reaktionszeit ist. Es braucht aber genauso eine gewisse Zeit, um bei einer gegebenen Temperatur eine vollständige Umsetzung der Edukte zu erreichen. Hier galt es also, einen Kompromiss zu finden, der sowohl der Forderung nach einer vollständigen Umsetzung als auch der Minimierung der zu erwartenden Aggregation genügt. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Reaktionsbedingungen teilt sich in die Ermittlung der Reaktionszeit bei gleicher Temperatur oberhalb der durch Gl. 23 vorgegebenen Mindesttemperatur sowie die Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur.

Als Teil der Reaktion können gasförmige Zwischenprodukte, hauptsächlich SiO, auftreten, die im Argonstrom abtransportiert werden. Eine vollständige Umsetzung des SiO_2 kann unter den gegebenen Umständen daher auch durch einen konstant bleibenden Gehalt an Kohlenstoff in dem kalzinierten Pulver angezeigt werden.

Es galt also hier, einen Kompromiss zu finden zwischen der Forderung nach einer möglichst geringen Reaktionstemperatur, um die Aggregation der Pulver möglichst gering zu halten, und einer ausreichend hohen Temperatur im Sinne der Minimierung des SiO_2 -Verlustes durch Abdampfen. Daher wurden zunächst bei einer konstanten Temperatur von

1600 °C mehrere Zeiten überprüft (15 min, 30 min und 60 min), wobei jeweils die gleiche Menge Precursorpulver in Graphittiegel gefüllt und im Ofenraum unter gleichmäßigem Argonfluss zur Reaktion gebracht wurde. Ein Indiz für eine vollständige Umsetzung von SiO₂ und Ruß zu SiC ist ein gleichbleibender, möglichst geringer Gehalt an Restkohlenstoff im kalzinierten Pulver. Die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse an reaktionskalzinierten Pulvern bei konstanter Reaktionstemperatur von 1600 °C. In den Ausgangspulvern lagen Ruß und SiO₂ in stöchiometrischem Verhältnis gem. Gl. 8 vor. Die Teilchengrößenverteilung wurde mit dem Mastersizer der Fa. Malvern gemessen.

Reaktionszeit [min]	C-Gehalt [Gew.-%]	BET [m ² /g]	d _{50,vol} [µm]
15	0,643	2,012	101,5
30	0,440	1,549	104,2
60	0,429	1,046	104,9

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, nimmt der Kohlenstoffgehalt ab einer Zeit von 30 min nur noch unwesentlich ab, d.h. dass also kein SiO₂ mehr als Reaktionspartner zur Verfügung stand. Außerdem bestätigt die spezifische Oberfläche eine zunehmende Vergrößerung des Pulvers, die sich aber durch den d₅₀-Wert der Volumenverteilung kaum nachweisen lässt. Um also einer weiteren Aggregation durch eine Verdoppelung der Haltezeit auf 60 min zu entgehen, wurde für die folgenden Versuche eine Reaktionszeit von 30 min festgelegt.

Um im Weiteren den Einfluss der Temperatur zu ermitteln, wurden Versuche zwischen 1550 °C und 1700 °C in Schritten von 50 °C durchgeführt. Die erhaltenen Pulver wurden mittels BET (5 Messungen), Kohlenstoffanalyse und XRD- Messungen charakterisiert. Abbildung 39 zeigt die spezifische Oberfläche der reaktionskalzinierten Pulver.

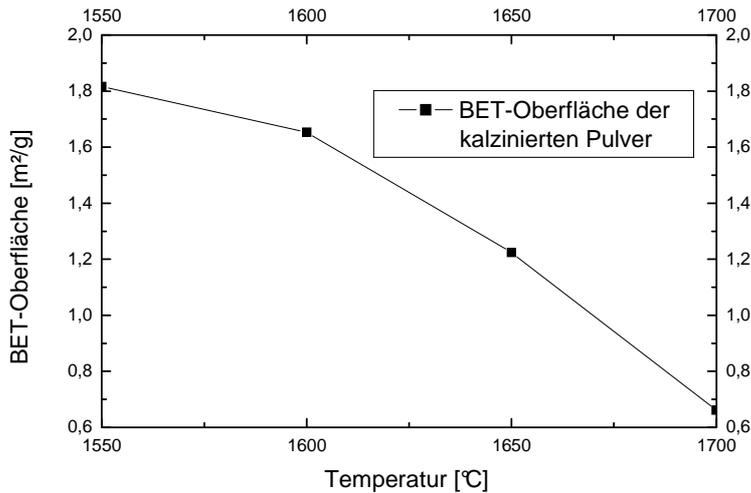


Abbildung 39: Spezifische Oberfläche der reaktionskalzinierten Pulver in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei konstanter Reaktionszeit von 30 min. Die Standardabweichung betrug in allen Fällen weniger als 10% vom Mittelwert.

Bei einer Temperatur von mehr als 1600 °C nimmt die spezifische Oberfläche ab, was einen Hinweis auf eine zunehmende Aggregation der Korundpartikel darstellt.

Röntgenographische Phasenuntersuchungen an den bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Pulverproben zeigten, dass bei Reaktionstemperaturen von mehr als 1550 °C und einer Reaktionszeit von 30 min eine vollständige Umsetzung von Ruß und SiO₂ zu SiC stattfindet (Abbildung 40).

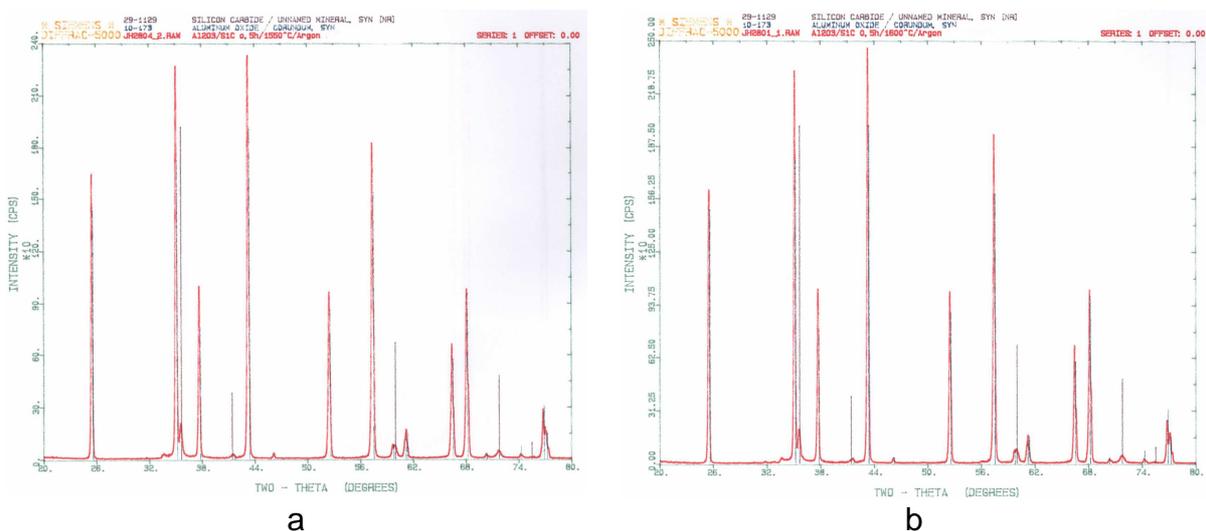


Abbildung 40: Diffraktogramme der bei 1550 °C (a) und 1600 °C (b) reaktionskalzinierten Pulver

Folglich sollte die optimale Reaktionstemperatur zwischen 1550 °C und 1600 °C liegen. Eine höhere Reaktionstemperatur begünstigt zwar die SiC- Bildung (siehe Kap. 2.6), ist jedoch aufgrund der zunehmenden Bildung von Aggregaten in den Kompositpulvern nicht von Vorteil, wohingegen eine niedrigere Reaktionstemperatur zu längeren Reaktionszeiten

führt, wenn eine vollständige Umsetzung des SiO_2 zu SiC erreicht werden soll {112, 113}, wodurch ebenfalls die Bildung bzw. das Wachstum von Aggregaten begünstigt wird. Zur genauen Festlegung der Kalzinierungstemperatur wurden Pulverproben aus Al_2O_3 , SiO_2 und Ruß hergestellt, die auf 5 Gew.-% SiC bemessen waren. Diese wurden bei 1550 °C und bei 1600 °C für 30 min kalziniert und unter gleichen Bedingungen heißgepresst (0,5 h/1700 °C/25 MPa/Ar) und bezüglich der Biegefestigkeit charakterisiert (4-Punkt-Biegung mit Querschnitt 3-4 mm² und polierter Zugseite mit abgerundeten Kanten), um anhand der Festigkeiten eine Entscheidung über die Kalzinierungstemperatur zu treffen. Dabei stellte sich heraus, dass die Probe mit dem bei 1550 °C hergestellten Pulver trotz der etwas größeren Dichte (3,89 g/cm³ gegenüber 3,87 g/cm³) eine deutlich geringere Festigkeit bei größerer Standardabweichung aufweist (260 MPa ± 25 gegenüber 320 MPa ± 21, siehe auch Tab. 28, Proben AC-k5 und AC-k6), was auf eine nicht vollständig verlaufene Umsetzung hindeuten kann (herabgesetzte Festigkeit infolge von SiO_2 -haltigen Phasen an den Korngrenzen).

Daher wurden eine Temperatur von 1600 °C und eine Zeit von 30 min unter fließendem Argon als Reaktionsbedingungen für alle folgenden Reaktionskalzinierungen festgelegt, bei denen das Verhältnis Ruß/ SiO_2 der Stöchiometrie von Gl. 8 entspricht.

5.2.2.2 Aufbereitung der reaktionskalzinierten Kompositpulver

Die bei der Reaktionskalzinierung entstehenden Pulver sind aggregiert, was auf Grund der spezifischen Oberfläche der reaktionskalzinierten Pulver im Vergleich zur spezifischen Oberfläche des reinen Al_2O_3 -Ausgangspulvers (Ceralox APA 0,5 mit ca. 8 m²/g) unzweifelhaft geschlossen werden kann. Um eine Verbesserung der Verdichtung, eine möglichst hohe Sinterdichte und in Folge dessen verbesserte mechanische Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, die Pulver zu mahlen.

Eine Nassmahlung von 50 g kalziniertem Pulver in einem Attritor in 100 ml Isopropanol mit 250 ml Al_2O_3 -Mahlkugeln und 30 min Mahldauer brachte zunächst keine wesentliche Veränderung der spezifischen Oberfläche der Pulver mit sich.

Erst durch den Einsatz von SiC-Mahlkugeln konnte ein Effekt festgestellt werden. Dabei wurde die Drehzahl variiert (600 min⁻¹, 900 min⁻¹ und 1200 min⁻¹) und die restlichen Parameter (Mahldauer, Lösemittel, Verhältnis Mahlkugeln zu Mahlgut) konstant gehalten. Die Ergebnisse dieser Mahlversuche sind in Abbildung 41 für ein Pulver mit 5 Gew.-% SiC und ein Pulver mit 10 Gew.-% SiC dargestellt, um die Anwendbarkeit der Mahlung der

Kompositpulver für beide SiC- Gehalte zu zeigen. Die höhere spezifische Oberfläche des Pulvers mit 10 Gew.-% SiC ist im höheren SiC- Gehalt begründet.

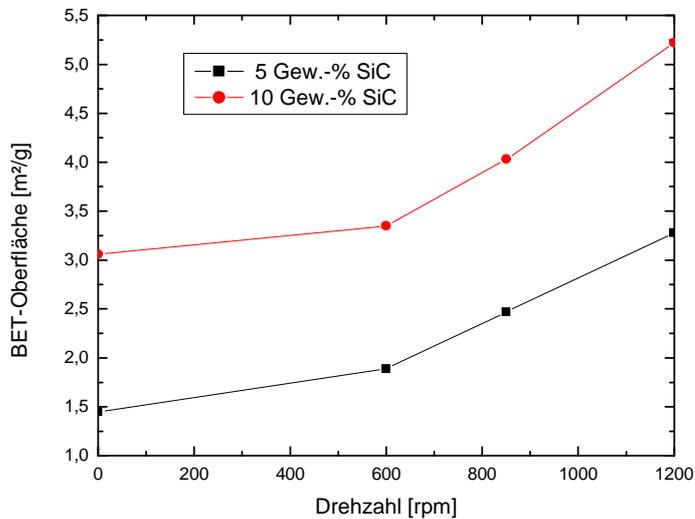


Abbildung 41: Spezifische Oberfläche eines Pulvers mit 5 Gew.-% SiC und eines Pulvers mit 10 Gew.-% SiC in Abhängigkeit von der Drehzahl bei ansonsten gleichen Parametern

Bei dem Pulver mit 5 Gew.-% SiC kann nahezu eine Verdoppelung der spezifischen Oberfläche beobachtet werden. Das Pulver mit 10 Gew.-% SiC hat nach einer Mahlung bei 1200 min^{-1} eine um 70 % vergrößerte Oberfläche. Das Resultat kann ebenso durch eine Betrachtung der Teilchengrößenverteilung der kalzinierten Pulver mit 5 Gew.-% SiC verdeutlicht werden (Abbildung 42).

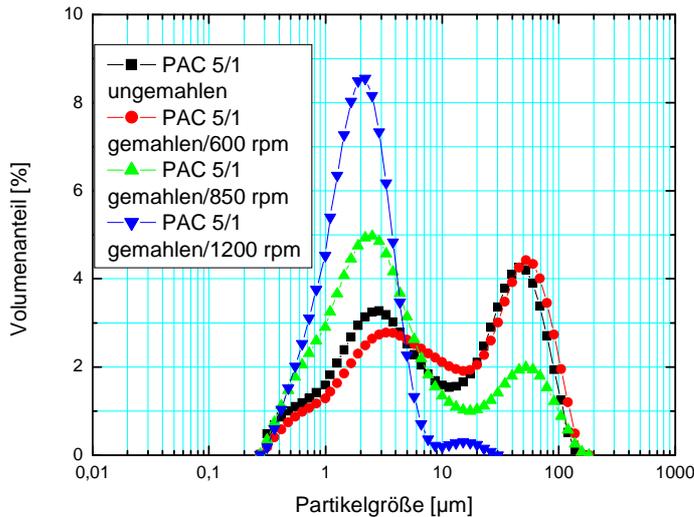


Abbildung 42: Teilchengrößenverteilung eines kalzinierten Pulvers mit 5 Gew.-% SiC nach den verschiedenen Mahlversuchen, gemessen mit einem Mastersizer der Fa. Malvern (siehe Kap. 4.3.2.7)

Während das ungemahlene Pulver eine bimodale Korngrößenverteilung aufweist, die sich nach einer Mahlung bei 600 min^{-1} nicht wesentlich verändert ($d_{50, \text{Vol}} = 10,7 \text{ }\mu\text{m}$ bei 600 min^{-1} gegenüber $14,2 \text{ }\mu\text{m}$ beim ungemahlene Pulver), verschiebt sich der d_{50} -Wert der Volumenverteilung bei einer Mahlung mit 900 min^{-1} deutlich nach unten auf $3,287 \text{ }\mu\text{m}$, die Verteilung bleibt jedoch nach wie vor bimodal. Erst bei 1200 min^{-1} kann eine annähernd monomodale Verteilung mit einem d_{50} -Wert von ca. $2 \text{ }\mu\text{m}$ beobachtet werden.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Teilchengrößenverteilungen auf die Festigkeit zu überprüfen, wurden aus den gemahlene Pulvern durch Heißpressen Sinterkörper hergestellt und auf ihre Festigkeit untersucht. Alle Biegestäbchen wurden mit einem Querschnitt von $3 \cdot 4 \text{ mm}^2$ hergestellt und auf der Zugseite poliert, die Kanten wurden mit SiC- Papier der Körnungen 500 und 800 abgerundet, so dass ein Einfluss der Präparation auf die Festigkeit auf Grund der identischen Präparationsmethode ausgeschlossen werden konnte. Die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Teilchengrößenverteilung (Volumen), spezifische Oberfläche und Bruchfestigkeit der Pulver, bei verschiedenen Drehzahlen gemahlen; Parameter beim Heißpressen: 1h/1725°C/35 MPa/N₂

Probenname	d _{10,Vol} [µm]	d _{50,Vol} [µm]	d _{90,Vol} [µm]	BET [m ² /g]	σ _{B,4PB} [N/mm ²]
PAC 5/1 ungemahlen	1,402	14,200	82,201	1,51	n.d.
PAC 5/1 gem/600 rpm	1,270	10,700	79,085	1,89	340
PAC 5/1 gem/900 rpm	0,839	3,287	53,376	2,47	374
PAC 5/1 gem/1200 rpm	0,797	2,023	4,379	3,29	474

Wie aus Tabelle 12 entnommen werden kann, liefert die Probe, bei der das reaktionskalzinierte Pulver mit $n = 1200 \text{ min}^{-1}$ gemahlen wurde, die höchste Festigkeit. Die Gefüge der Proben sind in Abbildung 60 (Kap. 5.5.3.3) zu sehen.

Aus den Werten ist ersichtlich, dass eine Mahlung in Isopropanol bei 1200 min^{-1} unter Beibehaltung des Verhältnisses von Mahlkugeln zu Mahlgut eine geeignete Methode zur Aufbereitung der Pulver darstellt und eine monomodale Verteilung der kalzinierten und gemahlten Pulver anzustreben ist. Daher wurden eine Drehzahl von 1200 min^{-1} und eine Mahldauer von 30 min festgelegt. Die Mahlungen wurden alle in 2-Propanol unter Verwendung von SiC- Mahlkugeln durchgeführt.

5.3 Analysen der reaktionskalzinierten Kompositpulver

5.3.1 Analyse des Restkohlenstoffgehaltes nach der Reaktionskalzinierung

Auf Grund der gasförmigen Zwischenprodukte bei der Reaktion von SiO₂ und Ruß zu SiC und CO (siehe Kap. 2.6) kommt es zu einer Verarmung der Pulvermischung an reaktionsfähigem Si, weil diese Zwischenprodukte, sofern sie nicht mit dem Ruß reagieren, im Argonfluss, welcher die Pulverschüttung durchströmt, abtransportiert werden.

Daher wurde an den reaktionskalzinierten Pulvern eine Analyse des Restkohlenstoffgehaltes durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Gehalte der reaktionskalzinierten Pulver an überschüssigem Kohlenstoff. Die Bezeichnung der Pulver erfolgte gemäß Kap. 4.2.4.

Pulver	C-Gehalt [Gew.-%]	Pulver	C-Gehalt [Gew.-%]	Pulver	C-Gehalt [Gew.-%]
PAC 5/1	0,485	POF 5/1	0,516	AC 5/1	0,564
PAC 5/2	4,61	POF 5/2	4,73	RC 5/1	0,621
PAC 10/1	0,742	POF 10/1	0,729	POG 5/1	0,527
PAF 5/1	0,463	POX 5/1	0,437	POGS 5/1	0,443

Wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist, enthalten alle reaktionskalzinierten Pulver noch nicht umgesetzten Kohlenstoff. Da es klar ist, dass die Reaktion endet, sobald einer der Reaktionspartner verbraucht ist, kann daraus gefolgert werden, dass dem noch vorhandenen Kohlenstoff kein Si mehr zur Reaktion zur Verfügung stand.

Der nicht umgesetzte Kohlenstoff in den reaktionskalzinierten Pulvern wurde bei 600 °C für 15 min an Luft vollständig ausgebrannt. Die nach der Glühbehandlung an Luft noch zu detektierenden C-Gehalte, die allesamt kleiner als 0,1 Gew.-% waren, sind entweder auf Verunreinigungen beim Handling der Proben oder auf die beginnende Oxidation des SiC in der Brennkammer des Analysegerätes bei Temperaturen über 750 °C zurückzuführen.

In der Literatur finden sich für das Ausbrennen von überschüssigem Ruß, wenn überhaupt, nur Bedingungen, die entweder eine längere Zeit (600 °C bei 40 min) {83} oder zusätzlich eine höhere Temperatur (650 °C bei 30 min) {82} angeben.

Das Vorhandensein von überschüssigem Ruß im reaktionskalzinierten Pulver bedeutet auf der einen Seite, dass die angestrebten Gehalte von 5 bzw. 10 Gew.-% SiC nicht realisiert werden konnten, auf der anderen Seite kann auf Grund des Vorhandenseins von Ruß aber kein unreaktiertes Si mehr vorhanden sein, welches eine glasartige Phase auf den Korngrenzen bilden und somit die Festigkeit negativ beeinflussen kann. Die Bestimmung der genauen SiC- Gehalte an den Pulverproben wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.3.2 Qualitative und quantitative Phasenanalyse

Die mit dem Philips X'Pert MRD aufgenommenen Diffraktogramme wurden computerunterstützt mit Hilfe des DIFFRAC Plus Auswerteprogramms und der PCPDF Datei qualitativ ausgewertet. Dabei konnte in allen Proben Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, PCPDF-Nr. 42-1468) sowie Moissanite 3C ($\beta\text{-SiC}$, PCPDF-Nr. 73-1665) detektiert werden.

Zusätzlich kann bei einigen Proben ein deutlich ausgeprägter Peak bei $33,66^\circ$ detektiert werden, der sich keiner der beiden Strukturen zuordnen lässt. Anhand der in Abbildung 43 aufgeführten Spektren kann gezeigt werden, dass der Peak unabhängig von den zur SiC-Bildung eingesetzten Ausgangsstoffen (Abb. 43 a: SiO_2 -Schicht als SiO_2 -Quelle, 43 b-d: partikuläres SiO_2) und vom angestrebten SiC-Gehalt auf (vgl. 43 b und d).

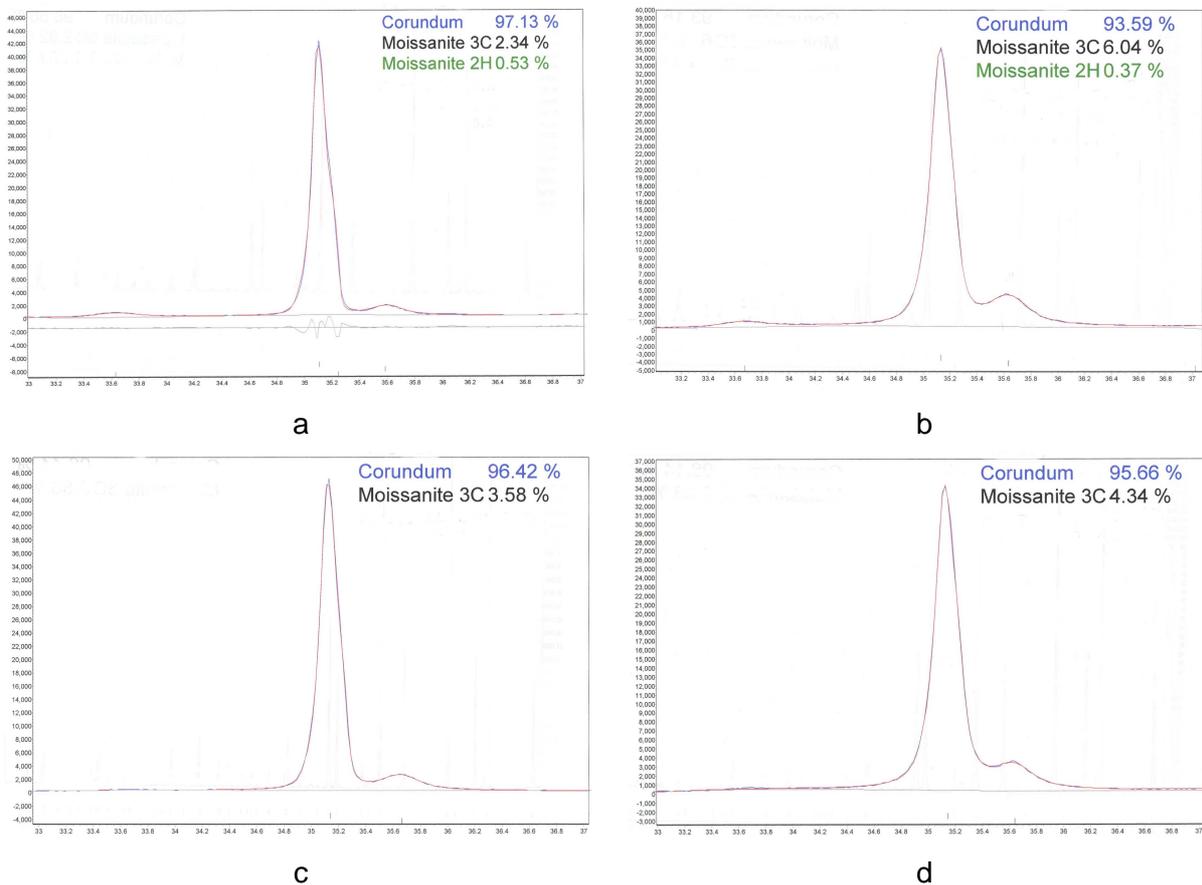


Abbildung 43: Diffraktogramme von AC 5/2 (a), POF 10/1 (b), PAC 5/1 (c) sowie POF 5/1 (d). Es ist der Winkelbereich $33^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ dargestellt. In 43 c und d ist der Peak bei $33,66^\circ$ nicht zu erkennen.

Wie aus der Auswahl der Diagramme zu erkennen ist, tritt der Peak bei $33,66^\circ$ zwar unabhängig von den Ausgangsmaterialien auf, ist jedoch nicht in jedem System zu erkennen. Auch innerhalb des gleichen Systems (POF 10/1 in b und POF 5/1 in d) erscheint der Peak nicht zwangsläufig. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine hexagonale SiC-Phase, die jedoch stark orientiert sein muss, da ansonsten noch andere, in der Intensität

stärkere Peaks zu sehen wären. Diese Thematik wird sowohl bei der quantitativen Analyse als auch bei der Morphologie der Pulver erneut zur Sprache kommen.

Die Auswertesoftware „Topas2-1“ ermöglicht unter anderem eine qualitative Rietveld-Analyse. Sie basiert auf einem Strukturmodell, welches die Kenntnis der Atompositionen der zu untersuchenden Struktur voraussetzt. Die Quantifizierung erfolgt durch einen Vergleich der gemessenen Daten mit den aus den Strukturdaten berechneten Daten. Die Anpassung kann durch gewisse Vorgaben wie z.B. eine Orientierung der Kristalle oder die Auswahl der zur Berechnung heranzuziehenden Peaks beeinflusst werden. Ebenso kann die Überlagerung zweier Peaks, die verschiedenen Phasen angehören, das Ergebnis verfälschen. Dies ist auch bei dem vorliegenden System der Fall, da die Hauptpeaks von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und $\beta\text{-SiC}$ beide im Bereich $35^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ liegen. All diese Faktoren beeinflussen die quantitative Bestimmung mittels XRD und können zu einem Fehler in der SiC Bestimmung von bis zu 25 % vom Absolutwert führen. Aus diesem Grund wurden auch von allen SiC- Variationen, ebenso wie von dem verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Kalibrierproben vermessen, um eine möglichst genaue Anpassung und somit eine möglichst genaue quantitative Bestimmung zu ermöglichen.

Einige der Proben wurden zusätzlich auf dem X'Pert MPD (Multi Purpose Diffraction System) mit einem schnellen Detektor (X'Celerator) gemessen und ebenfalls mit der Topas-Software ausgewertet, um eine Abhängigkeit von dem verwendeten Meßsystem aufzeigen bzw. ausschließen zu können. Zum Vergleich sind in Abbildung 44 zwei Diffraktogramme des gleichen Pulvers dargestellt, die mit den unterschiedlichen Meßsystemen aufgenommen wurden.

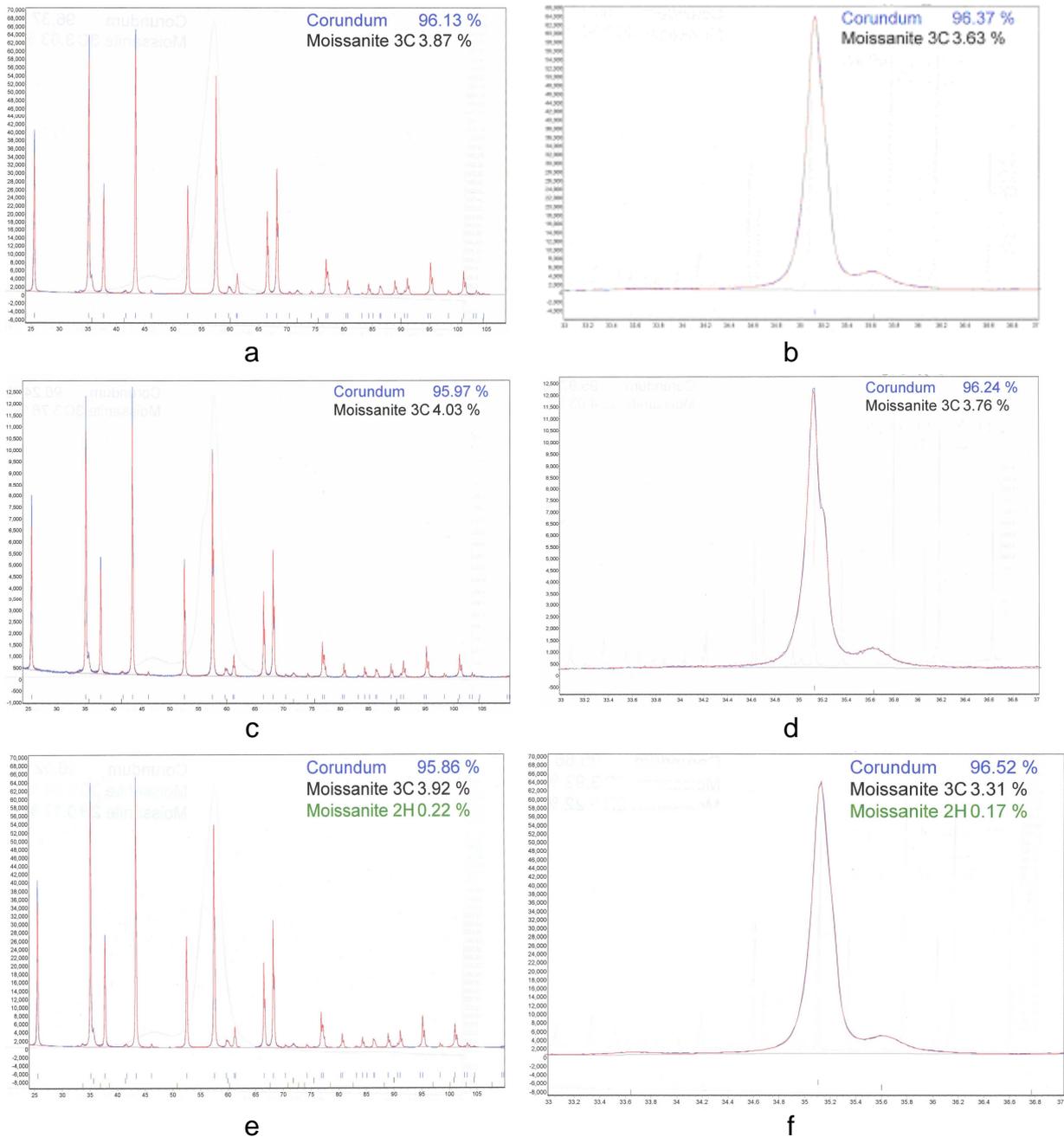


Abbildung 44: Diffraktogramme von POF 5/2, aufgenommen mit dem X'Pert MRD (a und b) und dem X'Pert MPD (c und d) sowie mit dem X'Pert MRD unter Berücksichtigung einer zweiten, hexagonalen SiC-Phase (e und f)

Aus Abbildung 44 ist zu ersehen, dass die Art des Meßsystems die qualitative Analyse nicht beeinflusst, da die beiden Diffraktogramme bis auf die Intensität der Peaks (was in diesem Fall auf die unterschiedlichen Detektoren zurückzuführen ist) keine Unterschiede aufweisen.

Am Beispiel des Pulvers POF 5/2 soll nun erläutert werden, wie sich die unterschiedlichen Geräte bzw. Annahmen und Anpassungen bei der Auswertung auf die Bestimmung des SiC-Gehaltes auswirken können. Dazu wurden die in Abbildung 44 dargestellten Diffraktogramme zur Auswertung herangezogen. Zur Berechnung des SiC-Gehaltes wurde jeweils der in den Diffraktogrammen dargestellte Bereich der Messung herangezogen. Die

Auswahl des Winkelbereiches $33^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ erfolgte deshalb, weil in diesem Bereich die stärksten Peaks von Korund und kubischem SiC liegen. Jedoch verspricht die Heranziehung des gesamten Messbereiches in der Regel ein genaueres Ergebnis.

Dabei zeigt sich, dass die Auswertung über den ganzen Messbereich bei diesem Pulver höhere SiC-Gehalte liefert als die Auswertung des Abschnittes zwischen 33° und 37° (4,03% beim MPD unter der Annahme einer einzigen SiC-Phase gegenüber 3,76% und 3,87% beim MRD gegenüber 3,63% unter ansonsten gleichen Bedingungen sowie 4,14% am MRD unter Berücksichtigung einer zweiten, hexagonalen SiC-Phase gegenüber 3,48%). Die Einbeziehung der zweiten Phase erfolgte unter der Annahme einer starken Orientierung in Richtung des Peaks, der bei $33,66^\circ$ liegt.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die mit dem X'Pert MPD bestimmten SiC-Gehalte höher sind als die mit dem X'Pert MRD bestimmten. Diese These gilt jedoch nur für dieses Pulver, da z.B. für das Pulver POF 15/1 die Verhältnisse genau umgekehrt sind, hier können aus der Messung, die mit dem MRD durchgeführt wurde, die höheren SiC-Gehalte berechnet werden (siehe Tabelle 14). Im Übrigen sollte kein Unterschied auftreten, da die Intensität der Peaks relativ zueinander nicht von den verwendeten Geräten abhängig ist. Daher sollten die in der Tabelle angegebenen Werte nicht als genaue Werte, sondern nur als ungefähre Mengenangaben aufgefasst werden.

Tabelle 14: Röntgenographisch bestimmte SiC-Gehalte der reaktionskalzinierten Pulver unter Angabe des berücksichtigten Winkelbereiches (2θ) und der Anzahl der in die Auswertung eingeflossenen SiC-Phasen

Pulver	Gerät	Berücksichtigte SiC-Phasen	SiC-Gehalt [Gew.-%]	
			$2\theta = 20^\circ\text{--}110^\circ$	$2\theta = 33^\circ\text{--}37^\circ$
POF 5/2	MRD	2	4,14	3,48
	"	1	3,87	3,63
	MPD	1	4,03	3,76
POF 10/1	MRD	2	6,82	6,41
	MRD	1	6,53	6,85
POF 5/1	MRD	1	3,86	4,34
PAC 10/1	MRD	1	8,18	7,92
PAC 5/2	MRD	1	3,90	3,86
	MPD	1	4,03	3,76
PAC 5/1	MRD	1	3,56	3,58
POX 5/1	MPD	1	4,23	4,67
	MRD	1	3,82	3,76
POT 5/1	MPD	1	3,58	3,87
	MRD	1	3,60	3,76
RCFW 5/1	MRD	1	1,44	2,33
AC 5/2	MPD	2	3,76	2,64
	MRD	2	3,44	2,87
POG 5/1	MRD	1	3,91	3,44
POGS 5/1	MRD	1	4,29	3,84
	MPD	1	4,28	4,16
PAF 5/1	MRD	2	4,72	5,11

Es zeigt sich, dass die Ergebnisse in hohem Maße von den Mess- und Auswertebedingungen abhängig sind. Hierzu zählen das Messgerät selbst, die Auswahl des zur Berechnung herangezogenen Bereiches, die Anpassung der Idealform an die vorhandene Messkurve, sowie die Berücksichtigung einer zweiten SiC- Phase, was jedoch nicht zwangsläufig zu höheren SiC-Gehalten führt. Daher können die angegebenen Werte allenfalls als grober Hinweis auf den SiC Gehalt verstanden werden, keinesfalls jedoch als absoluter und vor allem genauer Wert. Sie wurden daher durch eine zweite Methode ergänzt.

Die SiC-Bestimmung wurde durch Messungen mittels Atom-Emissions-Spektroskopie ergänzt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich das im Rohpulver enthaltene SiO_2 vollständig umgesetzt hat bzw. dass Anteile des SiO_2 als gasförmige Reaktionsprodukte im Inertgasstrom den Reaktionsraum verlassen haben und somit nicht mehr als Reaktionspartner zur Verfügung standen. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass sich in den reaktionskalzinierten Pulvern noch freier Kohlenstoff detektieren ließ, also das SiO_2 vollständig verbraucht wurde. Dies wiederum bedeutet, dass das in den reaktionskalzinierten Pulvern detektierbare Si vollständig der Verbindung SiC zugeordnet werden kann und dadurch eine Bestimmung der SiC-Gehalte ermöglicht. Die zur Aufbereitung der Pulver verwendeten Substanzen (Lithiummetaborat, Lithiumtetraborat, conc. HNO_3 sowie bidestilliertes Wasser) können ebenfalls keine nennenswerten Si-Anteile enthalten, so dass eine Kontamination auf diese Weise ausgeschlossen werden kann. Die SiC-Gehalte, welche mittels AES ermittelt wurden, sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Mittels Atomemissionsspektroskopie gemessene SiC- Gehalte (Mittelwert aus neun Messungen) der hergestellten Al₂O₃/SiC Kompositpulver

Probenbezeichnung	Nomineller SiC-Gehalt [Gew.-%]	SiC-Gehalt nach AES mit Standardabweichung [Gew.-%]
Ref. 1	5	5,048 ± 0,101
AC 5/2	5	5,147 ± 0,266
RC 5/2	5	3,709 ± 0,147
PAC 5/1	5	3,887 ± 0,086
PAC 5/1 basisch	5	4,981 ± 0,001
PAC 5/2	5	4,509 ± 0,051
PAC 10/1	10	8,131 ± 0,121
POF 5/1	5	6,388 ± 0,086
POT 5/1	5	4,079 ± 0,131
POF 5/2	5	4,032 ± 0,154
POF 10/1	10	8,525 ± 1,228
POX 5/1	5	3,942 ± 0,007
POX 5/1 basisch	5	5,068 ± 0,291
PAF 5/1	5	7,210 ± 0,051
POG 5/1	5	4,991 ± 0,004
POGS 5/1	5	4,301 ± 0,080

Wie aus Tabelle 15 ersichtlich wird, ergeben sich durch Mehrfachmessungen Abweichungen, die jedoch in den meisten Fällen relativ gering sind (Ausnahme POF 10/1). Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenanalytik zeigt, dass die mit AES ermittelten SiC Gehalte entweder in dem Bereich liegen, welcher schon durch die Röntgenanalyse abgedeckt wird, oder deutlich größer sind. Die Ursache der Abweichungen dürfte in der Güte der Anpassung liegen, die wie vorher erläutert das Ergebnis beeinflusst. Insbesondere die zweite SiC Phase, deren Peak bei 33,66° liegt, sorgt dabei für Schwankungen im Ergebnis.

Auffällig ist bei diesen Werten die vergleichsweise große Abweichung bei dem Pulver POF 10/1 (8,525 Gew.-% ± 1,228). Im Zusammenhang mit den mechanischen Kennwerten dieser Probe kann jedoch ein inhomogenes Pulver ausgeschlossen werden (siehe dazu auch Kap. 5.5.4 und 5.5.5.3).

Bei der Herstellung von Al₂O₃/n-SiC über die Reduktion von SiO₂ mit Ruß ist es schwierig, den SiC Gehalt genau einzustellen. Die Schwierigkeiten rühren von den gasförmigen Zwischen- und Endprodukten her, die während der Bildungsreaktion entstehen, und die im Argonstrom aus dem Reaktionsraum abtransportiert werden. Die Schüttdichte der Rohpulver kann variieren und somit ebenfalls den Gasstrom beeinflussen. Ebenso bewirkt die bereits

vor der Bildungsreaktion einsetzende Aggregation der Korundpartikel eine Variation der Strömungsverhältnisse und somit der Partialdrücke der Reaktionspartner. Die verschiedenen Ansätze wurden jedoch mit stöchiometrischem Verhältnis von Ruß und SiO_2 auf „Gew.-%“ ausgelegt, so dass sich bei den in den Tabellen 14 und 15 aufgelisteten SiC Gehalten ein Anteil der SiC-Phase von etwa 5 Vol.-% \pm 1 Vol.-% bei denjenigen Proben ergibt, die auf 5 Gew.-% SiC angesetzt wurden. Die SiC-Gehalte liegen somit in einem Bereich, in dem laut Niihara {13} und Anya {24} die größte Verstärkungswirkung im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ zu finden ist. Die SiC Gehalte der Pulver, die auf 10 Gew.-% SiC angesetzt wurden, liegen demnach bei etwa 10 Vol.-%.

Die SiC- Gehalte, die mittels Atomemissionsspektroskopie (AES) bestimmt wurden, liegen in fast allen Fällen höher als die röntgenographisch bestimmten SiC- Gehalte. Dies liegt daran, dass im letzteren Fall die Güte der Anpassung der theoretisch berechneten Strukturdaten an das tatsächlich gemessene Röntgenspektrum die Qualität der SiC-Bestimmung wesentlich beeinflusst. So kann es z.B. durch Überlagerungen von Peaks verschiedener Phasen oder durch die Auswahl des 2θ - Bereiches, der zur Auswertung heran gezogen wird, zu erheblichen Schwankungen der Resultate kommen (siehe dazu auch Tab. 14). Deshalb erscheint die Methode der quantitativen Bestimmung der SiC- Gehalte aus den Röntgenspektren der reaktionskalzinierten Pulver nicht geeignet, den SiC- Gehalt in ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. So bestehen z.B. bei dem Pulver POF 5/2 mit einem angestrebten SiC- Gehalt von 5 Gew.-% Abweichungen von bis zu 20% des Absolutwertes (siehe Tabelle 14). Der Bestimmung des SiC- Gehaltes mittels AES ist daher der Vorzug vor der quantitativen Auswertung der Röntgenspektren zu geben.

5.3.3 Morphologie, Teilchengrößenverteilung, Dichte und spezifische Oberfläche

Die folgenden Untersuchungen wurden an allen in Kap. 5.2 vorgestellten Systemen durchgeführt, um heraus zu finden, ob sich bereits in diesem Stadium, d.h. nach der Reaktionskalzinierung bzw. dem Aufmahlen der reaktionskalzinierten Pulver Fakten finden lassen, die ein mögliches Ausschlusskriterium für das betreffende Kompositpulver darstellen, bzw. eine Korrelation zwischen Morphologie und/oder Teilchengrößenverteilung auf der einen Seite und den mechanischen Eigenschaften auf der anderen Seite ermöglichen, um daraus möglicherweise ein solches Kriterium ableiten zu können. Das kann allerdings erst unter Berücksichtigung aller Ergebnisse, d.h. nach erfolgter Charakterisierung der hergestellten Sinterkörper bezüglich ihres Gefüges und ihrer mechanischen Eigenschaften erfolgen. Daraus folgt zwingend, dass die in Kap. 5.5 durchgeführten Untersuchungen der mechanischen und strukturellen Eigenschaften für alle Systeme erfolgen müssen.

Aus der Morphologie sowie der Teilchengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der reaktionskalzinierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Pulver können wichtige Informationen über die Aggregation der Pulver gewonnen werden. Wie schon in Kap. 5.2.2.2 an einem Beispiel gezeigt werden konnte, ist es möglich, durch eine geeignete Wahl der Mahlparameter das Mahlergebnis (spezifische Oberfläche und Teilchengrößenverteilung) und in Folge dessen die Festigkeit der aus den Pulvern durch uniaxiales Heißpressen hergestellten Komposite entscheidend zu beeinflussen. Die so gewonnenen Parameter wurden auf die anderen hergestellten Systeme übertragen, um damit eine einheitliche Aufbereitung der Pulver zu gewährleisten und einen Einfluss der Aufbereitung der Kompositpulver auf die mechanischen Eigenschaften ausschließen zu können. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der weiteren Charakterisierung vorgestellt.

In Abbildung 45 sind zwei typische Aufnahmen von reaktionskalzinierten Pulvern dargestellt.

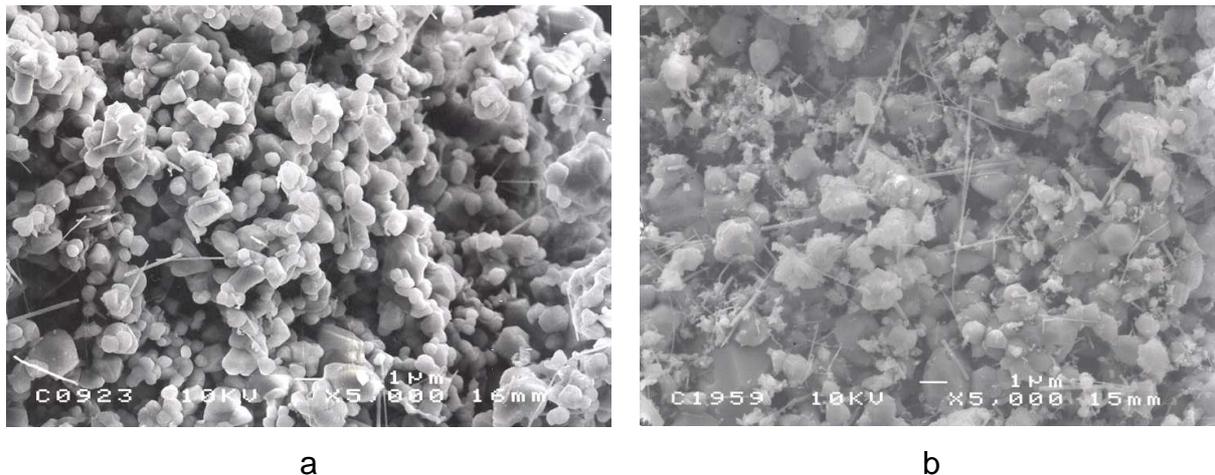


Abbildung 45: REM- Aufnahmen von reaktionskalzinierten Pulvern aus dem AC- System (a) und dem PAC- System (b)

Allen Systemen ist gemeinsam, dass neben partikulärem Al_2O_3 und SiC auch stäbchenförmige bzw. nadelförmige Partikel im reaktionskalzinierten Pulver zu sehen sind, unabhängig davon, ob eine partikuläre SiO_2 Quelle benutzt wurde oder eine SiO_2 Schicht. Einige der Nadeln wurden über EDX analysiert. Dabei konnten neben geringen Anteilen von Al und O, die vom Untergrund herrühren, in hohem Maße Silizium und Kohlenstoff detektiert werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die Nadeln aus SiC bestehen.

In zahlreichen Artikeln, die sich mit der Herstellung von SiC oder $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Pulvern aus unterschiedlichen Rohstoffen beschäftigen (z.B. Si-haltige Polymere {33}, Aluminiumsilikate {77-79}, die Hüllen von Reiskörnern {84, 115} oder eine Mischung von Al-, SiO_2 - und Russpulvern {81}) wird die Bildung von Whiskern beschrieben. Die Form der Whisker (nadelförmig oder tropfenförmig) ist abhängig vom Verhältnis der Partialdrücke der gasförmigen Produkte während der Reaktion {130}. Da die Bestimmung der Partialdrücke unter den gegebenen Umständen nicht möglich war, lässt sich nur der Schluss ziehen, dass die Partialdrücke in einem Bereich gelegen haben müssen, der die Entstehung der nadelförmigen Whisker ermöglicht.

Bouillon et al. {131} berichten, dass die Bildung der Whisker aus einem Polycarbosilan über einen Gasphasen-Festkörper-Mechanismus im Temperaturbereich von 1250 °C bis 1500 °C verläuft. Su et al., die SiC ebenfalls über die Pyrolyse von Polymeren herstellen {29}, schreiben, dass sie diesen Bereich durch eine Heizrate von 5 K/min schnell überbrücken und dadurch die Bildung der Whisker vermeiden. Sie benutzen allerdings ein Al_2O_3 -Rohr als Reaktionsraum. In den eigenen Versuchen wurde mit einer Aufheizrate von

15 K/min gearbeitet. Unter diesen Umständen sollten also auf Grund der Temperaturführung keine Whisker entstehen.

Durch vergleichende Experimente, die in Graphittiegeln und Al₂O₃-Tiegeln durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Entstehung von Whiskern durch die Verwendung der Al₂O₃-Tiegel vermieden wird {130}. Die eigenen Versuche wurden jedoch in einem Graphittiegel durchgeführt und die Anwesenheit kohleartiger Festkörper ist essentiell für das Wachstum von nadelförmigen Whiskern {130}. Das Wachstum der Whisker findet durch eine Kombination zweier Reaktionen statt, die durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:



In den Gleichungen, welche die Bildung von SiC durch die carbothermische Reduktion von SiO₂ beschreiben (Gleichungen 8-12, Kap. 2.6), treten die oben aufgeführten Edukte und Produkte ebenfalls auf (insbesondere in den Gleichungen 10-12, die einen anderen Mechanismus beschreiben). Unter der Voraussetzung, dass die Bildungsreaktion nach dem durch die Gleichungen 10-12 beschriebenen Mechanismus abläuft, kann es sich bei den nadelförmigen Objekten, die in den reaktionskalzinierten Pulvern zu beobachten sind, nur um SiC- Whisker handeln.

Durch den Mahlprozess werden die nadelförmigen Whisker jedoch gebrochen, wie die REM- Aufnahmen in Abbildung 46 belegen.

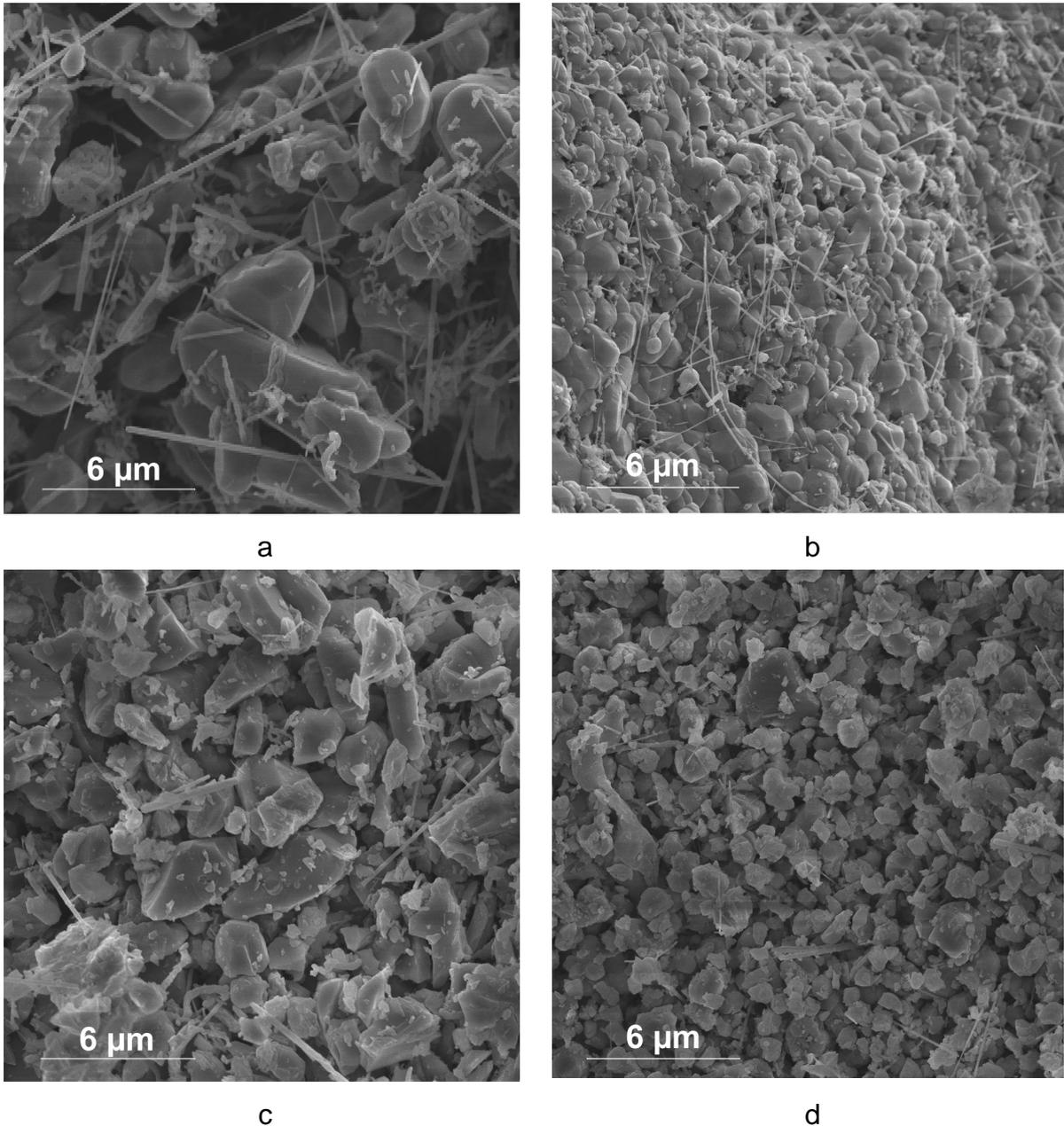


Abbildung 46: Vergleich zwischen reaktionskalzinierten sowie zusätzlich gemahlene Kompositpulvern (POG kalziniert (a), POX kalziniert (b), POG gemahlen (c), POX gemahlen (d))

In den gemahlene Pulvern (Abb. 46 c und d) sind deutlich weniger Whisker zu sehen als im ungemahlene Pulver. Außerdem sind die Whisker ohne Vorzugsrichtung im Pulver orientiert.

Insgesamt scheint der Anteil der whiskerartigen SiC- Partikel sehr gering zu sein. Um das zu überprüfen, wurden eine Mischung des Aerosils R 972 und des Rußes Printex 90 unter den gleichen Bedingungen reaktionskalziniert (Temperatur, Zeit und Aufheizrate) wie die Kompositpulver. REM Aufnahmen des reaktionskalzinierten Pulvers sind in Abbildung 47 zu sehen.

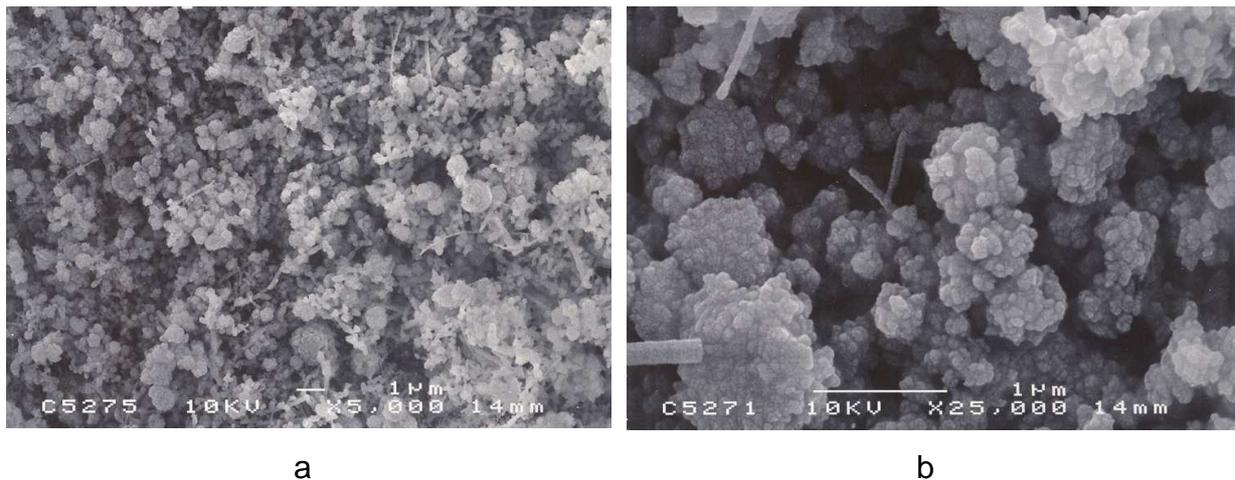


Abbildung 47: REM- Aufnahme einer stöchiometrischen Mischung von SiO_2 (R 972) und Ruß (Printex 90)

Selbst in einer Mischung, die nur aus SiO_2 und Ruß besteht, bildet sich das SiC überwiegend in partikulärer Form aus. Auf Grund des geringen Anteils an Whiskern auch im reinen SiC- Pulver sowie deren regelloser Orientierung sollte die Zähigkeitssteigerung auf Grund des Herausziehens von Whiskern aus der Matrix eine eher untergeordnete Rolle spielen. Es bleibt daher auch abzuwarten, in welchem Maße sich die Whisker in den heißgepressten Kompositen nachweisen lassen.

Vergleicht man die Aufnahmen in Abbildung 46, so fällt auf dass nicht nur der Anteil der stäbchenförmigen Partikel zurückgegangen ist, sondern dass auch die Partikel insgesamt kleiner zu sein scheinen. Anhand von Messungen der spezifischen Oberfläche nach BET und der Teilchengrößenverteilung konnte diese Vermutung bestätigt werden. Anhand der Systeme AC, POG und POX sollen diese Effekte nun beispielhaft gezeigt werden.

Wie es nicht anders zu erwarten war, sind die verschiedenen Systeme nach der Reaktionskalzinierung stark aggregiert, was durch die Messung der Teilchengrößenverteilung bestätigt werden kann. Für die Berechnung der Teilchengrößenverteilung durch das Messgerät (Mastersizer) wurden Brechungsindex und Dichte des Matrixmaterials ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) verwendet, die Messungen selbst wurden in H_2O durchgeführt. Die SiC- Partikel sind dabei vernachlässigbar, da sie zum einen deutlich kleiner als die Matrixpartikel sind und zum anderen fest auf deren Oberfläche anhaften (siehe dazu auch Abb. 45 und 46).

Eine Mahlung in einer Attritormühle (50 g Pulver in Isopropanol mit 250 ml SiC- Mahlkugeln, 30 min Mahldauer) kann diese Aggregation zwar verringern, aber nicht vollständig beseitigen, wie die in Abbildung 48 dargestellten Teilchengrößenverteilungen zeigen.

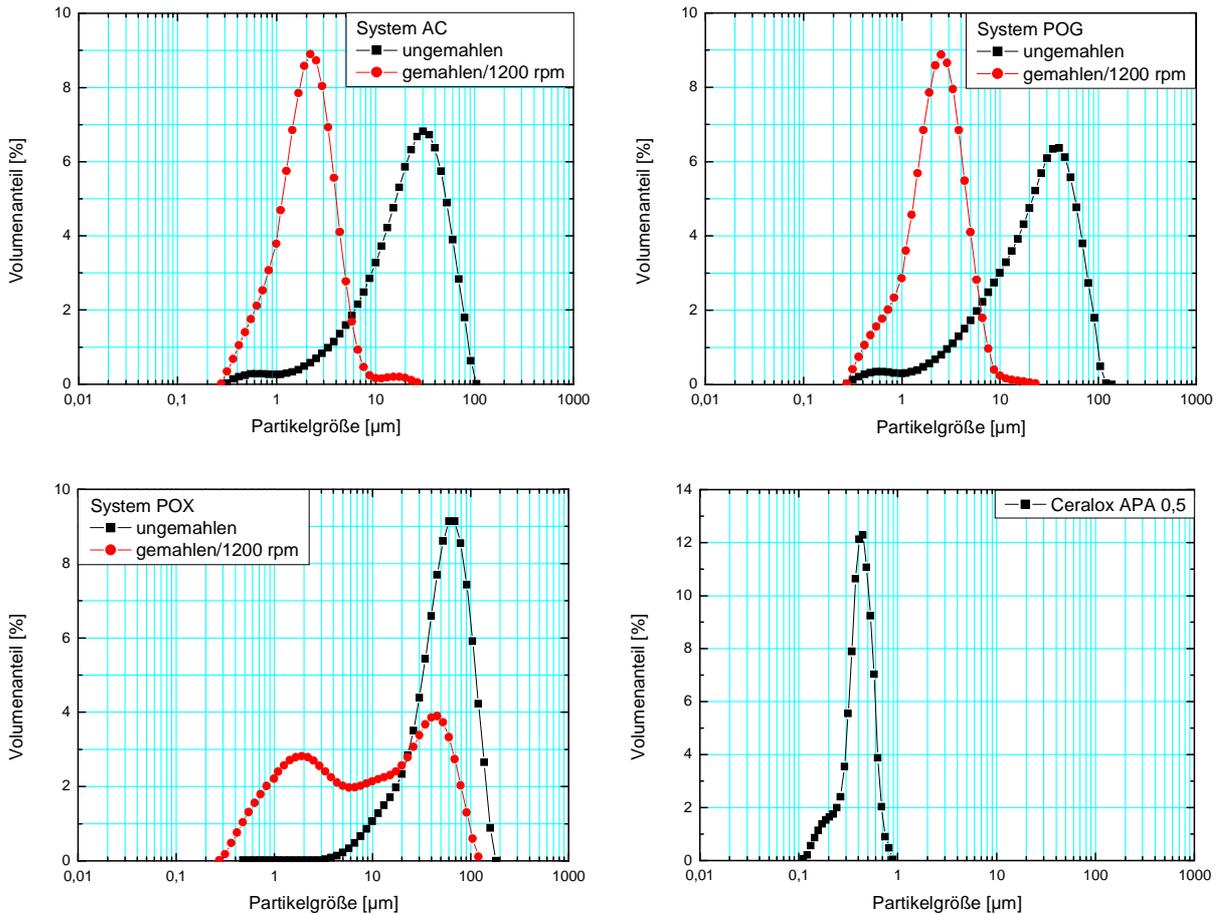


Abbildung 48: Teilchengrößenverteilungen (Volumenanteil) der reaktionskalzinierten Pulver der Systeme AC, POG und POX. Die Rohstoffe beim System POX wurden im sauren Bereich (pH 5) dispergiert. Zum Vergleich ist die TGV (Volumenanteil) des verwendeten Al_2O_3 (Ceralox APA 0,5; Korund) ebenfalls dargestellt

Die Messungen wurden mit dem Mastersizer der Fa. Malvern durchgeführt, der mit einer statischen Laserlichtstreuung arbeitet. Zur Messung wurden die trockenen Pulver in die mit Wasser gefüllte Messzelle gegeben, da bei diesem gerät die Möglichkeit besteht, während der Messung das Wasser in der Messzelle zu rühren und die Partikel mit Ultraschall zu dispergieren.

Nach der Mahlung ist eine Zerkleinerung der Kompositpulver festzustellen. Der d_{50} - Wert der Volumenverteilung, der im ungemahlene Zustand Werte über 10 µm, manchmal sogar über 100 µm aufweist, sinkt nach der Mahlung auf Werte um 2 µm oder weniger ab (siehe auch Tab. 16). Durch die Messungen der Teilchengrößenverteilung bestätigt sich auch die Einschätzung von Abb. 46, die auf insgesamt kleiner werdende Teilchen hindeutet. Abb. 47 kann in diese Einschätzung nicht mit einbezogen werden, da sie im Gegensatz zu Abb. 46 eine reaktionskalzinierte Mischung aus Ruß und SiO_2 zeigt. Einen interessanten Effekt zeigt hierbei das System POX, welches im Gegensatz zu den anderen Systemen eine bimodale

Volumenverteilung aufweist. Die Ursache dürfte das Vorhandensein einzelner großer Agglomerate sein. Diese sind wohl auf die Dispergierung im sauren Bereich zurückzuführen, denn bei einer Charge, die im basischen Bereich bei pH 11 dispergiert wurde, ergibt sich beim gemahlene Pulver eine nahezu monomodale Volumenverteilung (siehe Abbildung 49).

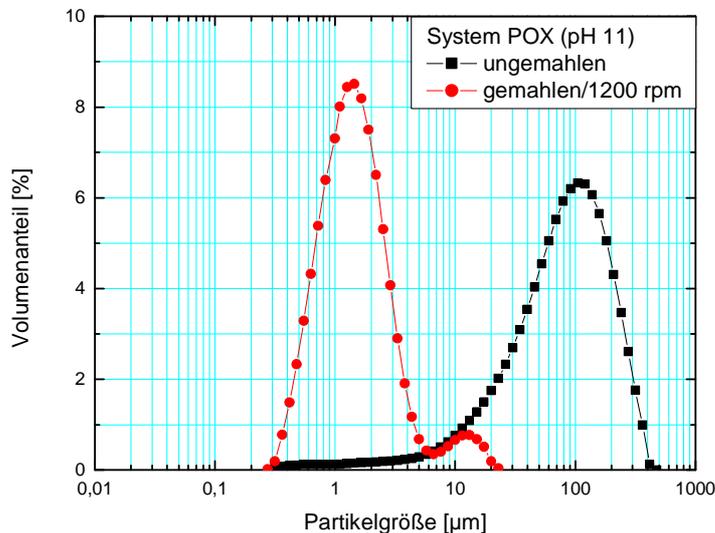


Abbildung 49: Teilchengrößenverteilung des reaktionskalzinierten Pulvers des bei pH 11 durchgeführten Versuches im POX System

Auf Grund der nahezu monomodalen Verteilung kann bei pH 11 auf eine bessere Dispergierung der Rohstoffe in wässriger Suspension geschlossen werden. Dies ist wohl auf die vollständig polydisperse Precursorsuspension zurück zu führen. Ob sich diese auch auf die mechanischen Eigenschaften des heißgepressten Komposits auswirkt, wird in einem späteren Abschnitt zu sehen sein.

Die Proben PAG 5/1-1 und PAG 5/1-2 wurden durch Mischen eines Pulvers mit 10 Gew.-% SiC nach der PAC-Route und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt, wobei PAG 5/1-1 durch Rühren und PAG 5/1-2 durch Mahlen der Ausgangspulver hergestellt wurde. Diese unterschiedlichen Präparationsmethoden wirken sich bereits bei der Teilchengrößenverteilung aus, wie Abbildung 50 zeigt.

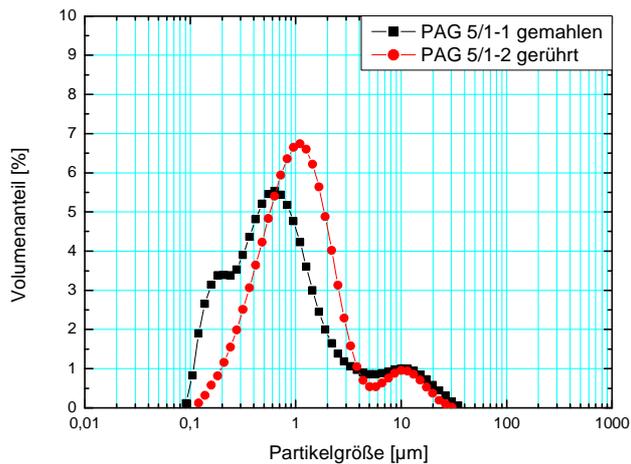


Abbildung 50: Teilchengrößenverteilung der Pulver PAG 5/1-1 und PAG 5/1-2

Während PAG 5/1-2 einen qualitativen Verlauf aufweist, der den meisten gemahlene Pulvern ähnelt und einen d_{50} Wert (Volumenanteil) von $1,116 \mu\text{m}$ besitzt, ist bei PAG 5/1-1 der d_{50} Wert mit $0,696 \mu\text{m}$ deutlich niedriger. Entweder ist hier eine Echtzerkleinerung eingetreten oder der Energieeintrag wurde zur Dispergierung der Al_2O_3 Partikel genutzt. Auf Grund der gemessenen spezifischen Oberflächen (PAG 5/1-1: $9,77 \text{ m}^2/\text{g}$; PAG 5/1-2: $6,65 \text{ m}^2/\text{g}$) ist eine echte Zerkleinerung anzunehmen, die allerdings hauptsächlich das Al_2O_3 betrifft, da das Ceralox APA 0,5 eine spezifische Oberfläche von $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ aufzuweisen hat.

Bei den restlichen Systemen sind die Teilchengrößenverteilungen vom Prinzip her wie die Systeme AC und POG in Abbildung 48. Daraus kann gefolgert werden, dass die SiO_2 - Quelle keinen Einfluss auf die Teilchengrößenverteilung nach der Mahlung hat, bzw. dass die reaktionskalzinierten Kompositpulver unabhängig von der SiO_2 - Quelle zu einem monomodal verteilten Pulver aufgemahlen werden können. Der Einfachheit halber sind die restlichen Ergebnisse, zusammen mit der spezifischen Oberfläche der Pulver in tabellarischer Form aufgelistet (Tabelle 16).

Tabelle 16: Teilchengrößenverteilungen und spezifische Oberflächen der reaktionskalzinierten Pulver

Probenname		d ₁₀ [µm]	d ₅₀ [µm]	d ₉₀ [µm]	BET [m ² /g]
POGS 5/1	ungemahlen	4,881	44,961	128,259	1,21
POGS 5/1	gem/1200	1,035	2,980	6,207	2,53
POG 5/1	ungemahlen	4,589	26,173	66,747	0,94
POG 5/1	gem/1200	0,890	2,462	5,147	2,22
RC 5/1	ungemahlen	23,628	92,586	208,055	0,96
RC 5/1	gem/1200	0,975	2,529	5,774	2,76
POF 5/1	ungemahlen	20,865	105,456	263,075	0,95
POF 5/1	gem/1200	0,724	1,665	3,648	3,56
POF 5/2	ungemahlen	13,507	38,684	74,728	1,79
POF 5/2	gem/1200	0,748	1,530	2,967	3,83
POF 10/1	ungemahlen	17,415	61,481	118,304	2,41
POF 10/1	gem/1200	0,719	1,555	3,065	4,59
PAF 5/1	ungemahlen	4,003	47,968	269,792	0,706
PAF 5/1	gem/1200	0,809	3,000	21,055	2,083
PAC 5/1 basisch	ungemahlen	14,848	125,671	280,872	0,97
PAC 5/1 basisch	gem/1200	0,736	2,308	12,134	2,67
PAC 5/1	ungemahlen	1,402	14,200	82,201	1,46
PAC 5/1	gem/600	1,270	10,700	79,085	1,89
PAC 5/1	gem/850	0,839	3,287	53,376	2,47
PAC 5/1	gem/1200	0,797	2,023	4,379	3,29
PAC 5/1 (< 63 µm)	gem/1200	0,741	1,641	3,193	4,05
PAC 10/1	ungemahlen	2,257	170,241	255,335	3,07
PAC 10/1	gem/1200	0,813	1,970	4,316	5,38
PAG 5/1-1	gemahlen	0,192	0,696	5,523	9,77
PAG 5/1-2	gerührt	0,380	1,116	3,706	6,65
POX 5/1	ungemahlen/alt	19,110	58,354	113,580	1,24
POX 5/1	ungemahlen/neu	18,796	88,836	231,313	1,52
POX 5/1	gem/1200/alt	1,009	10,307	65,729	2,88
POX 5/1	gem/1200/neu	0,673	1,494	3,614	3,49
POT 5/1	ungemahlen	23,543	101,621	238,735	1,15
POT 5/1	gem/1200	0,828	2,548	5,765	2,65
AC 5/2	ungemahlen	5,353	24,319	58,693	1,63
AC 5/2	gem/1200	0,837	2,172	4,548	3,16
Ref. 1	pH mit NaOH eingestellt	0,388	1,587	19,154	n.d.
Ref. 2	pH mit Ammoniak	0,167	0,664	3,601	n.d.
Ref. 3	pH mit Ammoniak	0,149	0,492	3,994	n.d.

Wie bereits in Kap. 4 dargelegt wurde, kann man mit Hilfe der Gleichung (14) aus der spezifischen Oberfläche und der Dichte des Pulvers die mittlere Teilchengröße abschätzen, was etwa dem d₅₀-Wert der Volumenverteilung entsprechen sollte. So ergibt sich z.B. für das Pulver POX 5/1 bei einer Dichte von 3.948 g/cm³ eine mittlere Teilchengröße von 0,5 µm. Die ersten Signale werden im Mastersizer zwar schon bei etwa 0,3 µm detektiert, es ergibt

sich aber ein d_{50} -Wert von 10,3 μm , was nicht alleine durch das mit Sicherheit stattgefundene Kornwachstum erklären lässt. Dass die spezifische Oberfläche dabei nicht mit der tatsächlich gemessenen mittleren Teilchengröße gemäß Gleichung 14 korreliert, ist durch die Aggregation zu begründen. Wenn dabei zwei Partikel an einer Stelle zusammengesintert sind, ändert das zwar kaum etwas an der spezifischen Oberfläche, aber der Laserstrahl des Mastersizers, der zur Messung der Teilchengrößenverteilung verwendet wurde, erkennt nur ein Teilchen, sofern dieses die entsprechende Orientierung zum Strahl innehat. Es kann daher nur gesagt werden, dass die mittlere Korngröße des aus diesem Pulver mittels Heißpressen hergestellten Komposits mindestens 0,527 μm betragen muss, wohl aber noch höher liegen wird, weil beim Heißpressen ein zusätzliches Kornwachstum eintritt.

Die mit dem Helium- Gaspyknometer gemessenen Pulverdichten sind nur bedingt aussagefähig. Auf Grund der Aggregation der Pulver infolge der Reaktionstemperatur von 1600 $^{\circ}\text{C}$ haben sich innere Poren gebildet, welche durch die Mahlung der kalzinierten Pulver teilweise beseitigt werden können. Das Vorhandensein innerer Poren im gemahlene Pulver wird durch die Tatsache belegt, dass die gemahlene Pulver laut Gaspyknometer immer noch eine geringere Dichte haben als die heißgepressten und im Schliffbild porösen, gesinterten Proben. Als Beispiel sei hier die Dichte des Pulvers PAC 5/1 in tabellarischer Form aufgeführt.

Tabelle 17: Dichte des Pulvers PAC 5/1 im kalzinierten sowie im gemahlene Zustand

	Dichte kalziniert [g/cm ³]	Dichte gemahlen [g/cm ³]	Dichte heißgepresst [g/cm ³]
PAC 5/1	3,64		
PAC 5/1 600 min ⁻¹		3,67	3,85
PAC 5/1 900 min ⁻¹		3,80	3,88
PAC 5/1 1200 min ⁻¹		3,86	3,88

Da die gemessenen Dichten aber somit auf Grund der Aggregation der Pulver nicht als Referenz zur Bestimmung der theoretischen Dichte dienen können, wurde auf weitere Dichtemessungen verzichtet.

5.4 Ermittlungen der Verdichtungsparameter

Um die geeigneten Parameter zum Heißpressen zu ermitteln (Druck, Temperatur, Haltezeit), wurden die Heißpressversuche an einer Pulvercharge durchgeführt, bei der eine Schicht auf Korund als SiO_2 -Quelle diente (AC-System). Auch hier muss, wie in Kap. 5.2.2, gesagt werden, dass das Pulver aus dem AC-System als erstes hergestellt wurde und somit zur Durchführung der grundlegenden Versuche Verwendung fand. Auf diese Weise konnten andere Einflussfaktoren als Ursache für unterschiedliche Festigkeiten ausgeschlossen werden. Als Zieltemperatur wurden 1700 °C festgelegt, ein Wert, der für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite mit 5 Gew.-% SiC nicht unüblich ist, der sich aber auch an der oberen Grenze der in der Literatur bekannten Verdichtungstemperaturen für uniaxiales Heißpressen befindet.

Ausgehend von der in Kap. 5.2.3 gewonnenen Erkenntnis, dass eine monomodale Teilchengrößenverteilung zum Erreichen eines zufrieden stellenden Ergebnisses notwendig ist, wurde zunächst die Teilchengrößenverteilung des Preßpulvers gemessen, welches für die Ermittlung der Heißpressparameter verwendet wurde. Abbildung 51 zeigt die Teilchengrößenverteilung im gemahlten Pulver.

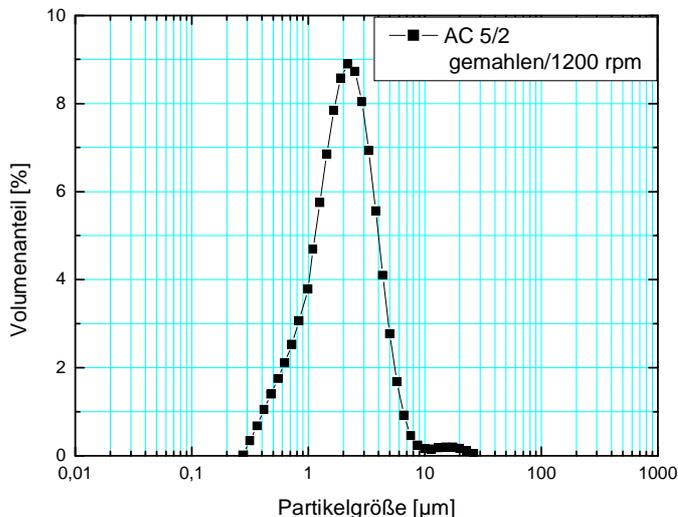


Abbildung 51: Teilchengrößenverteilung des gemahlten Pulvers, das zur Ermittlung der Parameter beim Heißpressen eingesetzt wurde

Auch hier ist beim gemahlten Pulver eine annähernd monomodale Verteilung mit einem d_{50} Wert der Volumenverteilung von $2,172\text{ µm}$ zu erkennen. Nach den in Kap. 5.2.2.3 dargestellten Ergebnissen ist somit eine Voraussetzung zur Erzielung einer zufrieden stellenden Biegefestigkeit gegeben.

Zunächst wurde bei konstanter Temperatur von 1700 °C und einer Haltezeit von 30 min der Pressdruck variiert. Es wurden Versuche bei Pressdrücken von 25 MPa, 30 MPa und 35

MPa durchgeführt und die Proben auf ihre Dichte und Biegefestigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18: Dichte und Biegefestigkeit bei einer Variation des Preßdruckes unter konstanter Temperatur (1700 °C) und konstanter Haltezeit (30 m in)

Parameter	Dichte [g/cm ³]	$\sigma_{B,4PB}$ [N/mm ²]
0,5 h / 1700 °C / 25 MPa / N ₂	3,74	246
0,5 h / 1700 °C / 30 MPa / N ₂	3,78	365
0,5 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂	3,87	470

Aus den Werten in Tabelle 18 ist klar zu erkennen, dass bei einem Pressdruck von 35 MPa die beste Festigkeit von 470 MPa erzielt werden kann. Daher wurden Druck und Temperatur beibehalten und in einem weiteren Schritt die isotherme Haltezeit variiert (0,5 h, 1 h und 2 h). Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Dichte und Biegefestigkeit bei einer Variation der isothermen Haltezeit unter konstantem Pressdruck (35 MPa) und konstanter Temperatur (1700 °C)

Parameter	Dichte [g/cm ³]	$\sigma_{B,4PB}$ [N/mm ²]
0,5 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂	3,87	470
1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂	3,89	500
2 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂	3,90	440

Die Probe, die 1 h bei 1700 °C unter einem Druck von 35 MPa gehalten wurde, zeigt mit 500 MPa die höchste Biegefestigkeit. Die Probe mit einer Haltezeit von 2 h besitzt zwar eine geringfügig höhere Dichte, jedoch ist die Biegefestigkeit mit durchschnittlich 440 MPa deutlich geringer, was wohl auf das zunehmende Kornwachstum zurückzuführen ist. Daher wurden für eine SiC- Gehalt von 5 Gew.-% die folgenden Parameter zum Heißpressen ausgewählt:

Zeit: 1 h
 Temperatur: 1700 °C
 Pressdruck: 35 MPa
 Inertgas: Stickstoff (N₂)

Da bei einem steigenden Fremdphasenanteil, welcher bei höherer Temperatur als das Matrixmaterial sintert, auch die zur Verdichtung notwendige Temperatur ansteigt, wurde für Komposite mit einem SiC- Gehalt von 10 Gew.-% eine um 50 °C erhöhte Verdichtungstemperatur gewählt.

5.5 Verdichtungsverhalten, Gefügeentwicklung und mechanische Eigenschaften

5.5.1 Verdichtungsverhalten

Die Heißpressversuche wurden mit den Parametern durchgeführt, die in Vorversuchen ermittelt wurden und deren Ergebnisse in Kapitel 5.4 beschrieben sind. Die Dichtewerte der heißgepressten Proben sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die Angaben erfolgen sowohl als absolute Dichte als auch als relative Dichte. Zur Berechnung der theoretischen Dichte der Kompositproben wurde die angegebene nominelle Phasenzusammensetzung zu Grunde gelegt und die Dichte nach der Mischungsregel berechnet (Dichte α -Al₂O₃ 3,99 g/cm³, Dichte β -SiC 3,21 g/cm³). Auf Grund der inneren Porosität der reaktionskalzinierten Pulver, die auch nach der Mahlung teilweise erhalten blieb, konnten diese nicht als Referenz für die relative Dichte herangezogen werden.

Tabelle 20: Sinterdichten der Kompositsysteme AC (mit SiO₂ gecoatetes Al₂O₃), RC (mit SiO₂ gecoateter Ruß), PAC (R 972 mit Printex 90), PAF (R 972 mit FW 200), POX (OX 50 mit Printex 90), POF (OX 50 mit FW 200), POG, PAG und der Referenzsysteme

Probenbezeichnung	SiC-Gehalt [Gew.-%]	Pressbedingungen		Dichte [g/cm ³]	relative Dichte [%]
Korund	0	0,5 h / 1400 °C / 25 MPa / N ₂		3,99	100
Ref. 1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,92	99,2
Ref. 2	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,93	99,5
Ref. 3	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,90	98,7
RC-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,91	98,9
AC-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,89	98,5
POG-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
POGS-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,86	97,7
PAC-HP-19	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,85	97,4
PAC-HP-20	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
PAC-HP-16	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
PAC-HP-22	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
PAC-HP-23	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,87	98,0
PAC-HP-9	10	1 h / 1750 °C / 35 MPa / N ₂		3,77	96,4
PAC-HP-21	10	1 h / 1750 °C / 35 MPa / N ₂		3,82	97,7
PAG-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,90	98,7
PAG-HP-2	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,92	99,2
PAF-HP-1	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,89	98,5
POX-HP-2	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
POX-HP-4	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,89	98,5
POF-HP-2	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
POF-HP-3	5	1 h / 1700 °C / 35 MPa / N ₂		3,88	98,2
POF-HP-5	10	1 h / 1750 °C / 35 MPa / N ₂		3,84	98,2
POF-HP-7	10	1 h / 1750 °C / 35 MPa / N ₂		3,83	98,0

Wie aus Tabelle 20 zu entnehmen ist, konnten die in situ hergestellten Kompositsysteme zu einer relativen Dichte von $D \geq 98\%$ verdichtet werden. Bei den Referenzproben, welche 5 Gew.-% SiC enthielten, betrug die erzielte Dichte 99% oder mehr, d.h. es kann eine vollständige Verdichtung festgestellt werden. Die erzielten Sinterdichten der Komposite lagen zum Teil über den gemessenen Dichten der reaktionskalzinierten Pulver, was auf die Bildung von geschlossenen Poren während der Reaktionskalzinierung, die beim Heißpressen z.T. eliminiert wurden, zurückzuführen ist.

Anders als z.B. beim Schlickergießen erfolgt beim Heißpressen die Formgebung des Pulvers erst durch den ansteigenden uniaxialen Druck während des Aufheizvorgangs (siehe Abb. 14). Das Pulver wird vor Beginn des Pressens als lockere Schüttung in die Pressmatrize eingefüllt. Daher kann in diesem Fall nicht von einer geordneten Struktur vor Beginn des Sinterprozesses (Grüngenüge) gesprochen werden.

Die verzögernde Wirkung von Sekundärpartikeln auf die Verdichtung ist u.a. von deren Verteilung abhängig. Je besser die Verteilung desto größer ist die hemmende Wirkung und desto geringere Dichten können erzielt werden bei ansonsten gleichen Verdichtungsparametern. In diesem Falle kann daraus geschlossen werden, dass in den in situ hergestellten Kompositen, bei denen die Pulver bereits einer Hochtemperaturbehandlung zur Bildung des SiC unterzogen wurden, eine homogenere Verteilung realisiert werden konnte als beim Einsatz von partikulärem SiC in den Proben Ref. 1-4, weil letztere bei gleichem SiC-Gehalt höhere Enddichten aufweisen. Ein Einfluss von Fremdphasen, die sich während des Sinterns bilden, kann ausgeschlossen werden, wie Diffraktogramme an gesinterten Proben belegen (siehe Kap. 5.5.2).

Der Unterschied im Verdichtungsverhalten zwischen Ref. 1-4 auf der einen und den restlichen Kompositen auf der anderen Seite kann auch anhand der zeitlichen Änderung der Probendichte (Stempelabstand) während des Heißpressens verdeutlicht werden (siehe Abbildung 52). Da der Abstand der Pressstempel vor allem zu Beginn der Pressung vom aufgebrachten Vordruck und von der Pulverschüttung abhängt, wurden die Kurven auf eine fiktive Längeneinheit normiert, um einem Vergleich der Kurven zu ermöglichen.

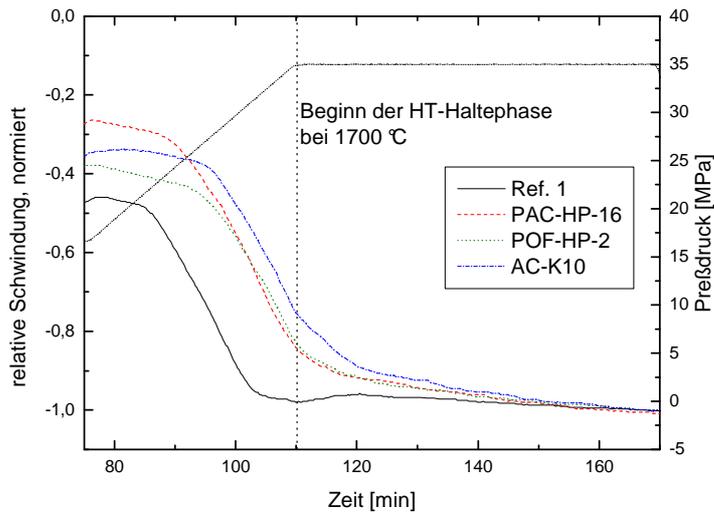


Abbildung 52: Verdichtungskurven beim Heißpressen verschiedener Komposite der Systeme AC, PAC, POF und Ref. (mit jeweils 5 Gew.-% SiC); Parameter: 1 h/1700 °C/35 MPa/N₂

Die Auswahl der Proben Ref. 1, PAC-HP-16, POF-HP-2 und AC-K10 erfolgte, um den Unterschied zwischen der Referenzprobe als Mischung zweier Pulver auf der einen Seite und den Kompositen mit in-situ hergestelltem SiC auf der anderen Seite, unabhängig von der SiO₂-Quelle, zu zeigen. Abbildung 52 offenbart Unterschiede im Verdichtungsverhalten der verschiedenen Komposite. So geht z. B. die Sinterkurve der Probe Ref. 1 schon vor Erreichen der Zieltemperatur in einen annähernd waagerechten Bereich über, was ein Anzeichen für eine vollständige Verdichtung ist. Das bedeutet aber wiederum, dass die wachstumshemmende Wirkung der Sekundärphasenpartikel auf die Matrix nicht in dem Maße zum Tragen kommt wie in den in situ hergestellten Kompositen. Auch der Bereich maximaler Sinterraten ist für Ref. 1 um etwa 150 °C zu tieferen Temperaturen und einem verminderten Druck hin verschoben. Ein Einfluss der im pressfertigen Kompositpulver noch vorhandenen Aggregate kann durch einen Vergleich der Teilchengrößenverteilung zwischen Ref. 1 und den in situ hergestellten Pulvern ausgeschlossen werden, da die d₅₀-Werte der Volumenverteilung in einem Bereich von ca. 2 µm liegen (siehe dazu Abbildung 53).

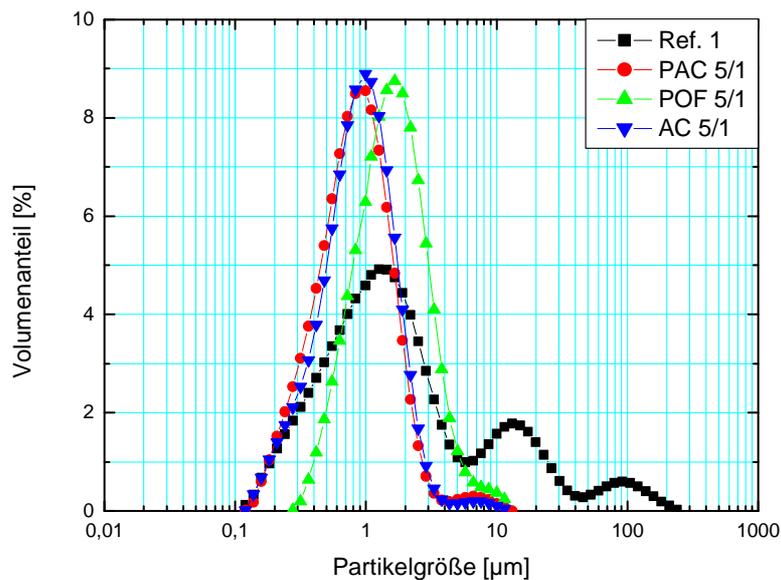


Abbildung 53: Teilchengrößenverteilungen der Pulver, deren Sinterkurven in Abb. 52 dargestellt sind. Die Messungen wurden mit dem Mastersizer der Fa. Malvern durchgeführt.

Bei der Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ - Pulvermischung, aus dem die Probe Ref. 1 heißgepresst wurde, wurde NaOH zur Einstellung des pH Wertes verwendet. Die Teilchengrößenverteilung konnte zwar durch den Einsatz von Ammoniak zur pH- Einstellung verbessert werden (siehe Tabelle 16, Ref. 1 und Ref. 2), ein positiver Effekt auf die mechanischen Eigenschaften (Korngröße, Biegefestigkeit) blieb jedoch aus. Aus diesen Betrachtungen wird deutlich, dass die wachstumshemmende Wirkung der SiC Partikel in den in situ hergestellten Kompositen größer ist als im Falle von partikulärem SiC, was auf eine homogenere Verteilung der in situ hergestellten SiC- Partikel hindeutet.

5.5.2 Röntgenographische Analyse der gesinterten Proben

Auf Grund der Vorbehandlung der Kompositpulver (Reaktionskalzinierung bei 1600 °C im Argonstrom) sollte es während des Heißpressens zu keinerlei Phasenänderungen mehr kommen. Um dies zu überprüfen, wurden an einigen repräsentativen Proben röntgenographische Phasenanalysen durchgeführt. Die Diffraktogramme der Pulver sowie der dazugehörigen heißgepressten Komposite sind in Abbildung 54 dargestellt.

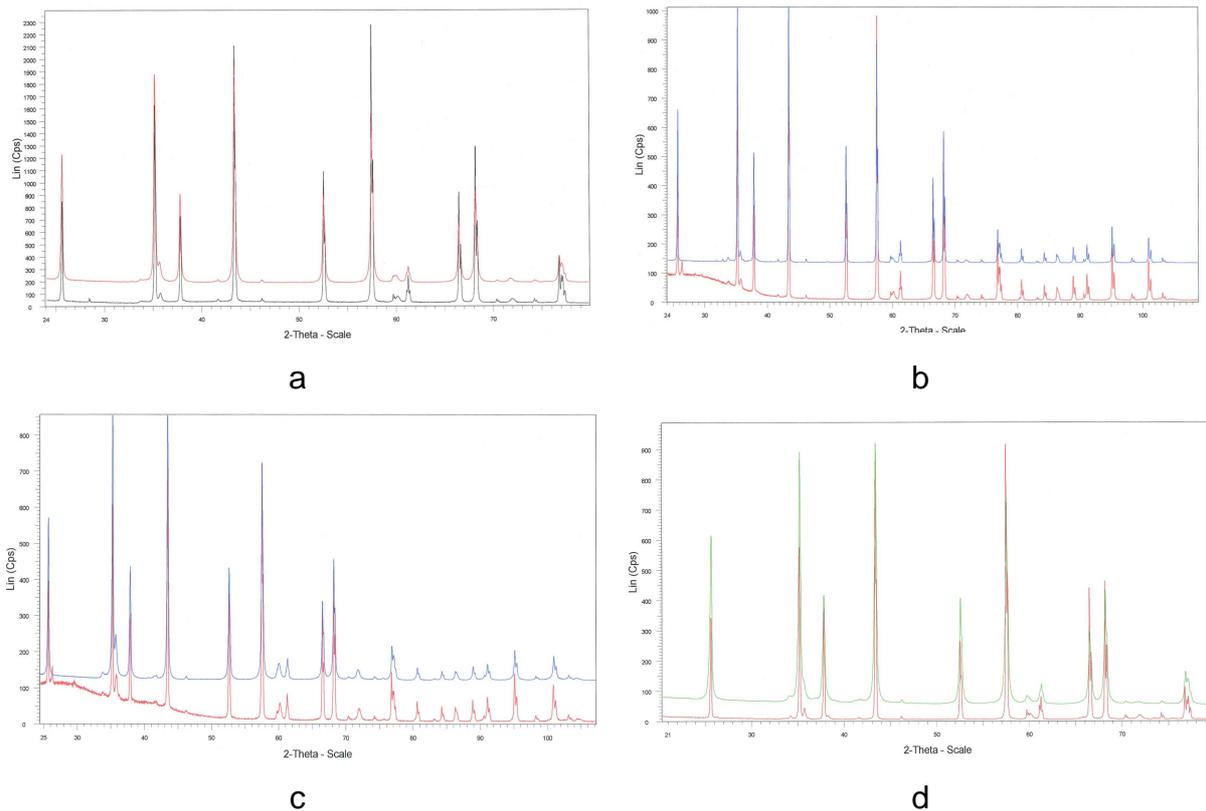


Abbildung 54: Diffraktogramme der Pulver POF 5/1 (a), AC 5/2 (b), PAC 10/1 (c) und POG 5/1 (d) sowie der dazugehörigen heißgepressten Composite. Die Kurven der Pulver liegen jeweils unten.

Wie aus Abbildung 54 hervorgeht, kommt es während des Heißpressens zu keiner Phasenumwandlung im Pulver. Die teilweise deutlichere Ausprägung einzelner Peaks kann auf das Kornwachstum während des Pressvorgangs zurückgeführt werden.

5.5.3 Gefügeanalysen

5.5.3.1 Referenzsysteme mit partikulärem SiC

Dieses System wurde ausgewählt, um einen Vergleich der in-situ hergestellten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Komposite zu Kompositen zu ermöglichen, die auf konventionellem Wege, d.h. durch Mischen zweier Pulver, hergestellt wurden. Die Gefügeausbildung der heißgepressten Kompositproben wurde zunächst anhand polierter und heißgeätzter Flächen unter Zuhilfenahme eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Zunächst werden die Gefüge der Referenzproben mit partikulärem SiC vorgestellt. Diese wurden unter den gleichen Bedingungen verdichtet wie die Komposite mit in situ hergestelltem SiC (1 h/1700 °C/35 MPa/ N_2). Die Gefüge der Proben Ref. 1 und Ref. 2 sind in Abb. 55 zu sehen.

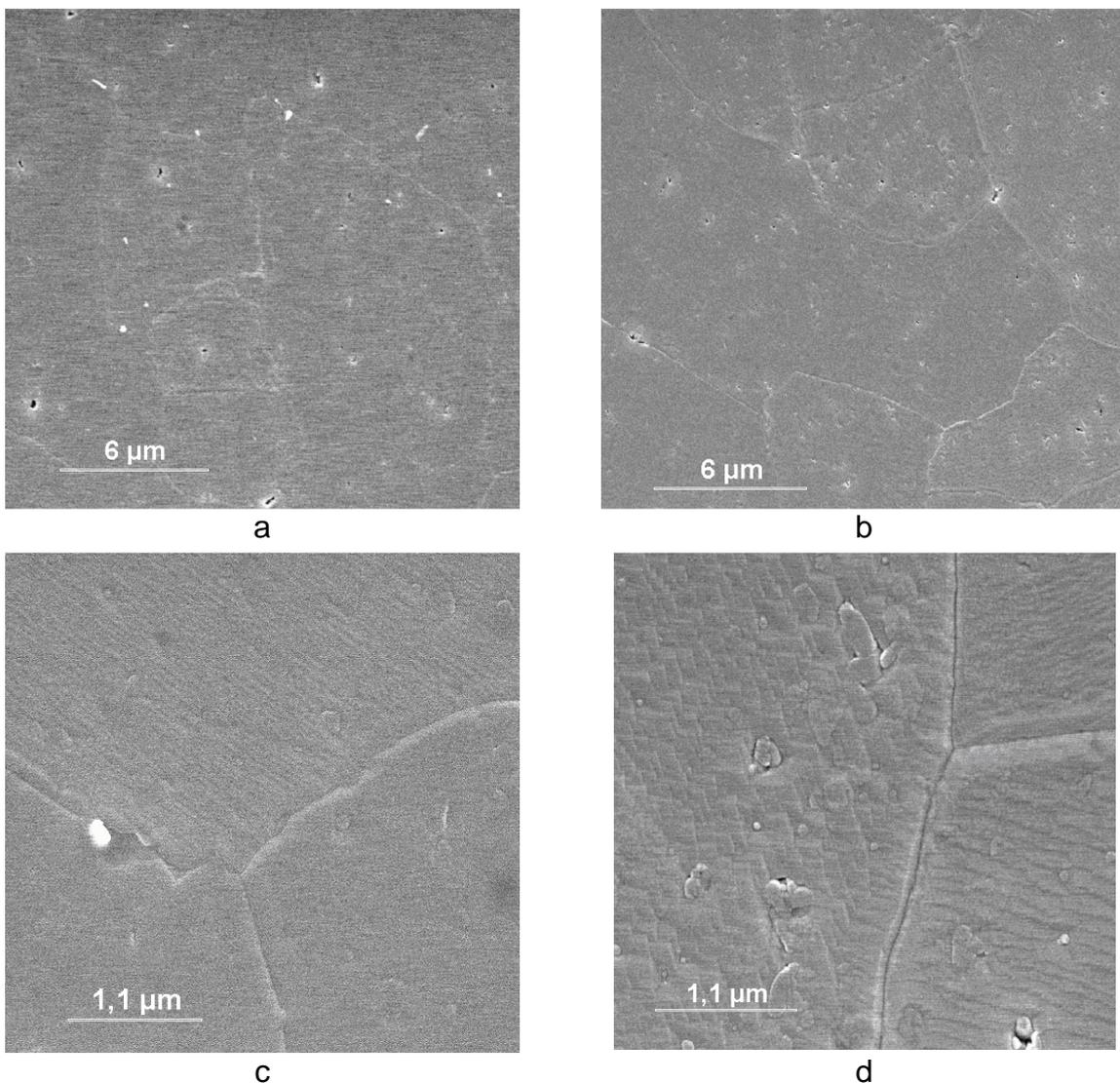


Abbildung 55: Gefüge der heißgepressten Proben Ref. 1 (a und c) und Ref. 2 (b und d). Verdichtungsparameter: 1 h/1700 °C/35 MPa/ N_2 . Die Herstellung des Kompositpulvers erfolgte durch Mischen eines Korundpulvers (siehe Kap. 5.1.1) mit einem SiC-Pulver (siehe Kap. 5.1.5)

Die Aufnahmen zeigen große Al_2O_3 - Körner. SiC Partikel können in c und d erkannt werden, hauptsächlich im Inneren der Matrixkörner. Zur Beurteilung der SiC- Verteilung werden zusätzlich die Aufnahmen der Bruchflächen herangezogen (siehe Kap. 5.5.5). Die an den Proben Ref. 1 und Ref. 2 gemessenen durchschnittlichen Matrixkorngrößen betragen $4,15 \mu\text{m}$ bzw. $4,37 \mu\text{m}$. Auch in den TEM Aufnahmen (Abbildung 56) wird die Matrixkorngröße deutlich.

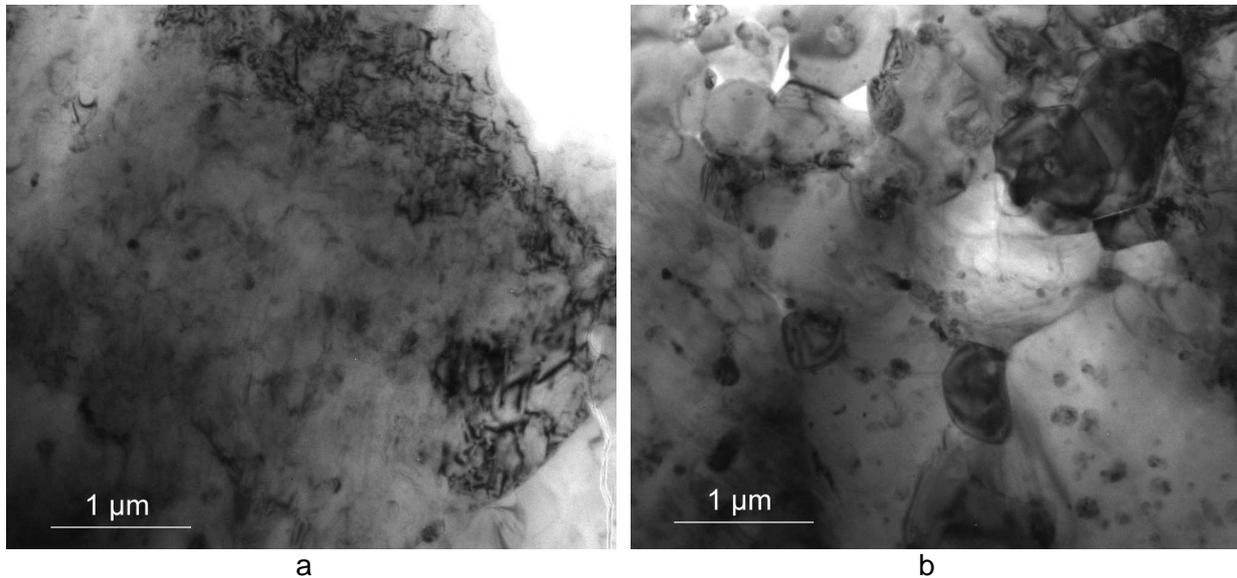


Abbildung 56: TEM Aufnahmen der Probe Ref. 1

In den Aufnahmen ist eine homogene Verteilung der SiC - Partikel in überwiegend intragranularer Position zu erkennen. Sie sollten zu einem deutlich erkennbaren Wechsel im Bruchmodus führen.

5.5.3.2 Systeme mit einer SiO₂-Schicht (AC und RC)

Der wesentliche Unterschied zu den anderen Systemen (ab Kap. 5.5.3.3) besteht in der SiO₂-Quelle. In diesen beiden Systemen (AC und RC) wurde eine Schicht als SiO₂-Quelle verwendet. Wie aus der nachfolgenden Abbildung 57 zu erkennen ist, besitzen die Proben aus dem AC-System (a und c) und dem RC-System (b und d) ebenfalls ein dichtes und homogenes Sintergefüge bei gleichzeitig deutlich reduzierter Korngröße, verglichen mit den Referenzproben aus Al₂O₃ und partikulärem SiC. In beiden Fällen konnte eine Korngröße von etwa 2 µm realisiert werden (2,01 µm im AC-System und 2,06 µm im RC-System). Damit konnte die mittlere Matrixkorngröße etwa halbiert werden, trotz der zusätzlichen Hochtemperaturbehandlung beim Reaktionskalzinieren.

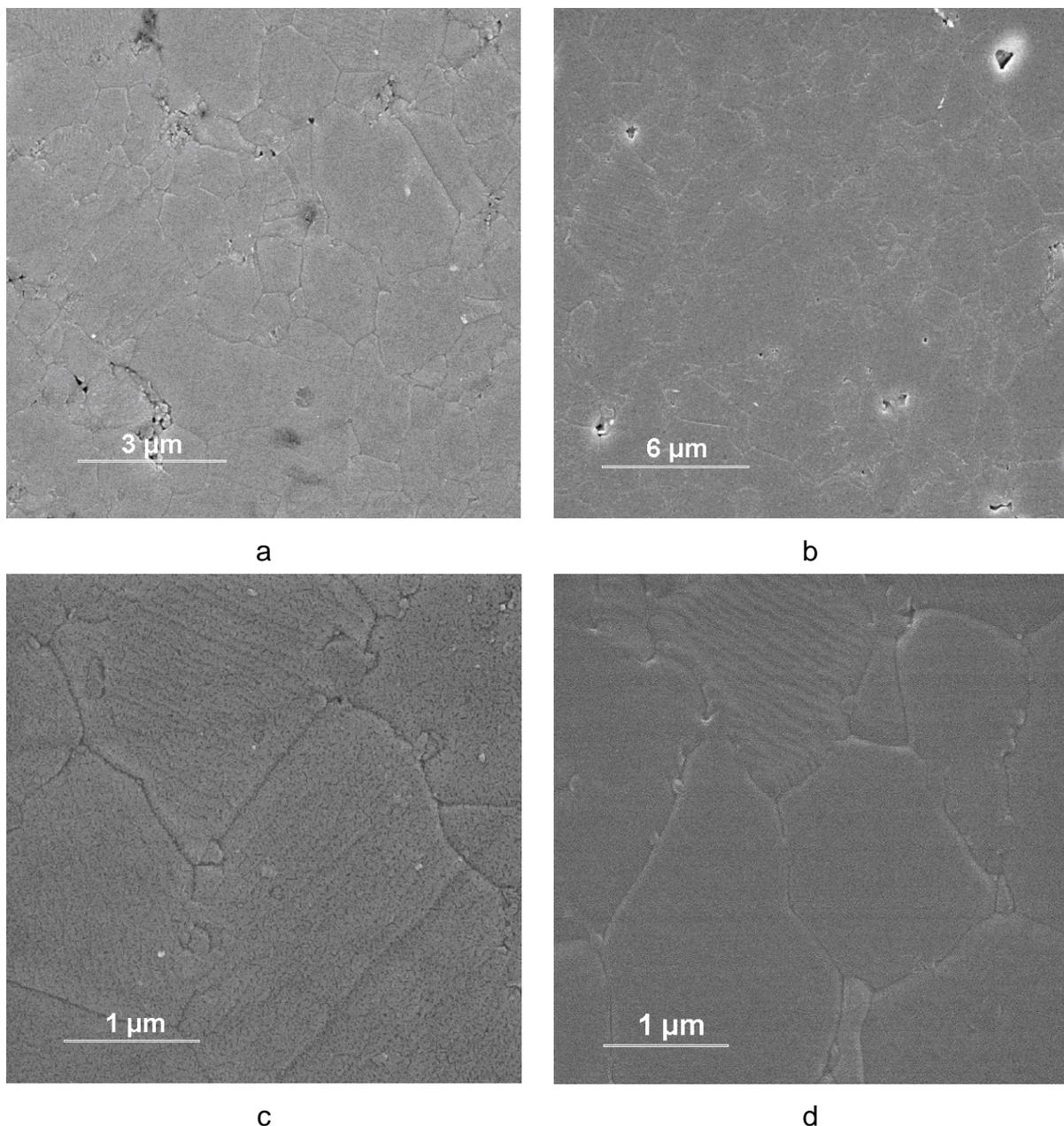


Abbildung 57: REM Gefügeaufnahmen an polierten und heißgeätzten Proben aus dem AC-System (a und c) sowie aus dem RC-System (b und d)

Die SiC- Körner können, sofern sie im Anschliff überhaupt zu erkennen sind, sowohl auf den Korngrenzen als auch im Matrixkorn selbst detektiert werden. Ihre Größe beträgt weniger als 150 nm.

In einer TEM- Aufnahme (Abbildung 58) sind sowohl inter- als auch intragranulare Partikel zu erkennen. Eine Analyse der Grenzfläche zeigte, dass auf den Korngrenzen keinerlei SiO₂-haltige Phasen zu entdecken sind, welche die Festigkeit negativ beeinflussen könnten.

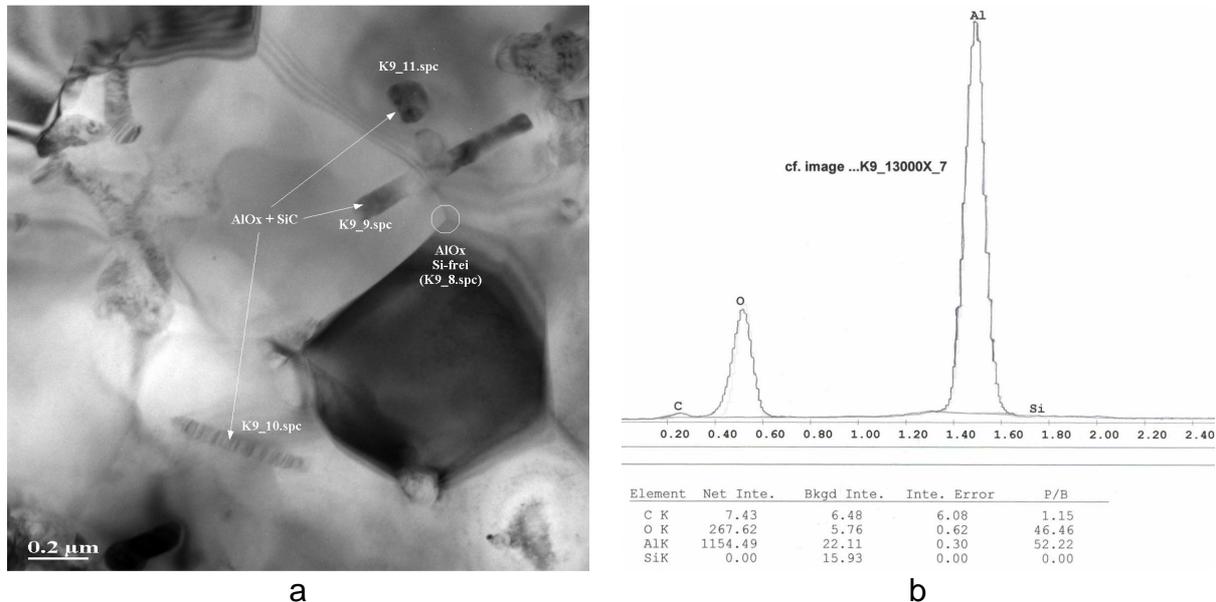


Abbildung 58: TEM- Aufnahme (a) und zugehörige EDX- Analyse (b)

Insbesondere ist hier an Tripelpunkten (in Abbildung 58a rechts oben durch einen Kreis markiert) kein Si nachweisbar. Diese Tatsache liefert auch, abgesehen von der theoretischen Überlegung, die Berechtigung für die indirekte Bestimmung des SiC- Gehaltes mittels Atomemmissionsspektroskopie über den Si- Gehalt, da alles vorkommende Si in Form von SiC gebunden zu sein scheint.

Mit dieser Aufnahme kann auch das Vorhandensein von Whiskern im heißgepressten Komposit nachgewiesen werden. Die Dicke dieser Whisker beträgt weniger als 50 nm bei einer Länge von mehreren 100 nm. Wie bereits in Kap. 5.3.3 erwähnt, entstehen die Whisker aus den gasförmigen Zwischenprodukten der Reaktion von SiO₂ und Ruß zu SiC und CO gemäß Gl. 8. Ihr Auftreten ist daher unabhängig von der SiO₂- Quelle (Schicht oder partikuläres SiO₂). Da die Whisker aber, wie in Abb. 47 zu erkennen ist, selbst nach der Reaktionskalzinierung einer Mischung aus Ruß und SiO₂ nur in geringem Maße auftreten und gleichzeitig keine bevorzugte Orientierung der Whisker erkennbar ist, sollte deren Anteil an einer Zähigkeitssteigerung eher gering ausfallen, da sie nur senkrecht zur Richtung der Rissausbreitung einen zusätzlichen Beitrag zur Zähigkeitssteigerung leisten und ansonsten die auch für partikuläre Sekundärphasen bekannten Mechanismen der Zähigkeitssteigerung zur Wirkung kommen (Kap. 2.1.4 und Abb. 1).

5.5.3.3 Partikuläre Systeme mit hydrophobem SiO₂ (PAC und PAF)

Die Komposite der Serien PAC (R 972 und OX 50) sowie PAF (R 972 und FW 200) weisen eine homogene Verteilung der nanoskaligen SiC- Partikel auf. Die Partikel befinden sich überwiegend in intragranularer Position. Abbildung 59 zeigt heißgeätzte Gefüge einer PAC- Probe (a) als auch einer PAF- Probe (b). Beide Proben wurden unter identischen Parametern (1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) verdichtet.

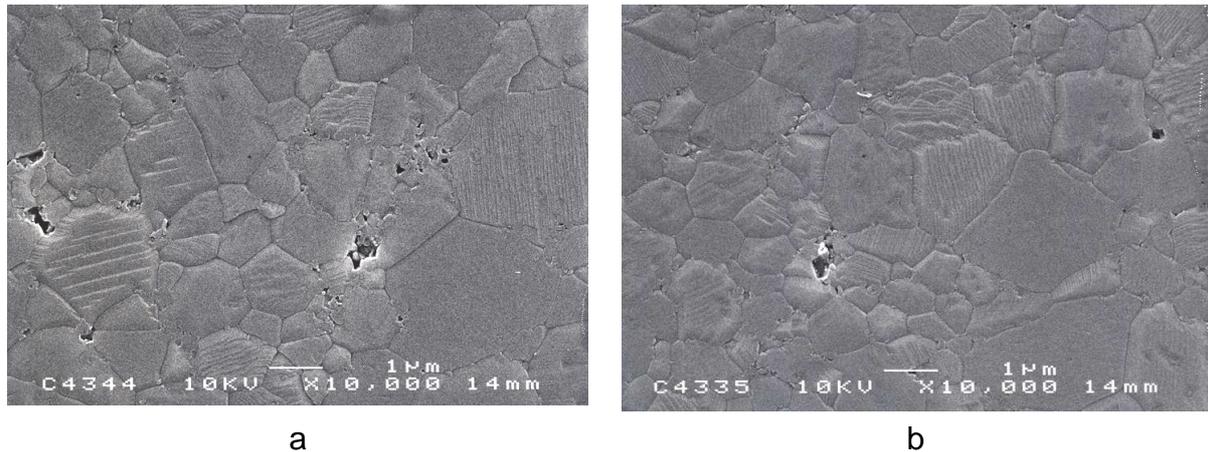
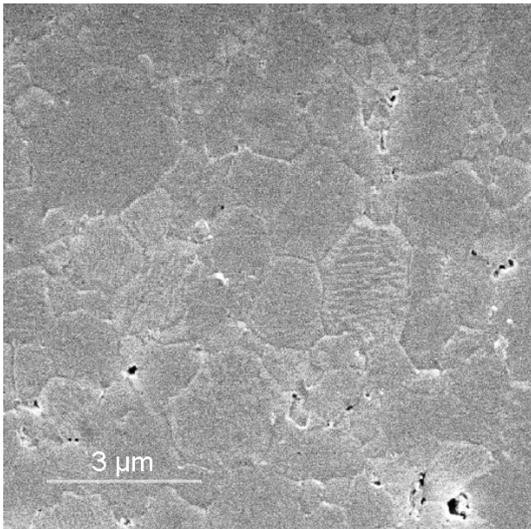


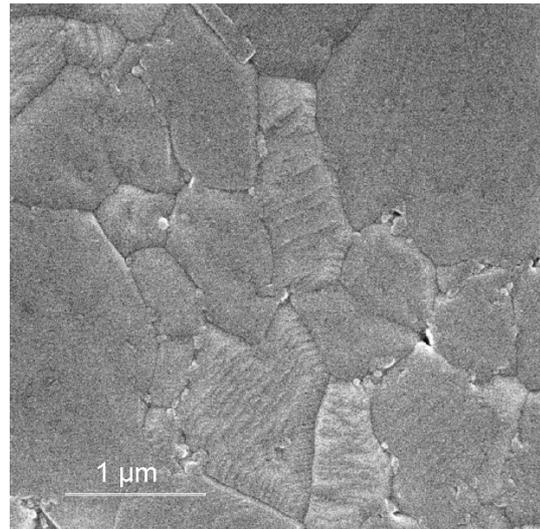
Abbildung 59: Polierte und heißgeätzte Proben des PAC-Systems (a) und des PAF- Systems (b)

Im Mittel betragen die Matrixkorngrößen der Proben aus dem PAF- und dem PAC-System etwa 0,9 µm. Die Spanne reicht jedoch von wenigen 100 nm bis zu Körnern, deren Durchmesser mehrere µm beträgt. Die Probe ist zwar dicht gesintert, jedoch besitzt die Matrixkorngröße eine relativ breite Streuung, was auf eine inhomogene SiC- Verteilung hindeutet. Trotzdem konnten hier kleinere Korngrößen realisiert werden als im partikulären Referenzsystem oder in den Schichtsystemen (AC und RC). Das System PAF wurde auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften, die später (Kap. 5.5.4 und 5.5.5) erläutert werden, nicht weiter verfolgt.

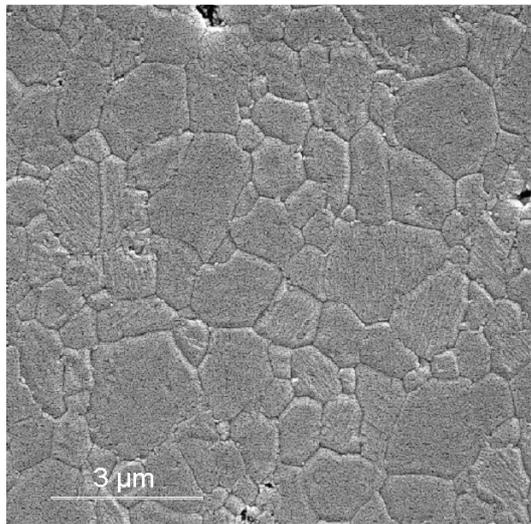
Im Weiteren sind die Gefüge der Proben zu beobachten, an denen die Parameter für die Mahlung der reaktionskalzinierten Pulver festgelegt wurden (Abbildung 60), die ebenfalls unter identischen Bedingungen (1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) verdichtet wurden.



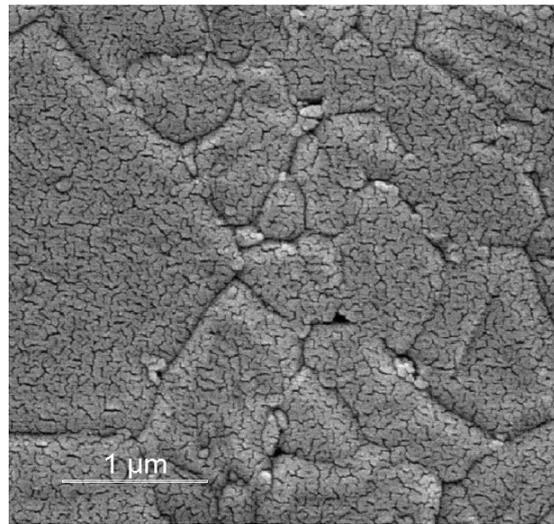
a



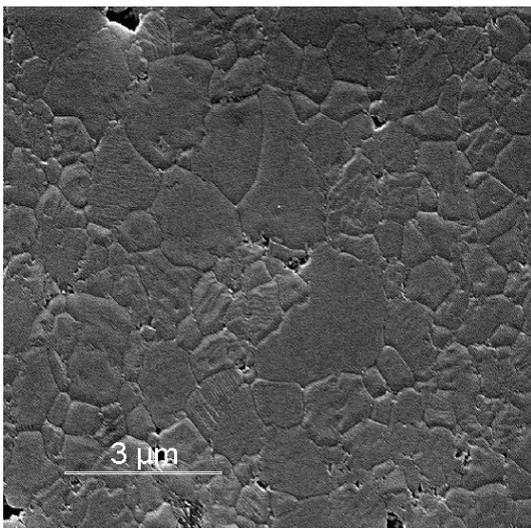
b



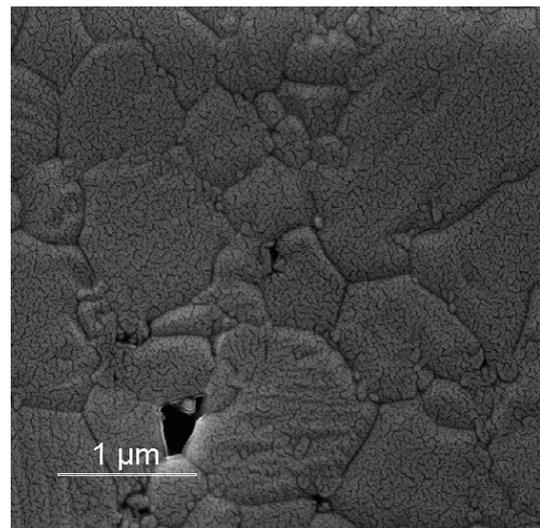
c



d



e



f

Abbildung 60: REM Aufnahmen der Proben PAC-HP-19 (600 min^{-1} , a + b), PAC-HP-20 (900 min^{-1} , c + d) und PAC-HP-16 (1200 min^{-1} , e + f). In Klammern sind die Drehzahlen der Mühle bei der jeweiligen Mahlung angegeben. Die Strukturierung der Oberfläche in d und f ist präparationsbedingt.

Es ist klar zu erkennen, dass die Qualität der Mahlung das Gefüge direkt beeinflusst. Die mittleren Korngrößen betragen 2,33 μm bei PAC-HP-19, 1,55 μm bei PAC-HP-20 und 1,12 μm bei PAC-HP-16. Die unterschiedlichen Festigkeiten der Proben (siehe Tabelle 12 in Kap. 5.2.2.2) finden also ihre Ursache in der unterschiedlichen Korngröße der Komposite.

Die SiC- Partikel sind sowohl auf den Korngrenzen als auch im Inneren der Matrixkörner zu finden. Durch TEM Aufnahmen der Probe PAC-HP-16 kann diese Einschätzung bestätigt werden (siehe Abbildung 61).

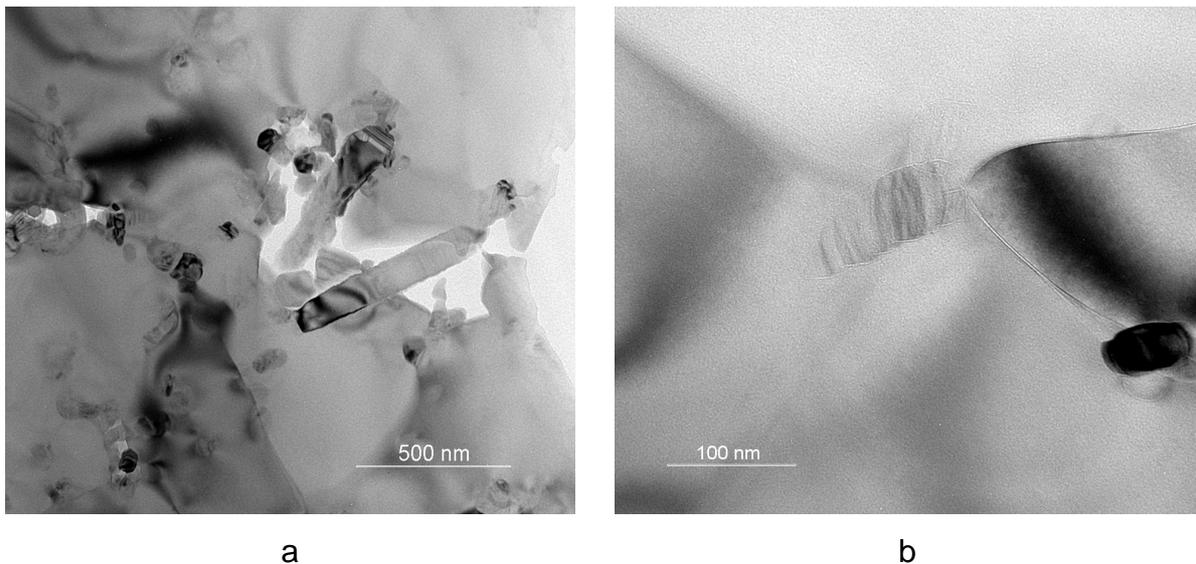


Abbildung 61: TEM Aufnahmen der Probe PAC-HP-16

Bezüglich der Lokalisierung der SiC- Partikel kann keine bevorzugte Position (inter- bzw. intragranular) ausgemacht werden. Wie auch schon bei den AC- Proben konnten im TEM-Bild SiC Whisker nachgewiesen werden. Wie jedoch die Untersuchung diverser Bereiche im Gefüge zeigte, sind die Orientierungen zufällig ausgeprägt, so dass kein signifikanter Einfluss auf die Zähigkeit zu erwarten ist.

An dieser Probe (PAC-HP-16) konnten Eigenspannungen im Gefüge visualisiert werden. An einer Stelle, die mehrfach mit leicht geänderter Fokussierung aufgenommen wurde, sind so genannte Bragg- Schlieren zu erkennen, die in Abbildung 62 dargestellt werden.

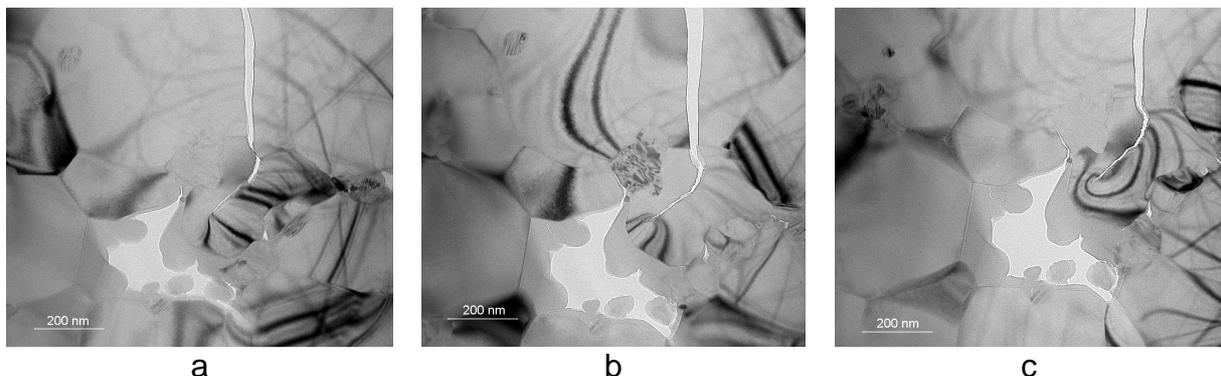


Abbildung 62: TEM aufnahmen der Probe PAC-HP-16. Dargestellt ist der gleiche Bereich bei leicht veränderter Fokussierung

Die unterschiedliche Ausprägung der Schlieren ist ein Indiz dafür, dass das Matrixmaterial in diesem Bereich unter starken Spannungen steht.

In einem Versuch wurde von dem reaktionskalzinierten Pulver mit 5 Gew.-% SiC der Feinanteil ($< 63 \mu\text{m}$) durch Trockensieben abgetrennt und unter den üblichen Bedingungen vermahlen (vgl. Kap. 5.2.2.2) und verpresst (vgl. Kap. 5.4). Das feine Pulver ($d_{50, \text{vol}} = 1,641 \mu\text{m}$) bietet gute Voraussetzungen, um ein homogenes Sintergefüge zu erzielen. Das erzielte Gefüge ist in Abbildung 63 dargestellt. Auch diese Probe wurde unter den üblichen Parametern (1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) verdichtet.

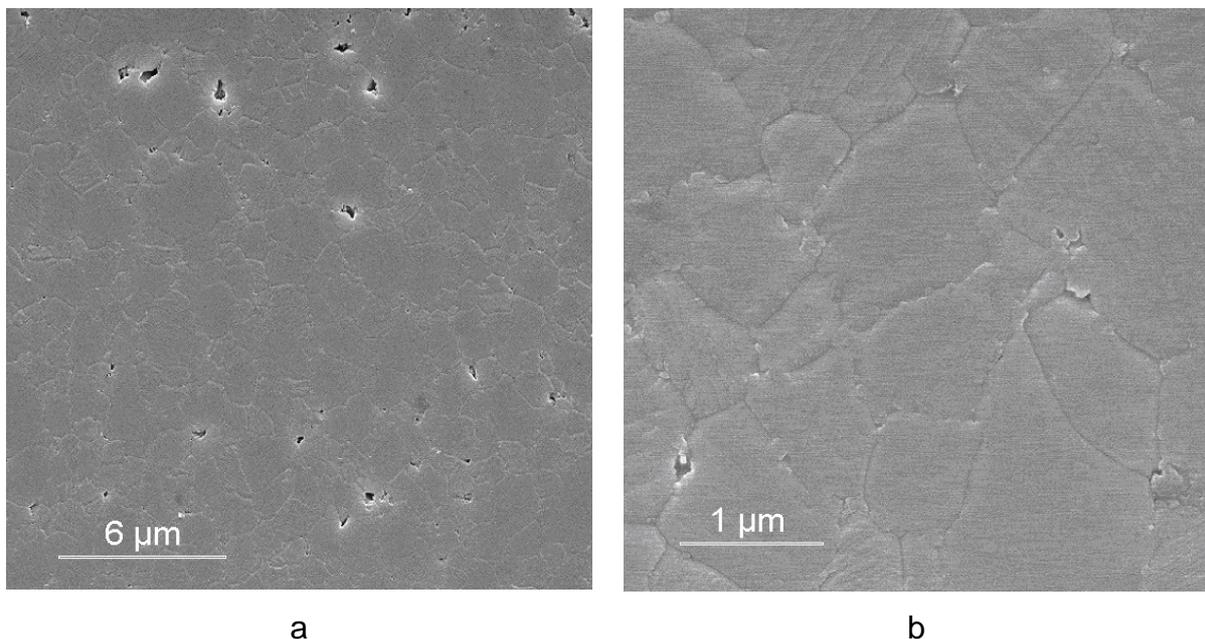


Abbildung 63: REM Aufnahmen des Gefüges der Probe PAC-HP-22 (hergestellt aus dem gemahlten Feinanteil eines Pulvers nach PAC-Route mit 5 Gew.-% SiC)

Es kann ein homogenes Gefüge mit einer mittleren Korngröße der Matrixkörner von 1,15 µm beobachtet werden. Die SiC Partikel sind dem Anschein nach überwiegend auf den Korngrenzen lokalisiert, vereinzelt können auch Partikel in den Matrixkörnern beobachtet werden. Hier kann eine Analyse der Bruchfläche weiteren Aufschluss über die Verteilung geben.

Eine Dispergierung der Ausgangsstoffe im basischen Bereich führte zu einem Pulver, dessen d_{50} -Wert allerdings deutlich über 2 µm lag (siehe Tabelle 16 in Kap. 5.3.3). Dementsprechend konnte im heißgespressten Komposit (Verdichtungsparameter: 1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) auch nur eine Matrixkorngröße von 2,03 µm realisiert werden. Abbildung 64 zeigt das Gefüge der aus diesem Pulver hergestellten Probe PAC-HP-23.

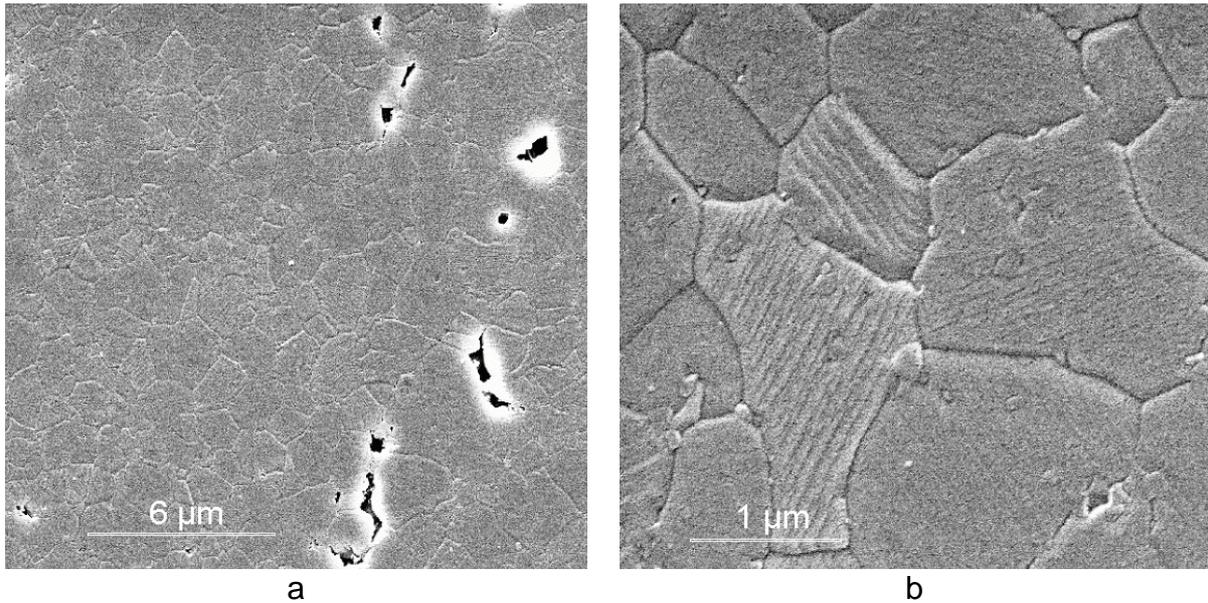


Abbildung 64: REM Aufnahme des Gefüges der Probe PAC-HP-23

Gegenüber der Probe PAC-HP-22 (Abb. 63) sind vermehrt intragranulare Partikel zu beobachten. In Abbildung 64a sind mehrere μm große porenartige Strukturen erkennbar, die sich auf die Festigkeit auswirken können. Es bleibt daher abzuwarten, welche Festigkeits- und Zähigkeitswerte diese Probe aufweist.

Im System PAC wurde auch ein Pulver mit 10 Gew.-% SiC hergestellt, welches bei einer um $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ höheren Temperatur unter ansonsten gleichen Bedingungen (1 h/ $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $35\text{ MPa}/\text{N}_2$) verpresst wurde. Abbildung 65 zeigt das heißgeätzte Gefüge einer solchen Probe.

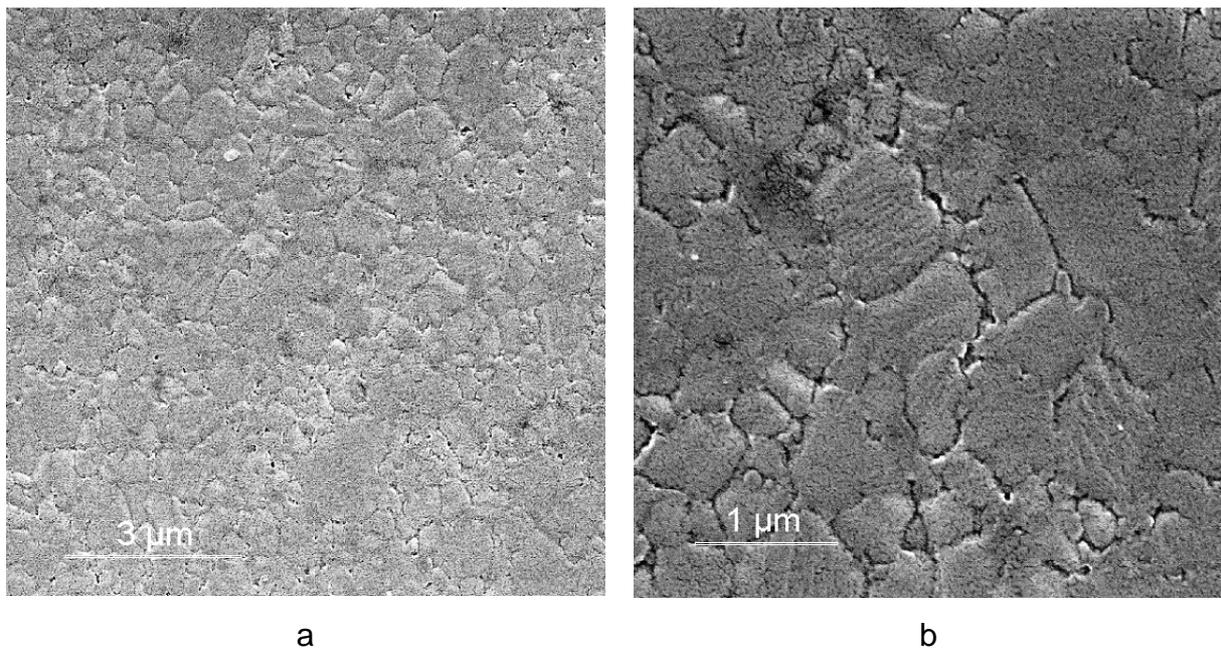


Abbildung 65: REM Aufnahme der Probe PAC-HP-21 mit 10 Gew.-% SiC

Das Ziel war es, durch den erhöhten SiC- Anteil eine weitere Reduzierung der Korngröße zu realisieren. Dies ist mit einer mittleren Größe der Matrixkörner von 1,02 μm auch gelungen. Auf Grund der Tatsache, dass sich die Teilchengrößenverteilungen des PAC 5/1-Pulvers und des PAC 10/1-Pulvers, welche beide bei 1200 min^{-1} gemahlen wurden, in den $d_{10/50/90}$ -Werten der Volumenverteilung keine nennenswerten Unterschiede aufweisen (siehe Tabelle 16), überrascht es auch wenig, dass sich die realisierten Korngrößen kaum unterscheiden ($1,12\ \mu\text{m}$ bei 5 Gew.-% SiC und o.g. $1,02\ \mu\text{m}$). Durch eine um $50\ ^\circ\text{C}$ erhöhte Temperatur beim Heißpressen wird die wachstumshemmende Wirkung des verdoppelten SiC- Gehaltes ausgeglichen, so dass vergleichbare theoretische Dichten erzielt werden konnten.

Auch bei PAC-HP-21 sind die SiC- Körner homogen verteilt und sowohl in den Matrixkörnern als auch auf den Korngrenzen lokalisiert, wie aus den TEM Aufnahmen in Abbildung 66 zu sehen ist.

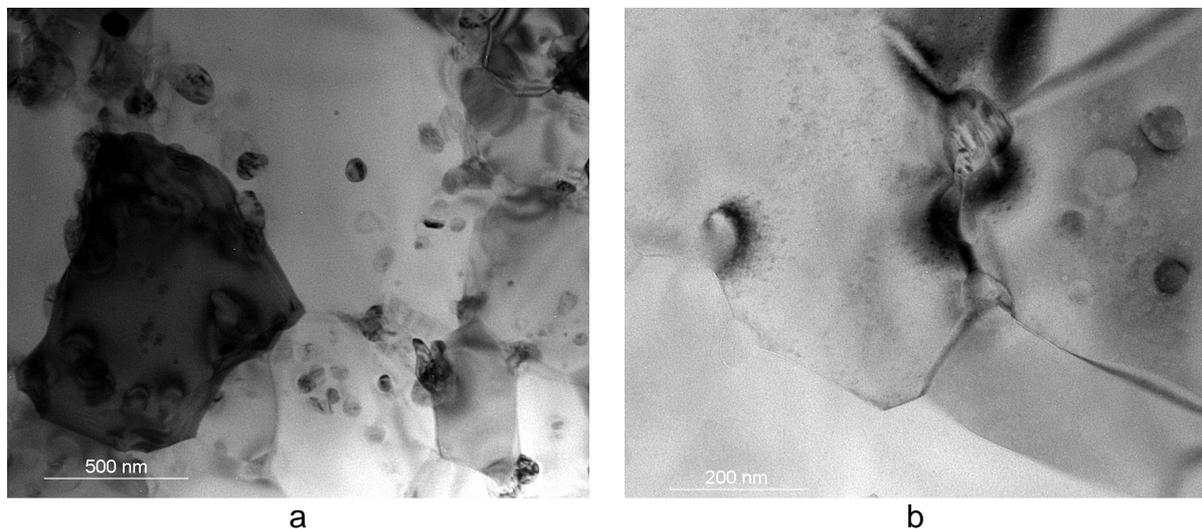


Abbildung 66: TEM Aufnahmen von PAC-HP-21

In Abbildung 66 sind ebenfalls so genannte Bragg- Schlieren zu erkennen, die zeigen, dass in dem Material innere Spannungen vorhanden sind. Ergänzend sei hier noch auf die Bruchflächen dieser Proben verwiesen (Kap. 5.5.5.3.1), die dieses Bild vervollständigen.

Eine Charge des PAC-Pulvers mit 10 Gew.-% SiC wurde mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vermischt, um ein Pulver mit 5 Gew.-% SiC herzustellen. Zum einen wurden die Pulver in 2-Propanol in einer Attritormühle vermahlen (30 min, 600 min^{-1} , Al_2O_3 - Mahlkugeln; PAG-HP-1), zum anderen wurden die beiden Pulver durch Rühren im Becherglas auf einem Magnetrührer vermischt (PAG-HP-2). Die beiden Pulver wurden anschließend unter den üblichen Parametern (1 h/ $1700\ ^\circ\text{C}/35\ \text{MPa}/\text{N}_2$) zu $3,90\ \text{g}/\text{cm}^3$ (98,7 % d. Th.; PAG-HP-1) und $3,92\ \text{g}/\text{cm}^3$ (99,2 % d. Th.; PAG-HP-2) verdichtet. Abbildung 67 zeigt REM Aufnahmen der polierten und heißgeätzten Gefüge dieser beiden Proben.

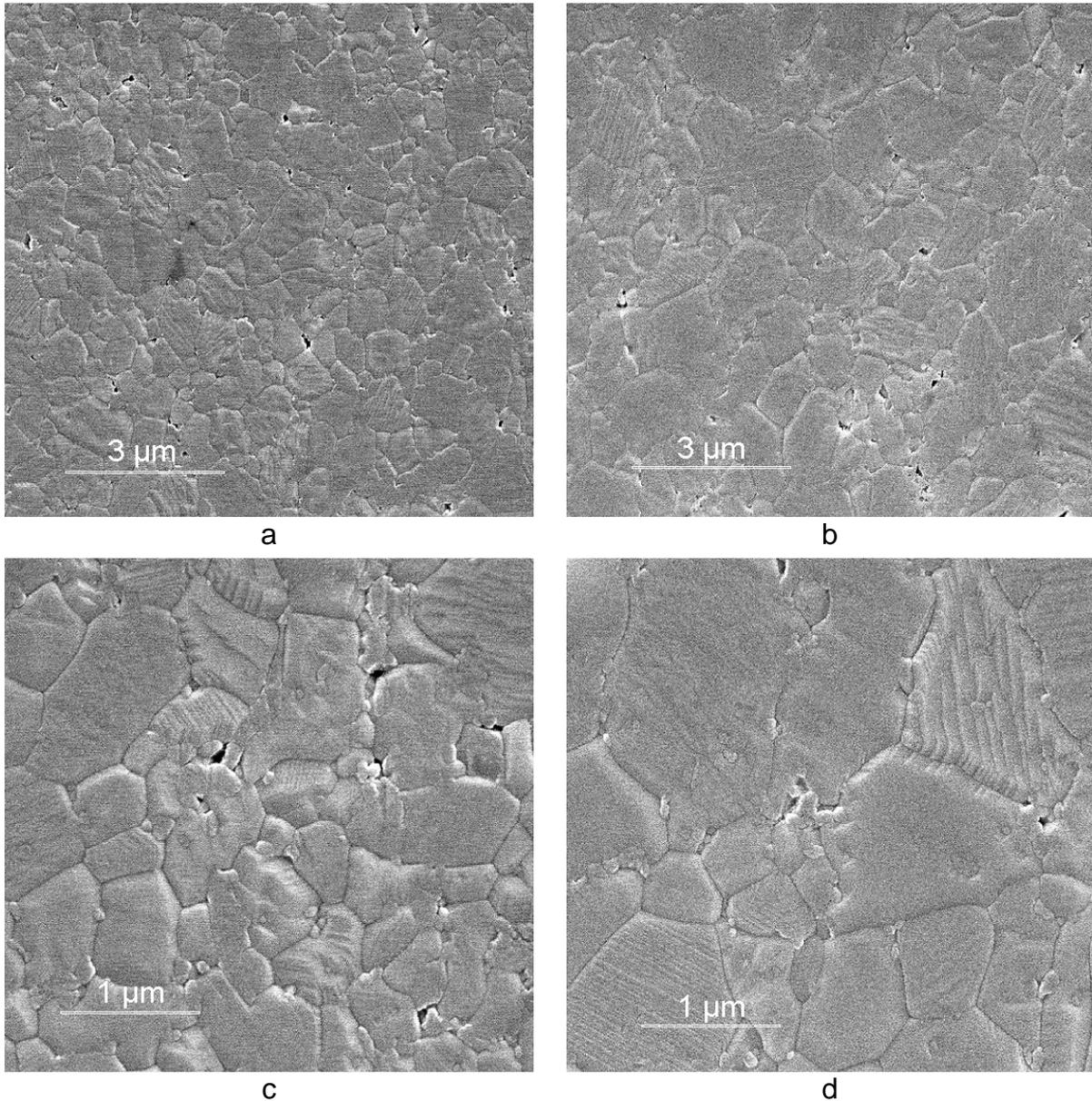


Abbildung 67: REM Aufnahmen der polierten und heißgeätzten Gefüge der Proben PAG-HP-1 (a und c) sowie PAG-HP-2 (b und d)

In Abbildung 67 tritt sofort der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Proben zu Tage. Während PAG-HP-1 eine mittlere Korngröße von $0,87 \mu\text{m}$ aufweist, ist die Korngröße bei PAG-HP-2 mit $1,58 \mu\text{m}$ fast doppelt so groß. Die unterschiedliche Teilchengrößenverteilung der beiden Pulver wirkt sich also direkt auf das Sintergefüge aus. Bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften sollte sich dieser Unterschied ebenfalls bemerkbar machen.

5.5.3.4 Partikuläre Systeme mit hydrophilem SiO₂

5.5.3.4.1 Das System POF/POT (OX 50 und FW 200)

In diesem System wurden Pulver mit 5 und 10 Gew.-% SiC hergestellt und zu Kompositen verarbeitet. Des Weiteren wurde am Beispiel des Pulvers mit 5 Gew.-% SiC überprüft, wie sich ein Überschuss an Kohlenstoff auf das Gefüge und damit die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Die Proben mit 5 Gew.-% SiC (POF-HP-2 mit stöchiometrischem Rußgehalt sowie POF-HP-3 mit Russüberschuss) wurden unter den üblichen Bedingungen (1 h / 1700 °C / 35 MPa / N₂) zu 98,2 % der theoretischen Dichte verdichtet. Die heißgeätzten Gefüge sind in Abbildung 68 dargestellt.

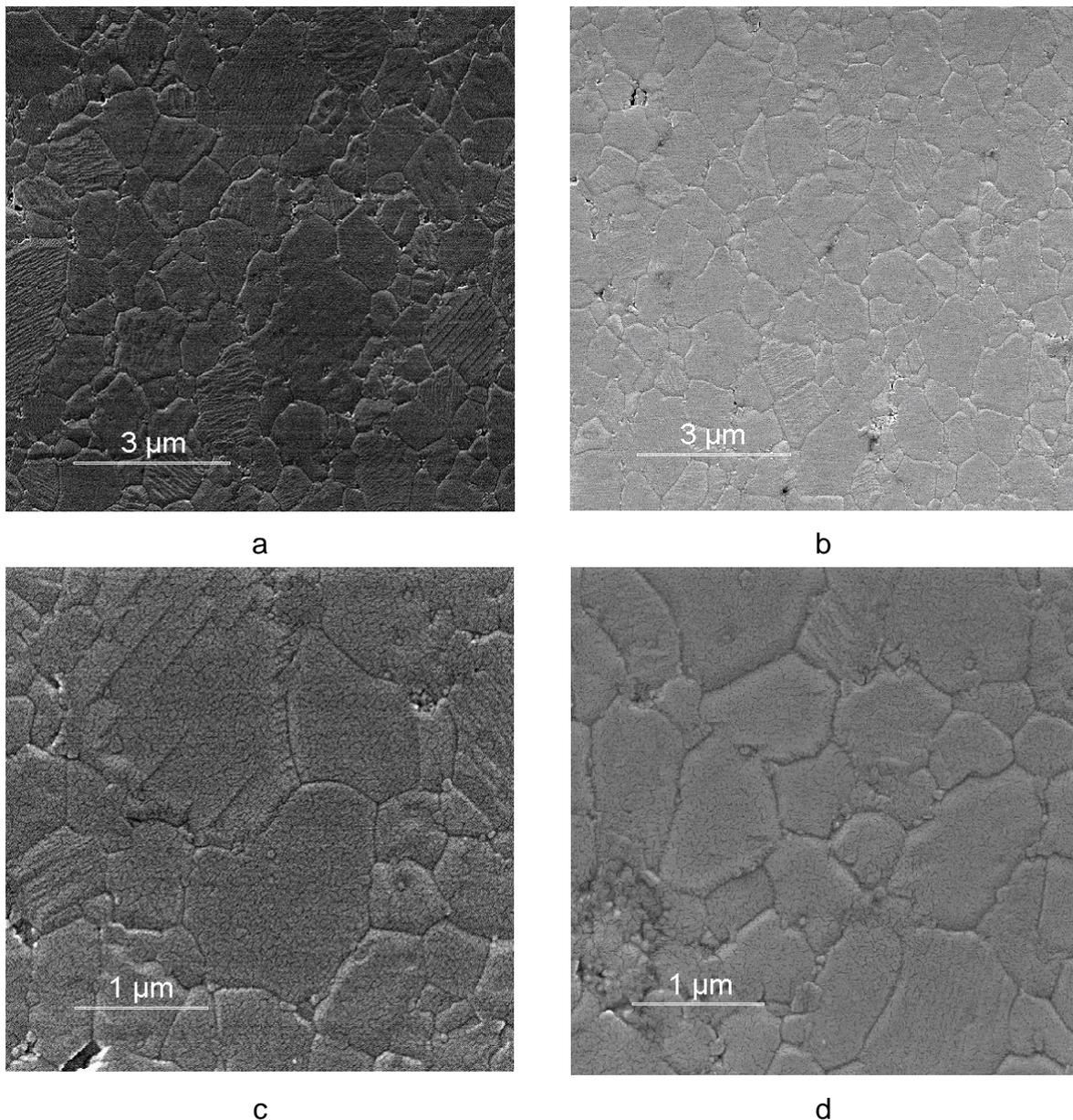


Abbildung 68: REM Aufnahmen der Gefüge der Proben POF-HP-2 (a und c) sowie POF-HP-3 (b und d)

In beiden Fällen sind sowohl inter- als auch intragranulare SiC- Partikel zu sehen. Die Matrixkorngröße konnte zu 1,13 μm (POF-HP-2) bzw. 0,95 μm (POF-HP-3) bestimmt werden. Der Einsatz des überschüssigen Rußes, dessen gemahlenes Pulver eine engere Teilchengrößenverteilung besitzt als das Pulver mit stöchiometrischem Rußgehalt, resultiert also in einer um 0,2 μm kleineren Größe der Al_2O_3 -Körner.

Die Probe POF-HP-2 wurde zusätzlich mittels TEM untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 69 zu sehen.

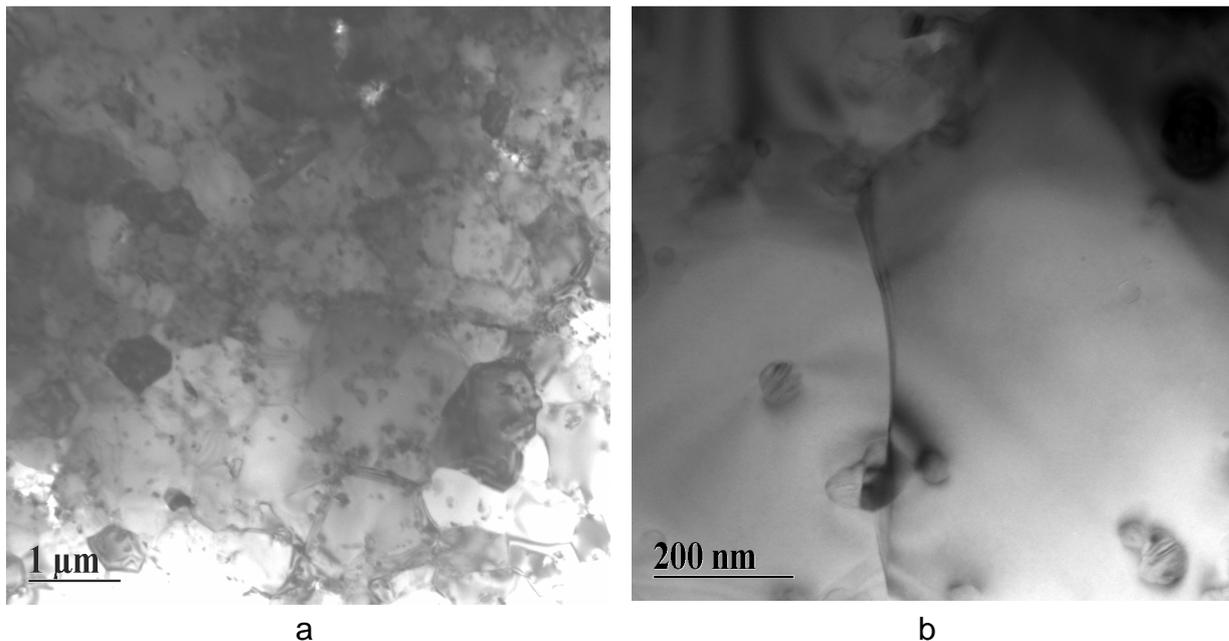


Abbildung 69: TEM Aufnahmen von POF-HP-2

Deutlich kann eine homogene Verteilung der SiC- Partikel erkannt werden, wobei die intragranularen Partikel überwiegen. Die Größe der SiC- Partikel liegt bei etwa 100 nm.

Eine Probe, bei der die normalerweise für den Ruß verwendete Dispergierhilfe weggelassen wurde, konnte bei stöchiometrischem Rußgehalt und ansonsten gleicher Behandlung des Pulvers bzgl. Mahlung (30 min/1200 min^{-1} /SiC- Mahlkugeln) und Verdichtung (1 h/1700 $^{\circ}\text{C}$ /35 MPa/ N_2) zu einer Dichte von 3,85 g/cm^3 (entspricht 97,5 % d. Th.) verdichtet werden. An der in der folgenden Abbildung 70 dargestellten REM Aufnahme wurde eine mittlere Korngröße der Al_2O_3 -Körner von 1,47 μm bestimmt.

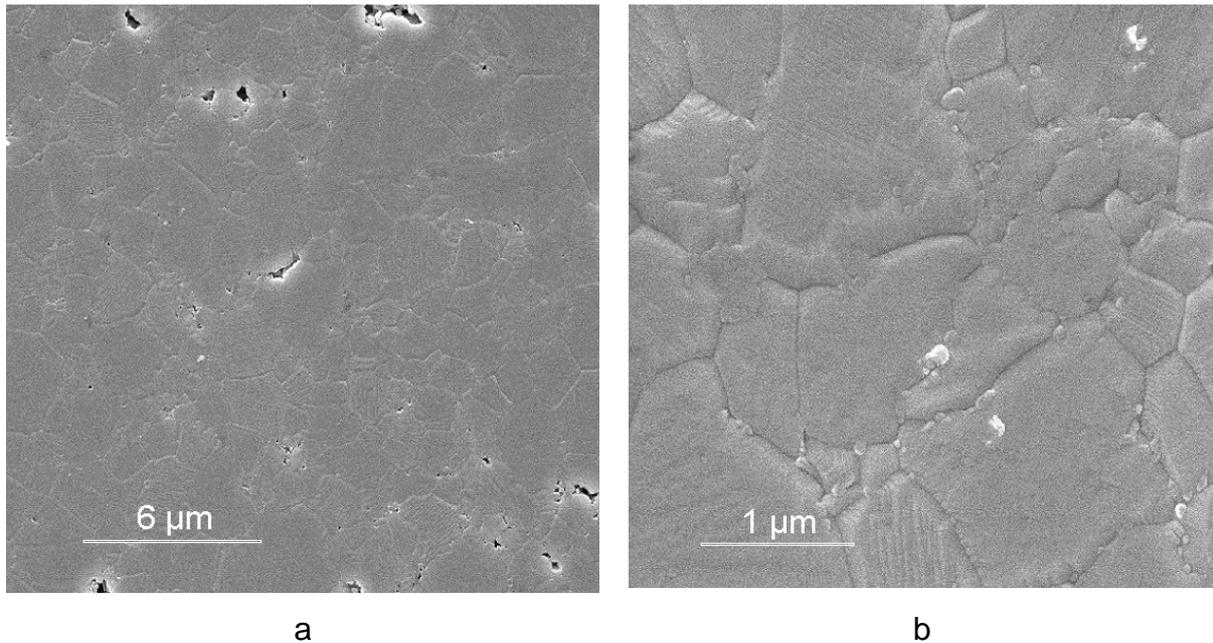


Abbildung 70: REM Aufnahmen einer polierten und heißgeätzten Schliifffläche der Probe POT-HP-1

Mithin ist die Korngröße durch das Weglassen der Dispergierhilfe um 30 % angestiegen bei gleichzeitiger Abnahme der Sinterdichte. Die Ursache ist in den größeren SiC- Partikeln dieser Probe zu suchen. Während nach der Reaktionskalzinierung für POT- SiC (OX 50 und FW 200 in H₂O ohne Dispergierhilfe) eine spezifische Oberfläche von 9,2 m²/g gemessen werden konnte, wurde für POF- SiC (OX 50 und FW 200 in H₂O mit Dispergierhilfe) eine spezifische Oberfläche von 13,6 m²/g bestimmt. Es bleibt abzuwarten, inwiefern sich diese Tatsachen auf die mechanischen Eigenschaften der Probe auswirken.

Die beiden Proben, die aus einem Pulver mit 10 Gew.-% SiC hergestellt wurden, konnten zu 98,2 % d. Th. (POF-HP-5) bzw. 98,0 % d. Th. (POF-HP-7) verdichtet werden. Das verwendete Pulver entstammt einer Reaktionskalzinierung, wurde aber getrennt vermahlen. Die Gefügaufnahmen sind in Abbildung 71 zu sehen.

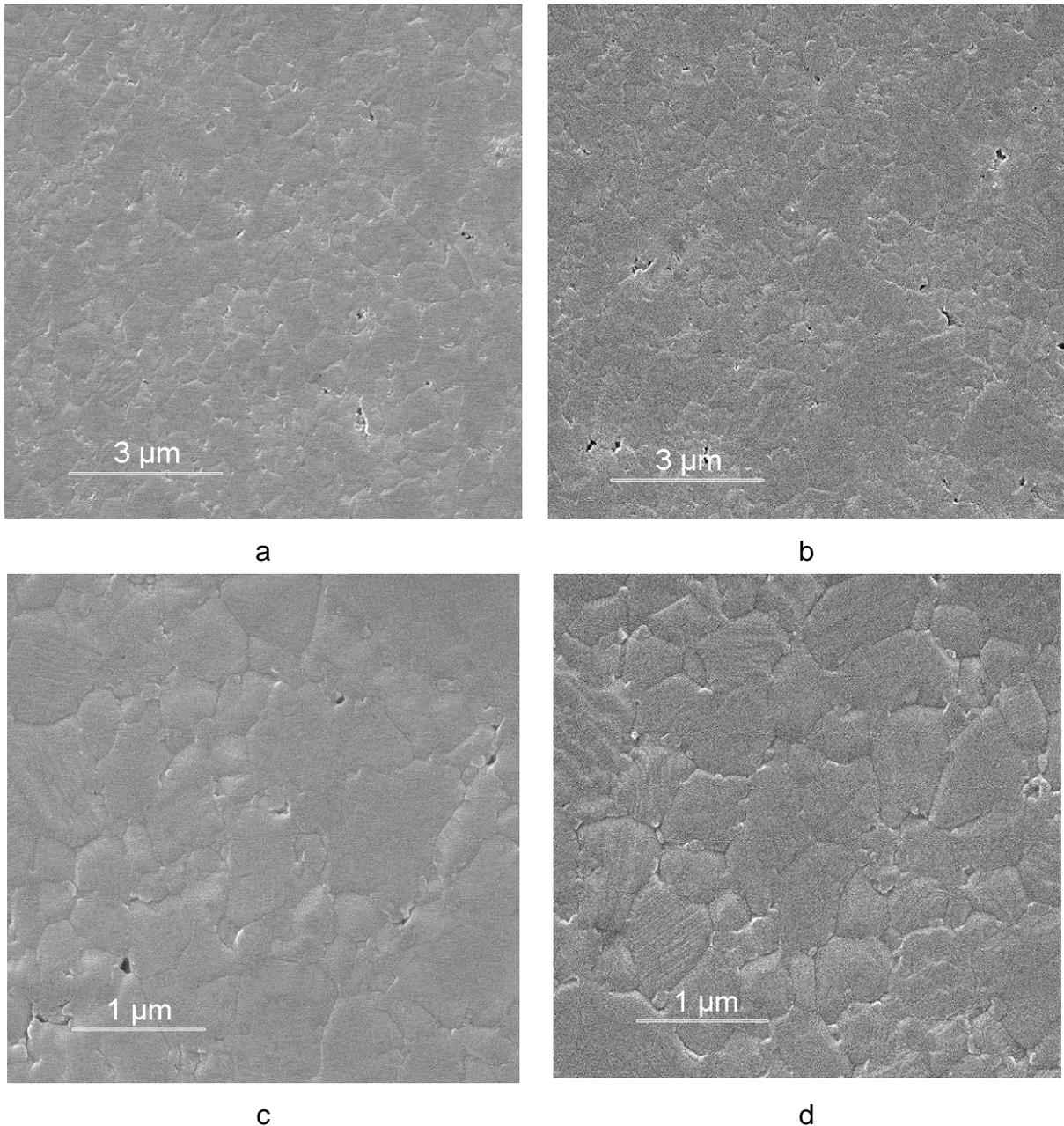


Abbildung 71: REM Aufnahmen der polierten und heißgeätzten Gefüge von POF-HP-5 (a und c) sowie von POF-HP-7 (b und d)

Die mittlere Korngröße der Probe POF-HP-5 beträgt $0,93 \mu\text{m}$, bei POF-HP-7 wurden $0,68 \mu\text{m}$ gemessen. Da die Proben unter identischen Bedingungen verdichtet wurden ($1 \text{ h}/1750 \text{ }^\circ\text{C}/35 \text{ MPa}/\text{N}_2$), kommt nur noch eine Abweichung im Mahlprozess und damit eine unterschiedliche Teilchengrößenverteilung des gemahlten Pulvers in Frage.

Von POF-HP-7 wurden TEM Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 72 zu sehen sind.

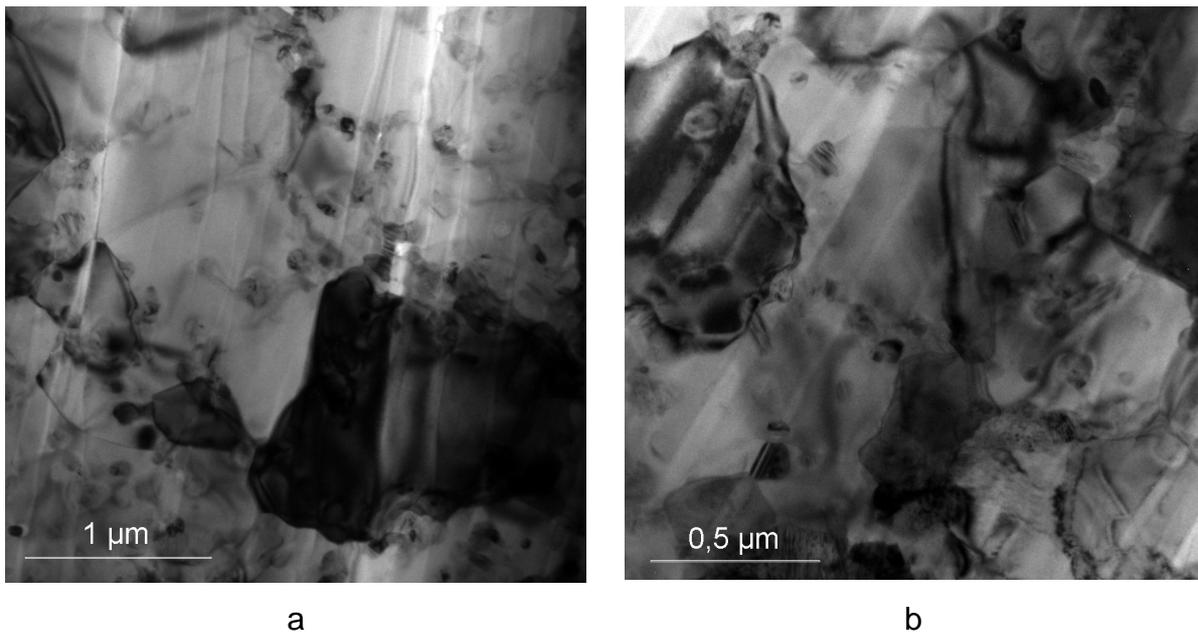


Abbildung 72: TEM Aufnahmen der Probe POF-HP-7

Wie bereits aus Abbildung 71 b und d zu erkennen war, besitzt diese Probe ein sehr feinkörniges Gefüge. Die SiC Partikel liegen homogen verteilt vor und befinden sich überwiegend in intragranularer Position. Die Streifen auf den Abbildungen sind präparationsbedingte Artefakte.

5.5.3.4.2 Das System POX (OX 50 und Printex 90)

In diesem System wurden Pulver mit 5 Gew.-% SiC hergestellt, deren Ausgangsstoffe im sauren und im basischen Bereich dispergiert wurden. Die unterschiedliche Dispergierung hat sich schon auf die Teilchengrößenverteilung ausgewirkt und tritt auch im Gefüge der bei den üblichen Bedingungen (1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) heißgepressten Komposite zu Tage, wie Abbildung 73 zeigt.

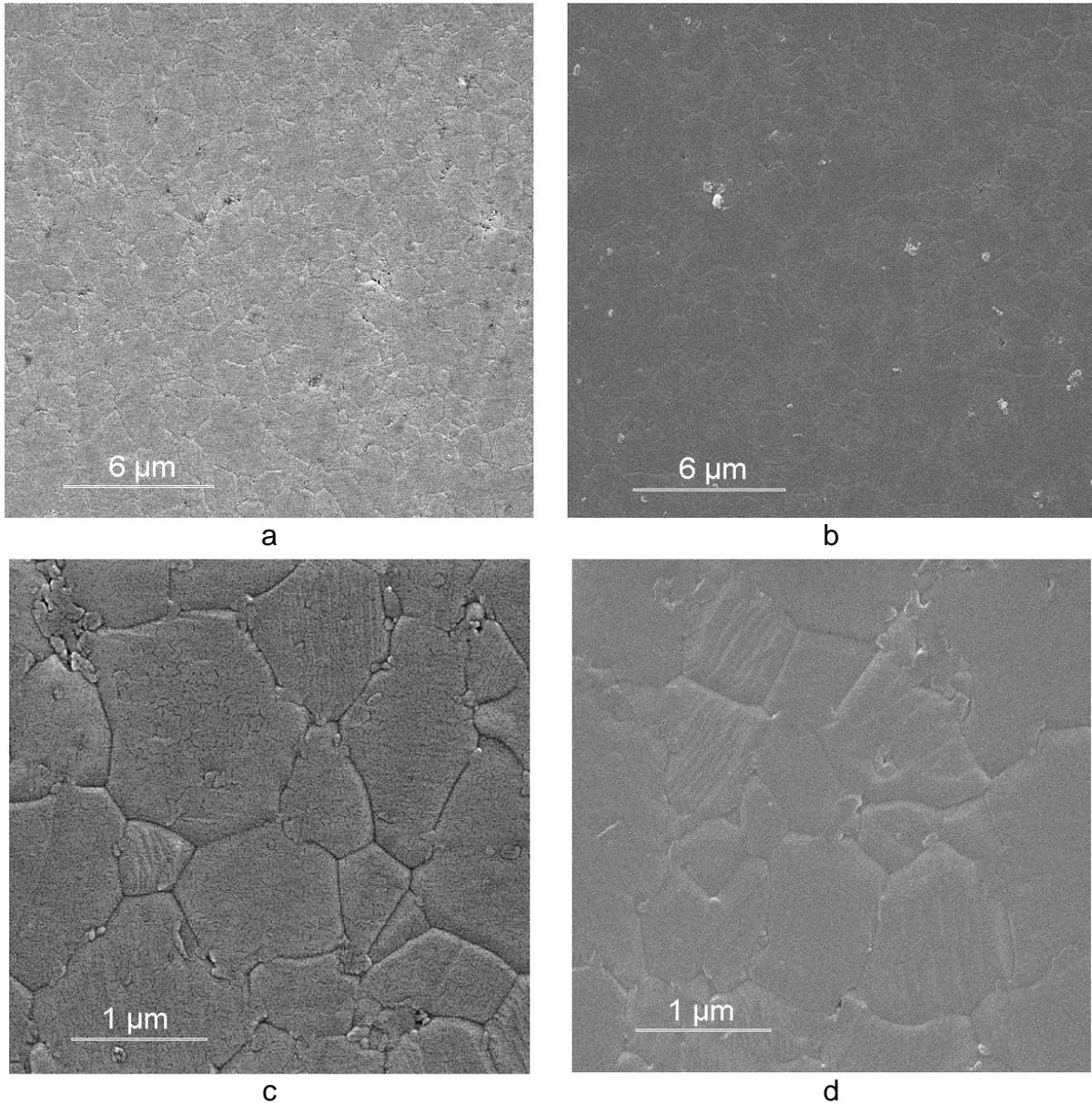
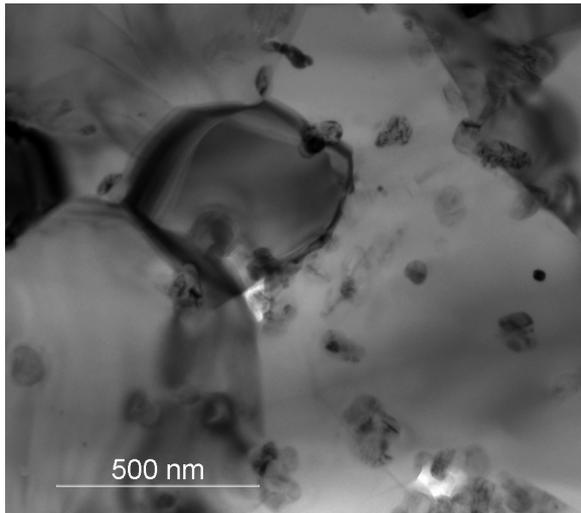


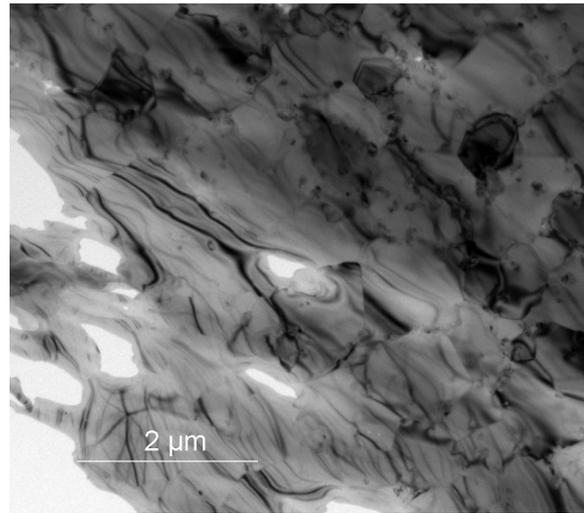
Abbildung 73: REM Aufnahmen von polierten und heißgeätzten Proben aus dem System POX (a und c: saure Dispergierung der Ausgangsstoffe, b und d: basische Dispergierung)

Für die Probe POX-HP-2 kann die Größe der Matrixkörner zu $1,02 \mu\text{m}$ bestimmt werden, bei POX-HP-3 ergibt sich ein Wert von $1,62 \mu\text{m}$. Trotz der bimodalen Teilchengrößenverteilung, die das Pulver, aus dem POX-HP-2 hergestellt wurde, in der Volumenverteilung aufweist, konnte damit eine deutlich kleinere Matrixkorngröße realisiert werden. Diese sollte sich bei gleicher Sinterdichte von $3,88 \text{ g/cm}^3$ positiv auf die Festigkeit auswirken.

Die Probe POX-HP-2 wurde auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 74 zu sehen.



a



b

Abbildung 74: TEM Aufnahmen der Probe POX-HP-2

Im TEM- Bild sind überwiegend intragranulare SiC- Partikel zu erkennen. Die auch hier auftretenden Bragg- Schlieren zeugen von einer hohen inneren Spannung, die den Matrixkörnern innewohnt.

5.5.3.4.3 Das System POG (Al_2O_3 , OX 50 und FW 200)

Wie bereits gezeigt werden konnte, wandelt das Al_2O_3 -Mischoxid unter Temperatur in α - Al_2O_3 um. Daher ergibt sich auch für dieses System eine Korundmatrix mit in situ hergestelltem SiC. Die Matrixkorngröße wurde an den Aufnahmen bestimmt, die in Abbildung 75 zu sehen sind.

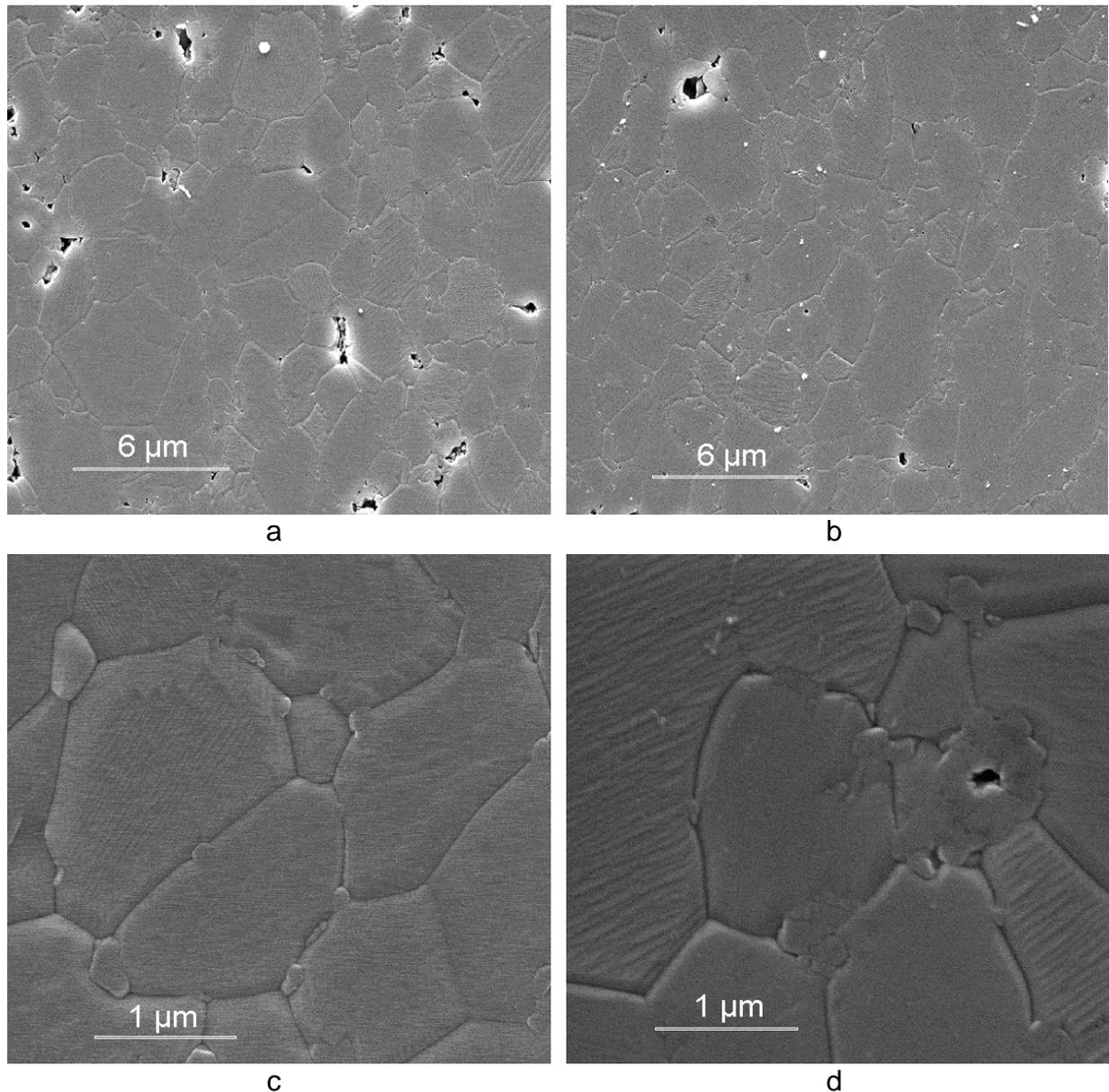


Abbildung 75: REM Aufnahmen der polierten und heißgeätzten Gefüge der Proben POG-HP-1 (a und c) und POGS-HP-1 (b und d)

In beiden Proben können mehrere µm große porenartige Strukturen erkannt werden. Die gemessenen mittleren Korngrößen der beiden Proben betragen 2,51 µm (POG-HP-1) und 2,66 µm (POGS-HP-1). Sie liegen damit deutlich über den Korngrößen, die für andere Komposite mit 5 Gew.-% SiC bestimmt werden konnten (ein Bereich von 0,8 µm bis etwa 2 µm, je nach System und Aufbereitung der Pulver). Dieses Resultat war auf Grund der

gemessenen Teilchengrößenverteilungen (d_{50} Werte der Volumenverteilung im gemahlene Zustand von 2,46 μm bzw. 2,98 μm) und der spezifischen Oberflächen im Vergleich zu anderen Pulvern zu erwarten. Die Ursache dürfte in der Umwandlung zu Korund und dem anschließenden Kornwachstum zu suchen sein, welches durch die Reaktionskalzinierung in einem Maße verstärkt wird, das über die übliche Aggregation hinaus geht.

Zur Beurteilung der Sekundärphasenverteilung wurden TEM Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 76 zu sehen sind.

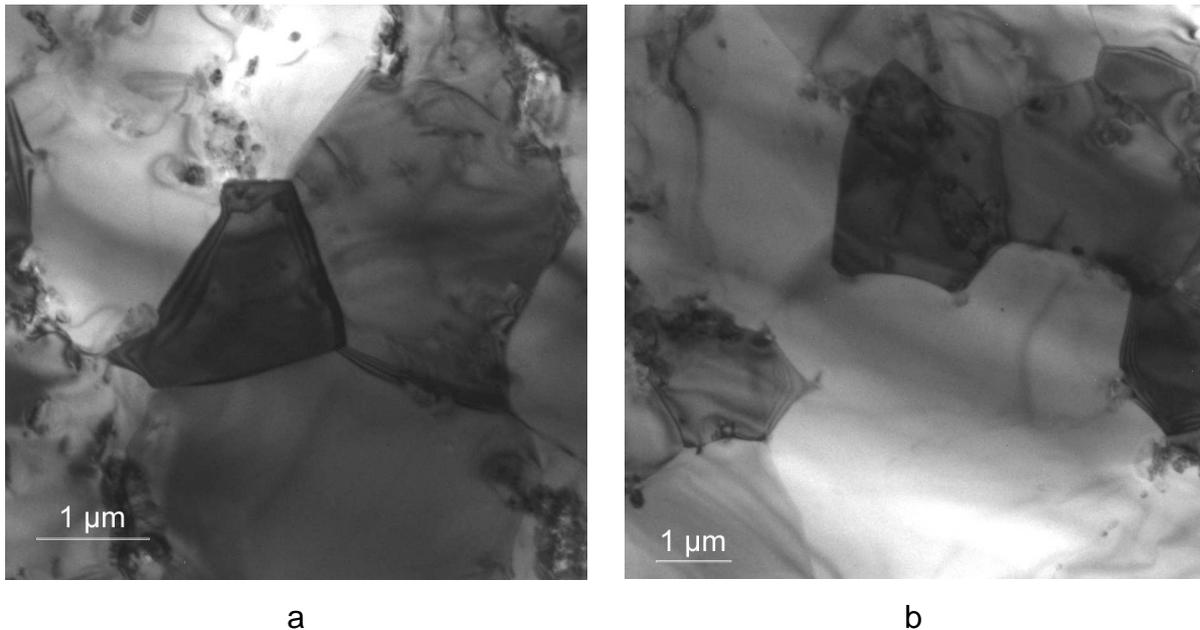


Abbildung 76: TEM Aufnahmen der Probe POG-HP-1

Deutlich erkennbar ist die Größe der Matrixkörner, die im Mittel mehr als 2,5 μm beträgt. Die SiC Partikel scheinen in der Mehrzahl auf den Korngrenzen oder im korngrenzenahen Bereich zu sitzen. Es bleibt daher abzuwarten, wie sich die Verteilung der Sekundärphase auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

5.5.3.5 Zusammenfassende Bemerkungen

Auf dem Wege der carbothermischen Reduktion von SiO₂ mit Ruß konnten Al₂O₃/SiC Pulver hergestellt werden, die zu Kompositen mit einer homogenen SiC- Verteilung verdichtet werden konnten. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammen gefasst.

Tabelle 21: Matrixkorngröße und Position der SiC- Partikel innerhalb der Matrix. Der in Spalte 2 angegebene SiC- Gehalt bezeichnet den mit dem Versatz angestrebten SiC- Gehalt.

System	SiC- Gehalt [Gew.-%]	Matrixkorngröße [µm]	Position der SiC- Partikel	Bemerkungen
Ref. 1	5	4,15	überwiegend intragranular	
Ref. 2	5	4,37	überwiegend intragranular	
AC	5	2,01	gemischt inter- und intragranular	Korngrenzen sind frei von SiO ₂
RC	5	2,06	gemischt inter- und intragranular	
PAC	5	≈ 1	gemischt inter- und intragranular	Bragg- Schlieren als Zeichen innerer Spannungen; Whisker im heißgepressten Komposit
	10	1,02	gemischt inter- und intragranular	
PAF	5	1,2	gemischt inter- und intragranular	
POF	5	≈ 1	überwiegend intragranular	
	10	≈ 0,8	überwiegend intragranular	
POT	5	1,5	gemischt inter- und intragranular	Gleiche Rohstoffe wie das System POF, aber ohne Dispergierhilfe für Ruß
POX	5	≈ 1	überwiegend intragranular	Dispergierung der Ausgangsstoffe im sauren Bereich
	5	1,6	überwiegend intragranular	Dispergierung der Ausgangsstoffe im basischen Bereich
POG	5	2,5	gemischt inter- und intragranular	

Die Referenzproben, die auf konventionellem Weg hergestellt wurden, zeigten homogen verteilte und überwiegend intragranulare SiC- Partikel bei Al₂O₃- Korngrößen von mehr als 4 µm. Durch Komposite mit in situ hergestellten SiC- Partikeln, bei denen eine SiO₂-Schicht als Si-Quelle diente, konnte eine Reduzierung der Al₂O₃- Korngröße um 50 % erreicht werden. Auf Grund der feineren Gefüge kann, wie bei allen Systemen mit in situ hergestelltem SiC, auf eine größere wachstumshemmende Wirkung der in situ hergestellten SiC Partikel geschlossen werden, was einen indirekten Hinweis für eine homogenere Verteilung der in situ hergestellten SiC- Partikel darstellt. In den Systemen, in denen partikuläres SiO₂ als Si-

Quelle eingesetzt wurde, konnten Korngrößen im Bereich um 1 μm erzielt werden. Es konnte insbesondere im System PAC der Einfluss der Mahlung und der daraus resultierenden Teilchengrößenverteilung auf die Gefügeausbildung gezeigt werden. So geht daraus ganz klar hervor, dass eine in der Volumenverteilung monomodale Teilchengrößenverteilung anzustreben ist. Der Einsatz eines hydrophilen SiO_2 - Pulvers (Systeme POF und POX) führte zu überwiegend intragranularen Kompositen. Die in einigen TEM Aufnahmen zu erkennenden Bragg- Schlieren deuten auf innere Spannungen der Matrixkörner hin, die durch intragranulare SiC- Partikel aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung im Vergleich zur Matrix verursacht werden.

5.5.4 Härte und Bruchzähigkeit

Die Vickerseindrücke, die bei der Härtemessung entstehen, können gleichzeitig zur Bestimmung der Zähigkeit herangezogen werden. Voraussetzung dafür ist aber, dass die von einem Eindruck ausgehenden Risse zum einen von den Orten höchster Spannung, nämlich den Ecken des Härteeindrucks, ausgehen und zum anderen in ihrem Verlauf nicht zerfasern. In diesen Fällen herrschen dann Spannungszustände, welche eine eindeutige Bestimmung der Risslänge und folglich auch der aus ihnen berechneten Zähigkeit nicht erlauben. Außerdem muss die Risslänge mindestens das Zehnfache der mittleren Korngröße betragen [24]. Daher wurden zunächst lichtmikroskopische Aufnahmen von den Eindrücken angefertigt, um den qualitativen Rissverlauf zu demonstrieren und die Tauglichkeit der Proben für die Bestimmung der Bruchzähigkeit mit der ICL-Methode nachzuweisen. Diese sind in Abbildung 77 zu sehen.

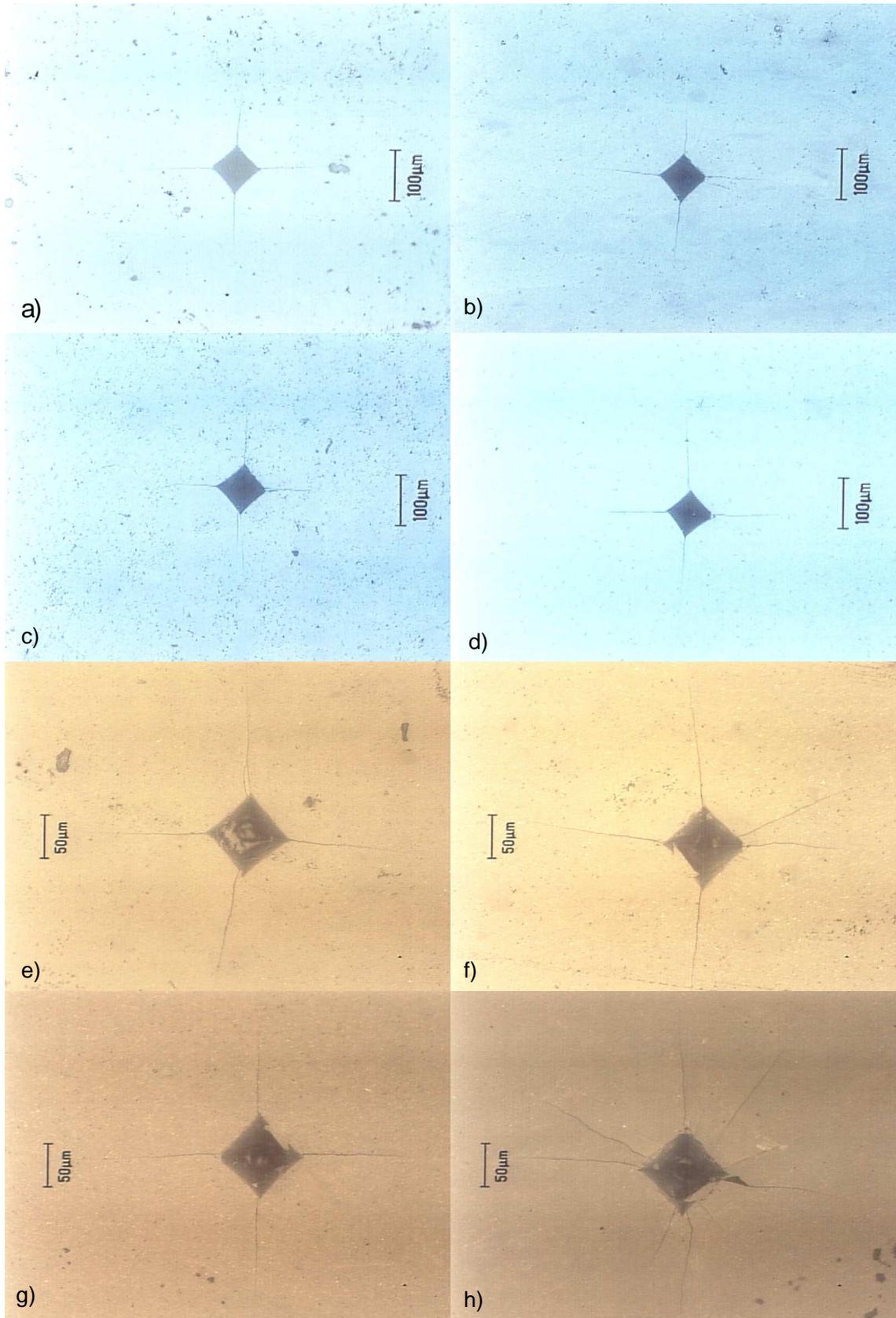


Abbildung 77: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Härteeindrücken an a) Al_2O_2 , b) AC, c) PAC mit 5 Gew.-% SiC, d) PAC mit 10 Gew.-% SiC, e) POX, f) RC, g) POG, h) Ref.1

Wie aus Abbildung 77 zu ersehen ist, genügen die in situ hergestellten Komposite den Anforderungen, die bezüglich der Zähigkeitsbestimmung mittels ICL-Methode gestellt werden müssen, ebenso wie die Al₂O₃-Probe. Die Aufnahmen der Referenzproben, die auf konventionellem Wege, d.h. durch Mischen zweier Pulver, hergestellt wurden (als Beispiel ist in Abbildung 77 nur Ref.1 zu sehen), zeigen dagegen, dass von einer Ecke mehrere Risse ausgehen, und dass die Risse an den Seiten der Vickersindrücke beginnen. Zwar wurden diese Proben auch ausgewertet, indem der jeweils längste Riss ausgemessen wurde, jedoch dürfte die wirkliche Zähigkeit niedriger als der im Folgenden angegebene Wert liegen. Die Härte der einzelnen Proben ist in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Vickershärte HV₁₀ [GPa] der getesteten Systeme bei einer Last von 98,1 N und einer Eindringdauer von 5 s.

Probenname	HV [GPa]	Probenname	HV [GPa]	Probenname	HV [GPa]
Al ₂ O ₃	20,80 ± 0,42	PAC 5	20,08 ± 0,40	POX 5	20,83 ± 0,35
Ref.1	19,15 ± 0,75	PAC 10	22,70 ± 0,46		
Ref.2	18,75 ± 1,42			PAF 5	21,41 ± 0,47
Ref. 3	19,48 ± 0,71	POF 5	20,46 ± 0,25		
		POF 10	22,35 ± 0,37	POG	20,44 ± 0,41
AC	21,09 ± 0,42			POGS	19,85 ± 0,30
RC	20,40 ± 0,50	PAG 5	21,93 ± 0,42	POT	19,48 ± 0,71

Die Bruchzähigkeit wurde zunächst für eine radiale Rissausbreitung berechnet, wonach der Riss zwischen den Spitzen der an gegenüber liegenden Ecken des Härteeindrucks beginnenden oberflächlich sichtbaren Risse verläuft (vgl. Abbildung 15 in Kap. 4.5.3). Als Vergleich dienen zunächst eine Probe aus heißgepresstem Korund sowie die auf konventionellem Wege hergestellten Referenzproben. Die Werte sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Bruchzähigkeit nach einem Ansatz von Anstis für Referenzproben und für die in situ hergestellten Komposite, die auf 5 Gew.-% SiC angesetzt wurden (Parameter beim Heißpressen: 1h/1700°C/35MPa/N₂)

System	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	System	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	System	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]
Al ₂ O ₃	2,53 ± 0,07	AC	2,74 ± 0,12	POX	2,68 ± 0,09
		RC	2,86 ± 0,18	POF	2,85 ± 0,10
Ref.1	2,63 ± 0,22	PAC	2,79 ± 0,07	POT	2,84 ± 0,13
Ref.2	2,63 ± 0,21	PAG	2,70 ± 0,15	POG	2,85 ± 0,11
Ref. 3	2,62 ± 0,06	PAF	2,51 ± 0,13	POGS	2,92 ± 0,10

Betrachtet man die Mittelwerte der Bruchzähigkeit, so kann man feststellen, dass in allen Fällen eine Steigerung im Vergleich zur reinen Korundmatrix erzielt werden konnte. Die Werte der Proben Ref.1 und Ref.2 haben jedoch so große Standardabweichungen, dass die Werte der Korundprobe vollständig in den durch die Abweichungen gegebenen Intervallen liegen. Insofern kann nicht von einer wirklichen Verbesserung gesprochen werden. Lediglich Ref. 3 zeigt eine deutlich verminderte Standardabweichung bei ansonsten gleichem Mittelwert.

Diese Verbesserung kann erst durch die in-situ hergestellten Komposite erzielt werden. Hier sind vor allem die Systeme RC (SiO_2 Coating auf Ruß), POF und POT (OX 50 und FW 200 als Ruß- bzw. SiO_2 -Quelle), POG und POGS (in situ Herstellung von SiC aus OX 50 und FW 200 und in situ Herstellung von Korund aus einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Vorstufe) mit Werten von mehr als $2,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ hervorzuheben.

Diese Einschätzung wird auch bestätigt, wenn man sich die Werte der Bruchzähigkeit betrachtet, die nach einem Ansatz von Palmqvist berechnet werden. Er nimmt eine Rissausbreitung nur unterhalb der auf der Oberfläche sichtbaren Rissflanken an, wodurch ein Riss ein wesentlich kleineres Volumen schädigt und dadurch die Zähigkeit der Probe gegenüber dem Ansatz von Anstis deutlich erhöht ist. Im Anschliff eines Härteeindrucks (siehe Abbildung 78) wird diese Tatsache dadurch sichtbar, dass die Risse, die von den Ecken eines Härteeindrucks ausgehen, den Kontakt zum Eindruck verlieren.

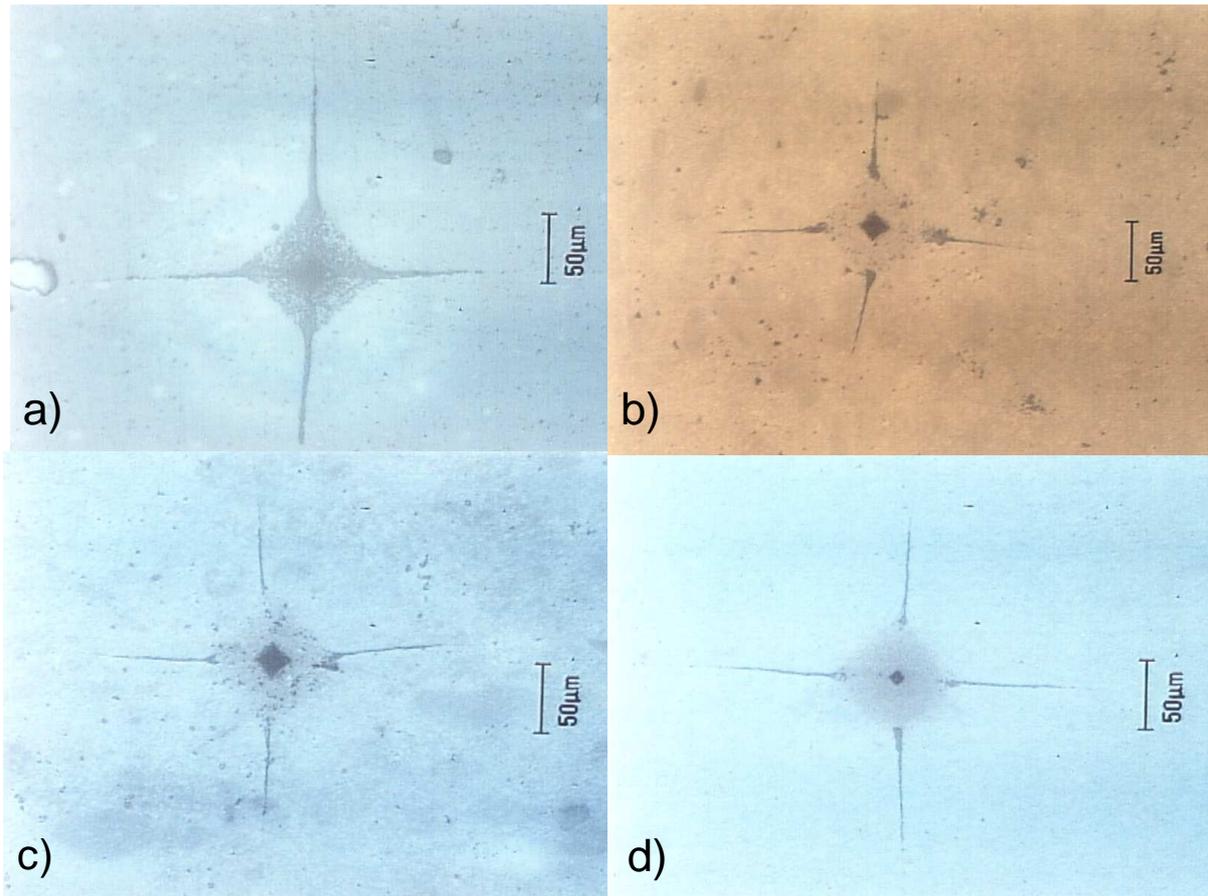


Abbildung 78: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen der Härteeindrücke von a) Al_2O_2 , b) AC, c) PAC mit 5 Gew.-% SiC, d) PAC mit 10 Gew.-% SiC,

Wie klar zu erkennen ist, tritt die Rissausbreitung nach Palmqvist nur bei den Kompositproben auf. Bei der reinen Aluminiumprobe (a) hingegen ist neben den bis zum Eindruck durchgehenden Rissen auch ein erhöhter „grain pullout“, d.h. ein Herausbrechen einzelner Matrixkörner, festzustellen. Daher wurde bei der reinen Korundprobe auf eine Bestimmung von K_{IC} für eine Ausbreitung von Palmqvist Rissen nach einem Ansatz von Niihara verzichtet. Die Anmerkungen bzgl. der Auswertbarkeit für die Proben Ref. 1 und Ref. 2 gelten hier sinngemäß. Auch hier sind die Ergebnisse der Komposite mit angestrebten 5 Gew.-% SiC in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Bruchzähigkeit nach einem Ansatz von Niihara für eine Rissausbreitung nach Palmqvist für Referenzproben und für die in-situ hergestellten Komposite mit 5 Gew.-% SiC

System	K_{IC} [MPa·m ^{0,5}]	System	K_{IC} [MPa·m ^{0,5}]	System	K_{IC} [MPa·m ^{0,5}]
Ref. 1	4,89 ± 0,17	AC	5,05 ± 0,11	POX	4,99 ± 0,08
Ref. 2	4,86 ± 0,18	RC	5,16 ± 0,14	POF	5,11 ± 0,08
Ref. 3	4,90 ± 0,05	PAC	5,04 ± 0,06	POT	5,09 ± 0,12
		PAG	5,11 ± 0,13	POG	5,15 ± 0,10
		PAF	4,87 ± 0,09	POGS	5,17 ± 0,09

Die Relation der Komposite untereinander bleibt nahezu unverändert. Eine Ausnahme bildet die PAG-Probe, eine Mischung eines Pulvers mit 10 Gew.-% SiC nach der PAC-Route (R 972 und Printex 90 als SiO₂- bzw. Rußquelle) mit α-Al₂O₃ (Ceralox APA 0,5) im Verhältnis 1:1, denn sie weist hohe Werte $\geq 5,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ auf und gehört zu den Proben mit der höchsten Zähigkeit. Auffällig ist die stark verminderte Abweichung bei Ref. 3 gegenüber Ref. 1 und Ref. 2. Diese lässt sich nur durch die Zugabe von SiC als Suspension und die damit verbundene verbesserte Dispergierung der SiC Partikel im heißgepressten Komposit erklären.

Von dieser Betrachtung ausgenommen werden zwei Pulver bzw. die aus diesen Pulvern hergestellten Komposite. Es handelt sich dabei um ein Pulver nach der PAC-Route (s.o.) mit 5 Gew.-% SiC sowie ein Pulver nach der POX-Route (OX 50 und Printex 90 als Ruß- bzw. SiO₂-Quelle) mit ebenfalls 5 Gew.-% SiC.

Im Falle des Pulvers nach der PAC-Route wurde an dem kalzinierten Pulver ein Grobanteil mit einem Trockensieb (Maschenweite 63 µm) vor der Mahlung abgetrennt und ausschließlich der Feinanteil wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, gemahlen.

Die Rohstoffe des Pulvers nach der POX-Route wurden im basischen Bereich bei pH 11 dispergiert, um eine monomodale Teilchengrößenverteilung zu erreichen.

Die Unterschiede treten, wie schon in Kap. 5.3 erläutert, sowohl in der Volumenverteilung der Teilchengröße als auch in der spezifischen Oberfläche nach BET, gemessen nach der Mahlung der Pulver, zutage. Sie sind in Tabelle 25 zusammen mit der Vickershärte und der Bruchzähigkeit nochmals aufgeführt.

Tabelle 25: Volumenverteilung, spezifische Oberfläche, Vickershärte und Bruchzähigkeit von PAC, PAC Feinanteil, POX und POX basisch.

Probe	d _{10,50,90} [µm]	BET [m ² /g]	HV ₁₀ [GPa]	K _{IC} nach Anstis [MPa·m ^{0,5}]	K _{IC} nach Niihara [MPa·m ^{0,5}]
PAC	0,797 / 2,023 / 4,379	3,65	20,08 ± 0,40	2,76 ± 0,11	5,02 ± 0,08
PAC Feinanteil	0,741 / 1,641 / 3,193	4,05	19,92 ± 0,51	3,07 ± 0,10	5,30 ± 0,08
POX	0,963 / 8,475 / 60,111	2,88	20,83 ± 0,35	2,68 ± 0,09	4,99 ± 0,08
POX basisch	0,706 / 1,462 / 2,932	3,49	20,76 ± 0,49	2,87 ± 0,16	5,18 ± 0,13

Trotz einer nahezu unveränderten Vickershärte (20,80 GPa im POX-System und 20 GPa im PAC-System) zeigen die Proben POX basisch und PAC Feinanteil eine, auch gegenüber den aus dem gleichen Systemen hergestellten Proben, deutliche Verbesserung in der Bruchzähigkeit (2,87 MPa·m^{0,5} gegenüber 2,68 MPa·m^{0,5} im POX System bei größeren Standardabweichungen sowie 3,07 MPa·m^{0,5} gegenüber 2,76 MPa·m^{0,5} im PAC System bei

gleicher Standardabweichung der berechneten Zähigkeiten). Sie gehören zu den Proben mit deutlich verbessertem K_{IC} -Wert (POX basisch) bzw. zeigen den höchsten gemessenen Wert aller Proben (PAC extra). Da die Proben bezüglich ihrer Bearbeitung identisch sind und auch im Bruchbild oder im Gefüge keine nennenswerten Unterschiede aufweisen, kann dieser Effekt nur einer Kornverfeinerung durch Abtrennen des Grobanteils (PAC extra) bzw. einer Verbesserung der Homogenität der Al_2O_3 -Ruß- SiO_2 -Suspension durch die Dispergierung im basischen Bereich (POX basisch) und einer daraus resultierenden Verfeinerung und/oder einer verbesserten Homogenität des Pulvers im Vergleich zu der Charge, deren Ausgangsstoffe im sauren Bereich dispergiert wurden, zugeschrieben werden. Wie sich später zeigen wird, macht sich die erhöhte Zähigkeit auch im Bruchbild bemerkbar, und zwar in Form einer stärkeren Facettierung der Bruchfläche.

Auf zwei Routen (PAC mit R 972 als SiO_2 -Quelle und Printex 90 als Rußquelle sowie POF mit OX 50 als SiO_2 -Quelle und FW 200 als Rußquelle) wurden Pulver mit 10 Gew.-% SiC hergestellt. Die Verdichtungstemperatur während des Heißpressens betrug 1750 °C unter ansonsten gleichen Bedingungen (1 h, 35 MPa Pressdruck unter Stickstoff-Atmosphäre).

Diese Proben zeichnen sich durch eine hohe Härte HV_{10} aus (PAC mit 22,7 GPa und POF mit 22,35 GPa). Die Zähigkeiten sind, wenn man den Ansatz von Anstis zu Grunde legt, mit $2,63\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (PAC) und $2,65\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (POF) nur knapp über derjenigen des Matrixmaterials (Korund mit $2,53\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$). Wird die Bruchzähigkeit jedoch nach dem Ansatz von Niihara für die Ausbreitung von Palmqvist-Rissen berechnet, ergeben sich Werte von $5,05\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ für die PAC-Route und $5,10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ für die POF-Route und zeigen damit annähernd gleiche Werte wie die Komposite der entsprechenden Routen, welche mit 5 Gew.-% SiC hergestellt wurden.

Es kann auch hier festgestellt werden, dass die Zähigkeit der Komposite mit in situ hergestelltem SiC den Referenzproben deutlich überlegen ist. Dies kann auf die homogenere Verteilung der Spannungszentren und damit der SiC Partikel zurückgeführt werden. Außerdem dürfte die Tatsache, dass die Korngrenzen frei von SiO_2 -haltigen Phasen sind, einen Beitrag zu deren Verstärkung leisten. Die Tendenz, dass unter den in situ hergestellten Systemen die partikulären Systeme eine bevorzugte Stellung einnehmen, bestätigt sich auch hier. Die Proben, bei denen eine Al_2O_3 Vorstufe eingesetzt wurde, weisen sowohl nach dem Ansatz von Anstis als auch nach dem Ansatz von Niihara die höchsten Zähigkeiten auf, haben aber auch mit etwa $2,5\text{ }\mu\text{m}$ eine recht hohe mittlere Korngröße. Daher kann zwischen der Matrixkorngröße und der Zähigkeit kein Zusammenhang festgestellt werden.

Wie sind diese Werte nun im Vergleich zum Stand der Technik zu bewerten? In diesem Zusammenhang sei nochmals daran erinnert dass eine vergleichende Bewertung nur zwischen solchen Werten erfolgen sollte, die auf genau die gleiche Art und Weise ermittelt worden sind, sprich Methode und die entsprechenden Parameter müssen übereinstimmen.

Einen guten Überblick über den Einfluss der Prüfkraft bei der ICL Methode zur Zähigkeitsbestimmung liefern Anya und Roberts {132}. Neben der Prüfkraft haben sie den Geometriefaktor im Ansatz von Anstis variiert und berechnen die Zähigkeit zusätzlich mit einem Ansatz für die Ausbreitung von Palmqvist- Rissen, welcher auf Niihara zurückgeht.

Bei einer Prüfkraft von 98,1 N geben die Autoren für $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.-% SiC}$ eine Zähigkeit von $2,16 \pm 0,10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ an. Diese liegt somit deutlich unterhalb der Werte, welche an den eigenen Proben gemessen wurden ($K_{IC} \geq 2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$). Auch der Wert, der unter der Annahme der Ausbreitung von Palmqvist Rissen nach einem Ansatz von Niihara berechnet wurde, liegt mit $4,62 \pm 0,13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ deutlich unterhalb der eigenen Werte ($K_{IC} \geq 4,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$). Mit Ausnahme der Proben Ref. 1 und Ref. 2 liegen die an den eigenen Proben gemessenen Vickershärten ebenfalls deutlich höher als der von Anya und Roberts angegebene Wert von 18,49 GPa, meist sogar über 20 GPa. Auch die Zähigkeiten der Proben mit 10 Gew.-% SiC liegen in dem Bereich, der von Anya und Roberts in {132} angegeben wird. Jedoch ist deren Tendenz, mit steigendem SiC- Gehalt auch eine steigende Zähigkeit zu erhalten, anhand der eigenen Werte nicht nachzuvollziehen. Ein Maximum der Zähigkeit, wie es von Levin et al. {17} in einem Bereich von ca. 3,5 – 5 Gew.-% SiC propagiert wird, passt besser zu den eigenen Messwerten.

Sternitzke et al. {26, 27} berechnen die Zähigkeit ihrer Proben ebenfalls nach der ICL Methode, allerdings mit einer Last von 5 kg, was einer Eindringkraft von 49,1 N entspricht. Dabei werden Werte zwischen $2,76 \pm 0,31 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (Al_2O_3 mit 5 Vol.-% SiC einer durchschnittlichen Partikelgröße von 55 nm) und $3,47 \pm 0,61 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (Al_2O_3 mit 5 Vol.-% SiC einer durchschnittlichen Partikelgröße von 115 nm). Die Zähigkeit der Referenzprobe aus reinem Al_2O_3 wird mit $3,25 \pm 0,27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ angegeben. Dabei wird nur im Falle des SiC mit einer durchschnittlichen Größe von 115 nm eine Steigerung der Zähigkeit im Vergleich zur Matrix beobachtet. Die eigenen Proben zeigen dagegen ohne Ausnahme eine Verbesserung im Vergleich zur Matrix. Mit Ausnahme der Probe, bei der ein Polycarbosilan als SiC-Quelle eingesetzt wurde, ist eine Standardabweichung zwischen 11% und 18% vom Mittelwert zu beobachten ($\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ Vol.-% SiC}_{\text{Polycarbosilan}}$: 7%).

Die Werte der eigenen Proben liegen zwar vom Betrag her niedriger, sind aber mit einer Eindringkraft von 98,1 N bestimmt worden. Laut Anya und Roberts {132} ist die Zähigkeit bei 5 Vol.-% SiC und einer Kraft von 98,1 N niedriger als bei einer Kraft von 49,1 N, womit die eigenen Proben diese Tendenz bestätigen. Jedoch zeigen die eigenen Proben eine deutlich

geringere Standardabweichung. Dabei sind die Proben Ref. 1 und Ref. 2 mit einer Abweichung von ca. 8,5% noch die schlechtesten, die Abweichungen der anderen Proben, bei denen das SiC in situ erzeugt wurde, liegt bei maximal 6,3% (PAG, eine 1:1-Mischung von $\text{Al}_2\text{O}_3/10$ Gew.-% SiC nach PAC-Route mit Al_2O_3). Die Systeme, bei denen alle Rohstoffe in partikulärer Form eingesetzt wurden (PAC, POX, POF, PAF und POG) zeigen eine Abweichung von weniger als 5%.

Niihara {13} gibt die Zähigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ Vol.-% SiC mit einem Wert von $4,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ an, allerdings fehlen genauere Angaben wie die verwendete Last oder das der Auswertung zugrunde gelegte Rissausbreitungssystem. Falls die Werte für eine radiale Rissausbreitung berechnet wurden, sind sowohl die eigenen Werte als auch die von Anya und Roberts {132} sowie Sternitzke et al. {27} deutlich schlechter. Da aber sowohl der von Anya und Roberts {132} als auch der in dieser Arbeit benutzte Ansatz zur Berechnung der Zähigkeit beim Auftreten von Palmqvist Rissen auf Niihara zurückzuführen ist, und wenn man berücksichtigt, dass der Ansatz von Niihara et al. {133, 134} im Jahr 1982 bereits veröffentlicht wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Zähigkeitswerte von Niihara nach eben diesem Ansatz berechnet wurden. Wenn das der Fall ist, ist die Zähigkeit der eigenen Komposite ($K_{IC} \geq 4,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$) sogar besser.

Die Werte von Zhao et al. {16}, Sciti et al. {135}, Wang et al. {34}, Davidge et al. {46} und Perez-Rigueiro et al. {68} sind nicht mit den eigenen Werten vergleichbar, da sie nach einem anderen Verfahren gemessen wurden (Indentation Fracture Method bzw. SENB-Methode), bei der ein mit einem Härteeindruck versehenes Stäbchen gebrochen wird um daraus die Zähigkeit zu berechnen.

Zhao et al. {16} schlagen in ihrer Arbeit Druckspannungen infolge der maschinellen Bearbeitung als Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung vor und belegen dies mit einem Vergleich zwischen polierten sowie polierten und geglähten Proben, welche eine um 10 % geringere Zähigkeit aufweisen.

Um diesen Mechanismus an eigenen Proben zu überprüfen, wurden an verschiedenen eigenen Proben vergleichende Messungen an polierten sowie polierten und geglähten Stücken (2 h/1300 °C/Ar) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Tabelle 26: Vergleich der Zähigkeiten von Ref. 1, Ref. 2, RC, PAC (10 Gew.-% SiC) und POF (5 Gew.-% SiC) an polierten sowie an polierten und geglühten Proben (p: poliert; p,g: poliert und geglüht (2 h/1300 °C/Ar))

System/Probe	K_{IC} nach Anstis [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$]		K_{IC} nach Niihara [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$]	
	poliert	poliert und geglüht	poliert	poliert und geglüht
Ref. 1	2,63 ± 0,22	2,64 ± 0,10	4,89 ± 0,17	4,92 ± 0,06
Ref. 2	2,63 ± 0,21	2,63 ± 0,11	4,86 ± 0,18	4,88 ± 0,10
RC	2,86 ± 0,18	2,79 ± 0,01	5,16 ± 0,14	5,14 ± 0,09
POF	2,81 ± 0,15	2,71 ± 0,08	5,12 ± 0,13	5,08 ± 0,07
PAC	2,63 ± 0,15	2,52 ± 0,10	5,05 ± 0,13	4,97 ± 0,09

Wie aus Tabelle 26 zu ersehen ist, besitzt die Glühbehandlung keinen Einfluss auf die Zähigkeit, sofern sie nach der ICL-Methode bestimmt wird. Der Betrag der Zähigkeit nach der Glühbehandlung ist zwar leicht vermindert (RC, POF und PAC) bzw. leicht erhöht (Ref. 1 und Ref. 2), liegt jedoch mit Ausnahme der Probe aus dem PAC- System vollständig in dem durch die Standardabweichung der Messwerte der ungeglühten Proben vorgegebenen Intervall. Von dieser Ausnahme (PAC-Probe) kann jedoch nicht auf einen allgemein gültigen Mechanismus geschlossen werden, da in der Tabelle vier Gegenbeispiele mitgeliefert werden. Insofern kann das Einbringen von Spannungen durch die mechanische Bearbeitung der Proben aus den vorliegenden Daten nicht als Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung bestätigt werden, was auch durch eine neuere Literaturstelle {136} gestützt wird.

Ein Vergleich zur unbehandelten Probe kann hier nicht gezogen werden, da die ICL Methode auf Grund der optischen Auswertung der Eindrücke und der Risslängen eine polierte Oberfläche voraussetzt. Der wichtigste Effekt der Glühbehandlung besteht in einer deutlichen Reduzierung der Standardabweichungen gegenüber den nur polierten Proben.

Es bleibt also festzuhalten, dass durch die in situ hergestellten Komposite zum einen eine Steigerung der Zähigkeit im Vergleich zur Matrix erzielt werden konnte, und zwar bei kleineren Abweichungen als sie in der Literatur bekannt sind. Zum anderen konnten auch die auf vergleichbare Weise ermittelten Zähigkeitswerte klar übertroffen werden konnte.

5.5.5 Bruchfestigkeit und Bruchverhalten

Eine der wichtigsten Kenngrößen bei der Beurteilung keramischer Materialien ist die Biegefestigkeit. Wie bereits in Kap. 2.4.1 dargelegt wurde, besitzt die Art des Prüfverfahrens (3-Punkt-Biegung oder 4-Punkt-Biegung) einen großen Einfluss auf den ermittelten Wert. Zusätzlich spielt die Präparation der Proben eine wesentliche Rolle {38, 45}. Jedoch scheint es nicht so sehr auf die Größe der inkorporierten Partikel anzukommen, sondern vielmehr auf deren Verteilung, wie Sternitzke et al. belegen konnten {49}.

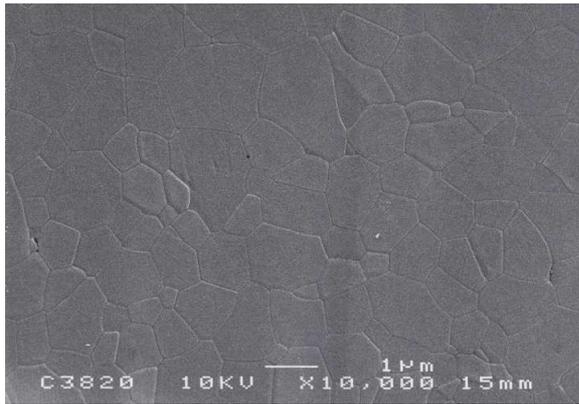
Die zunächst gewählte Präparationsmethode (Polieren der Zugseite sowie das Abrunden der Kanten bei einem Querschnitt von annähernd 3-4 mm²) soll einen Vergleich mit den Daten von Assmann {65} ermöglichen, um dessen experimentell gefundene Abhängigkeit der Festigkeit von der Matrixkorngröße zu bestätigen. Andere Präparationsmethoden wie ein veränderter Querschnitt, eine Glühbehandlung (2 h/1300 °C/Ar) zum Abbau von inneren Spannungen oder ein zusätzliches Polieren der Seitenflächen werden an der entsprechenden Stelle explizit erwähnt.

In der Betrachtung der Festigkeiten kommen zuerst die Referenzsysteme, d.h. reiner Korund und auf konventionellem Weg hergestellte Al₂O₃/SiC Komposite. Danach werden die Systeme vorgestellt, bei denen eine SiO₂-Schicht als Si-Quelle zum Einsatz kam (AC und RC), gefolgt von den Systemen mit partikulärem SiO₂ (PAC, PAF, POX und POF). Den Abschluss bilden POG und POGS, bei denen zusätzlich der Matrixwerkstoff Al₂O₃ in situ erzeugt wurde.

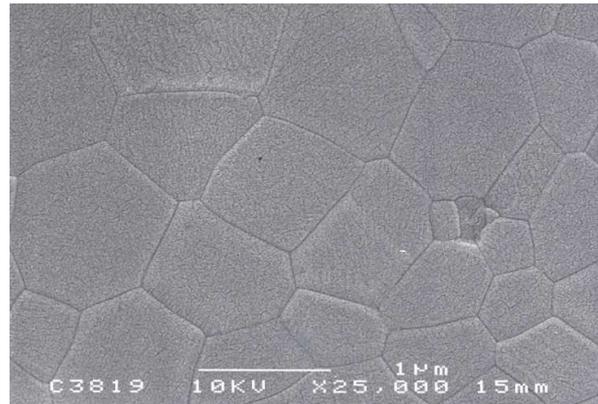
5.5.5.1 Referenzsysteme

5.5.5.1.1 Heißgepresstes Al₂O₃

Um einen ersten Bezugspunkt zu gewinnen, wurde ein α-Al₂O₃ Pulver (Ceralox APA 0,5) bei einer Temperatur von 1400 °C unter einem Druck von 25 MPa für 0,5 h unter fließendem Stickstoff heissgepresst. Für die Biegefestigkeit konnte im 4-Punkt Biegeversuch ein Wert von 377 MPa bestimmt werden. Um eine Vergleichbarkeit der Festigkeiten zu gewährleisten, sollte die Korundprobe in etwa die gleiche Korngröße besitzen wie die heißgepressten Komposite. Daher wurde zunächst das Gefüge der Korundprobe anhand einer polierten und thermisch geätzten (20 min/1300 °C/Ar) Fläche unter Zuhilfenahme eines Raster-Elektronenmikroskops untersucht. Die REM Aufnahmen des Gefüges sind in Abbildung 79 zu sehen.



a

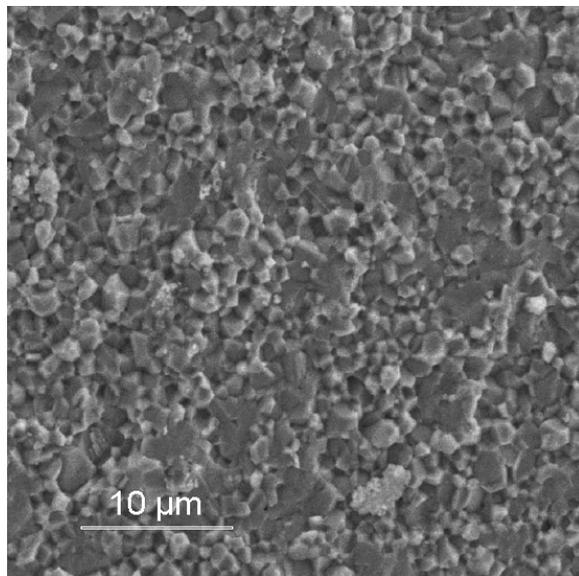


b

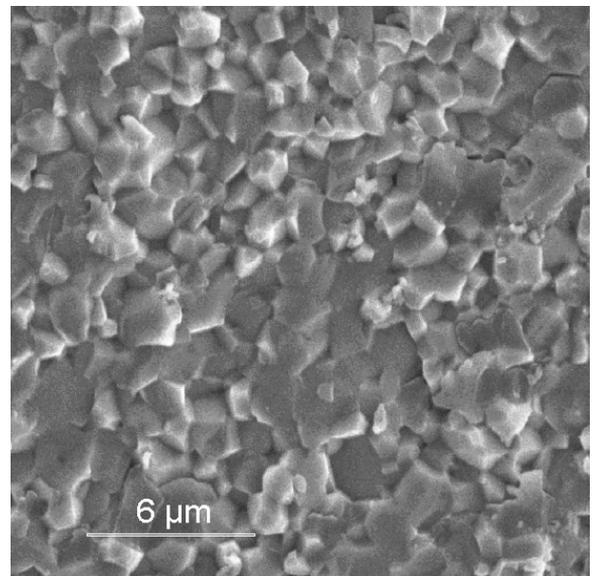
Abbildung 79: REM Aufnahme einer polierten sowie thermisch geätzten Al_2O_3 -Probe

Es konnte ein homogenes, dichtes Korundgefüge mit einer mittleren Korngröße von $0,9 \mu\text{m}$ realisiert werden. Da die meisten Kompositproben eine Korngröße im Bereich um $1 \mu\text{m}$ besitzen, kann eine Beeinflussung der Festigkeit auf Grund stark unterschiedlicher Korngröße ausgeschlossen werden.

Der Biegeversuch wurde an Stäbchen mit einem Querschnitt von $3\text{-}4 \text{ mm}^2$ durchgeführt, an denen die Zugseite bis auf $3 \mu\text{m}$ poliert war (sog. normaler Bearbeitungszustand) und die Kanten manuell abgerundet wurden. Die Bruchfläche einer solchen Probe ist in Abbildung 80 dargestellt.



a



b

Abbildung 80: REM Aufnahmen der Bruchfläche der heißgepressten Al_2O_3 Probe

In der Abbildung kann der für reines Aluminiumoxid typische interkristalline Bruchmodus beobachtet werden. Eine Rissablenkung von den Korngrenzen in die Matrixkörner hinein findet nicht statt. Deshalb wurde auf eine gesonderte Untersuchung des Rissverlaufes an einer heißgeätzten und mit einem Vickerseindruck versehenen polierten Fläche verzichtet.

5.5.5.1.2 Referenzsysteme mit partikulärem SiC

Anhand der Referenzsysteme wurde überprüft, welchen Effekt man durch auf konventionelle Weise (Mischen zweier Ausgangspulver, Ceralox APA 0,5 sowie C 45 als kommerziell erhältliche Al_2O_3 bzw. SiC- Qualitäten) hergestellte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite erreichen kann. Wie bereits gezeigt werden konnte, besitzen die so hergestellten Proben, die unter den in Kap. 5.4 ermittelten Parametern verdichtet wurden, im Vergleich zu den in situ hergestelltem Kompositen deutlich größere Matrixkörner. Obwohl die Proben eine hohe Enddichte von mehr als 99 % d.Th. aufweisen, ist auf Grund der Größe der Matrixkörner keine allzu hohe Festigkeit zu erwarten.

Die im normalen Bearbeitungszustand durchgeführten Biegeversuche bestätigen diese Einschätzung. Ref. 1 weist mit 306 MPa \pm 21 die geringste Festigkeit auf, gefolgt von Ref. 2 mit 319 MPa \pm 48 und Ref. 3 mit 346 MPa \pm 18. Eine Politur der Seitenflächen der Biegestäbchen brachte keine Verbesserung der Festigkeit (Ref. 1: 319 MPa \pm 43; Ref. 2: 335 MPa \pm 29; Ref. 3: 326 MPa \pm 23). Lediglich eine Glühbehandlung an Stäbchen mit polierter Seitenfläche konnte eine deutliche Steigerung der Festigkeit bewirken. Diese Behandlung wurde an der Probe Ref. 3 durchgeführt, wo die so gemessene Festigkeit 409 MPa \pm 20 betrug. Somit konnten in diesem Referenzsystem Werte erzielt werden, die denen von Assmann {65} entsprechen, der für $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ Vol.-% SiC eine Festigkeit von 415 MPa \pm 25 angibt. Die Bruchflächen der Komposite sind in Abbildung 81 dargestellt.

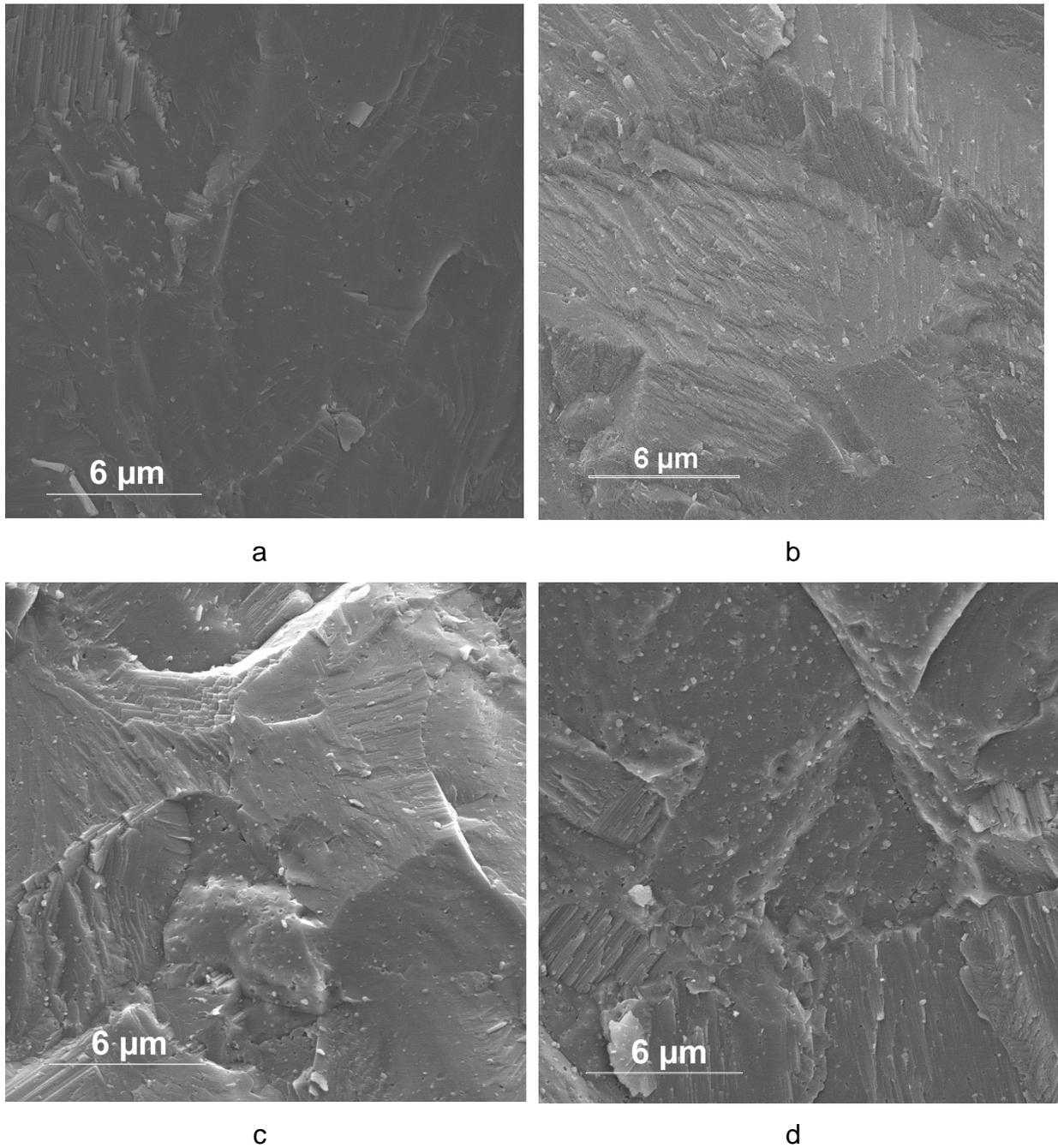


Abbildung 81: REM- Aufnahmen der Bruchflächen von Ref. 1 (a), Ref. 2 (b) und Ref. 3 (c + d).

Deutlich sind in den Aufnahmen homogen verteilte SiC- Partikel und die stark facettierte Struktur der Matrixkörner zu erkennen. Jedoch ist ebenfalls ersichtlich, dass die Matrixkörner bedeutend größer sind als die der in situ hergestellten Composite. Die Beurteilung des Bruches bzw. des Rissverlaufes kann durch REM Aufnahmen an polierten und heißgeätzten Proben bestätigt werden (Abbildung 82), die zusätzlich mit einem Härteeindruck unter einer Last von 98,1 N versehen wurden (entspricht den Bedingungen zur Bestimmung der Härte bzw. der Zähigkeit).

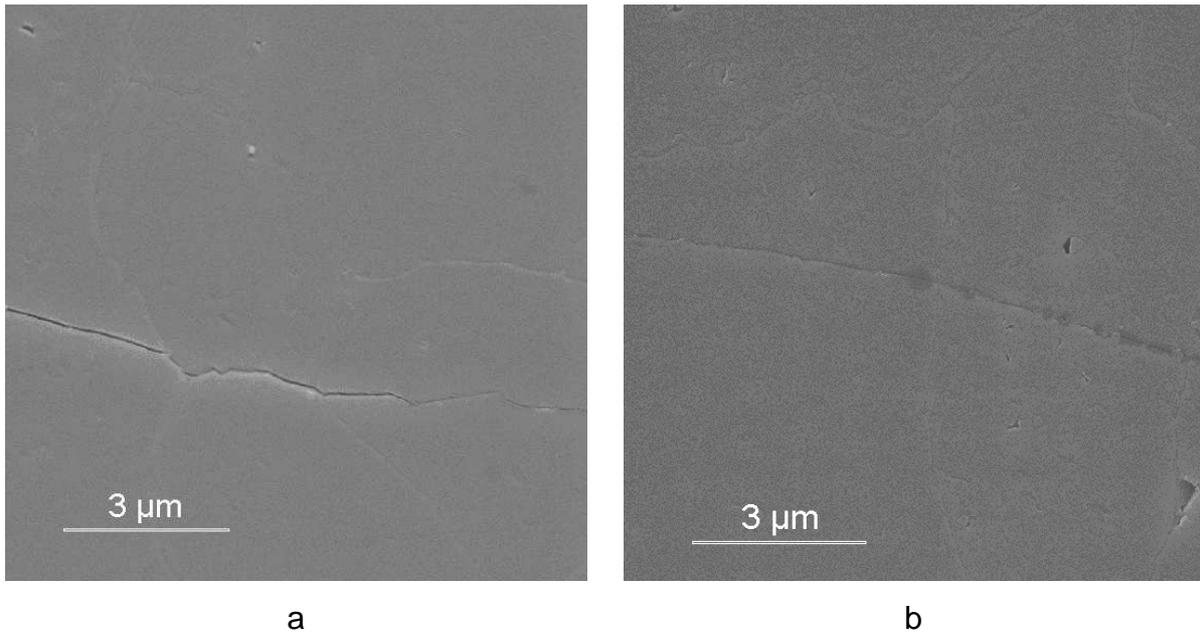


Abbildung 82: Rissverlauf der Proben Ref. 2 (a) und Ref. 3 (b). Der Rissfortschritt verläuft in beiden Fällen von links nach rechts

Die Risse verlaufen überwiegend innerhalb der Matrixkörner, ohne dort jedoch allzu sehr von intragranularen Partikeln oder deren Spannungsfeldern abgelenkt zu werden. Damit lässt sich auch die geringe Zähigkeit dieser Proben erklären, die kaum eine Verbesserung gegenüber der reinen Korundmatrix aufweisen. Gemäß der Griffith-Beziehung (Gl. (1)) und der Korngröße der Referenzproben erklärt sich auch deren Festigkeit. Auf Grund der homogenen Verteilung der SiC- Partikel in der Matrix, der Dichte von mehr als 99 % d. Th. und der Größe der Matrixkörner von mehr als 4 µm kann als Versagensursache ein reiner Korngrößeneffekt der Matrixkörner angenommen werden.

5.5.5.2 Systeme mit einer SiO₂-Schicht (AC und RC)

Im System AC wurden grundlegende Untersuchungen zu den Reaktions-Bedingungen durchgeführt (siehe Kap. 5.2.2.1). Dabei wurden zwei Pulver bei unterschiedlichen Temperaturen (1550 °C und 1600 °C) für 30 min unter Argon kalziniert und unter ansonsten gleichen Bedingungen durch Heißpressen verdichtet. Die danach ermittelten mechanischen Kennwerte (siehe Tabelle 27) sprechen eindeutig für eine Reaktionstemperatur von 1600 °C.

Tabelle 27: mechanische Kennwerte zweier Proben aus dem AC-System (AC-k5: Reaktionstemperatur 1600 °C, AC-k6 1550 °C), bei an sonst gleicher Ver- und Bearbeitung

Probe	Parameter beim Heißpressen unter N ₂	Dichte [g/cm ³]	HV ₁₀ [GPa]	K _{IC} nach Anstis [MPa·m ^{0,5}]	σ _{B(4-PB)} [MPa]
AC-K5	0,5 h/1700 °C/25 MPa	3,87	20,62	2,54	320
AC-K6	0,5 h/1700 °C/25 MPa	3,89	17,92	2,59	260

Bei einer geringfügig geringeren Dichte zeigt die Probe AC-K5 eine deutlich bessere Vickershärte und eine um 23 % höhere Biegefestigkeit. Die Ursache dürfte in einer SiO₂-haltigen Phase zu finden sein, welche auf Grund der nicht vollständig abgelaufenen Bildungsreaktion nach Gleichung (8) vorhanden ist. Deshalb wurde bei der Reaktionskalzinierung eine auf Grund der um 50 °C höheren Reaktionstemperatur vermehrte Aggregation der Matrixkörner in Kauf genommen.

Die weiteren Versuche im System AC wurden mit Pulvern durchgeführt, die auf Grund einer Mahlung eine deutlich bessere Korngrößenverteilung aufweisen (siehe Kap. 5.3.3.1). An einer Probe, welche unter den gleichen Parametern (0,5 h/1700 °C/25 MPa/N₂) verdichtet wurde, konnte eine Biegefestigkeit von 470 MPa ± 48 gemessen werden. Die Politur der Seitenflächen, welche im Allgemeinen eine Steigerung der Festigkeit bewirken kann, brachte jedoch keine zusätzliche Steigerung der Festigkeit. Die Gründe sind entweder innere Defekte oder Spannungen, welche durch die Behandlung der Oberfläche nicht beeinflusst werden können.

Eine zusätzliche Änderung der Verdichtungsparameter (1 h/1700 °C/35 MPa/N₂) resultierte in einer leicht verbesserten Biegefestigkeit von 500 MPa ± 38. Die Standardabweichung vom Mittelwert der Festigkeit konnte dadurch also vermindert werden, was eine verbesserte Zuverlässigkeit andeutet. Eine Glühbehandlung (2h/1300 °C/Ar) brachte eine Verbesserung der Biegefestigkeit von 500 MPa auf 552 MPa ± 48. Ebenso wie bei den Referenzsystemen brachte eine Politur der Seitenflächen keine Steigerung der Bruchfestigkeit. Auch hier gilt die Aussage, dass das Versagen der Stäbchen auf innere Defekte bzw. Spannungen zurück zu führen sind, die durch eine Politur nicht beeinflusst werden.

Im System RC mit angestrebten 5 Gew.-% SiC konnte unter den optimierten Bedingungen hinsichtlich des Mahlens der reaktionskalzinierten Pulver und der Bedingungen beim Heißpressen keine zufrieden stellende Festigkeit gemessen werden. Sie betrug 326 MPa ± 23 und konnte durch eine Politur der Seitenflächen nicht gesteigert werden (320 MPa ± 42). Dies beweist zumindest, dass keine bearbeitungsbedingten Fehler auf den Seiten für das Versagen der Probe verantwortlich sind, da diese nach der Politur der Seitenflächen keinen Einfluss mehr auf die Festigkeit nehmen.

Ein Einfluss der Teilchengrößenverteilung auf die Biegefestigkeit auf Grund einer bi- oder multimodalen Verteilung kann ausgeschlossen werden, wie Abbildung 83 belegt.

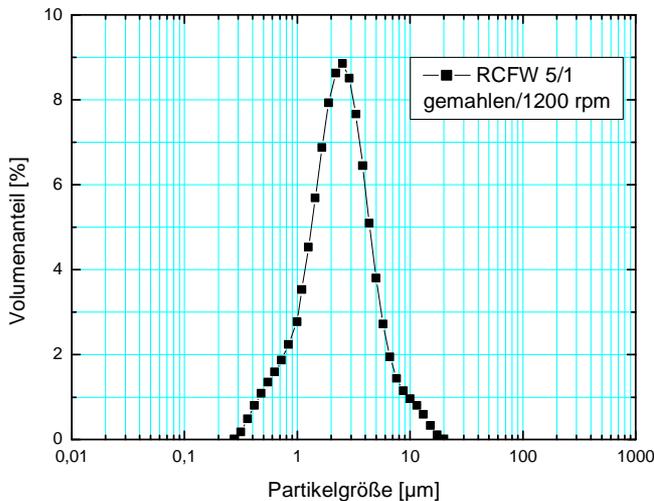


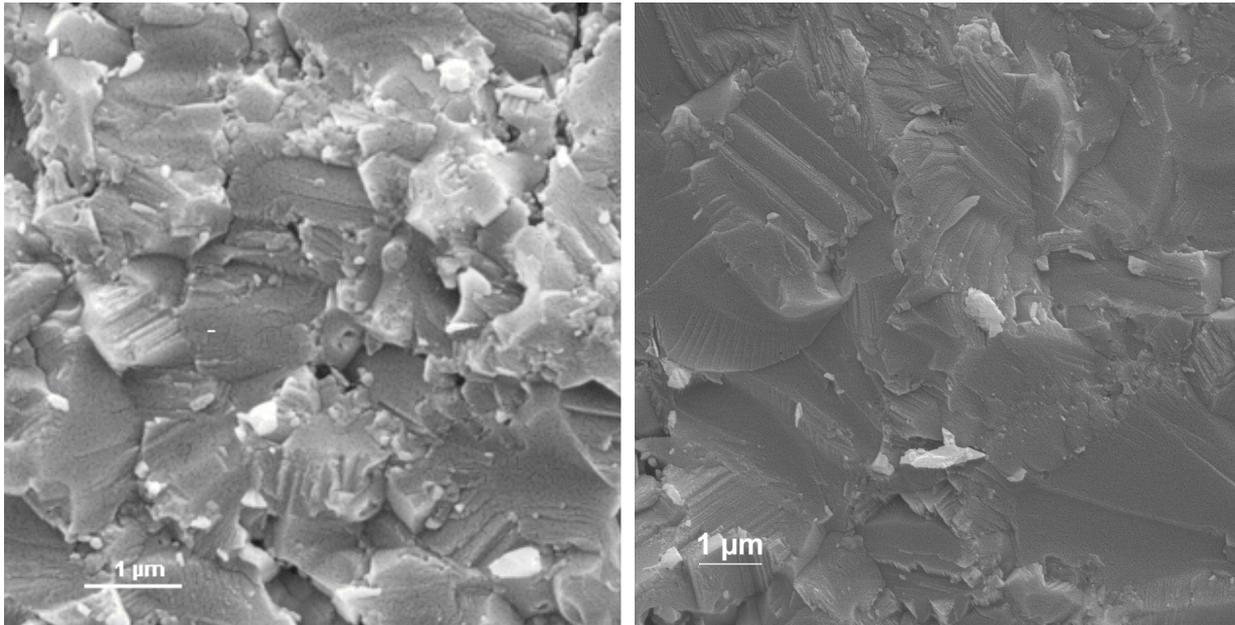
Abbildung 83: Teilchengrößenverteilung (Volumen) des RC- Pulvers

Eine monomodale Teilchengrößenverteilung, wie sie in Abbildung 83 zu sehen ist, kann nicht eine derartig niedrige Festigkeit begründen. Sie ist vielmehr eine notwendige Voraussetzung zum Erreichen zufrieden stellender Festigkeitswerte, wie insbesondere Abbildung 42 und Tabelle 12 (Kap. 5.2.2.2) belegen.

Somit kommt als Ursache nur der SiC- Gehalt in Betracht. In beiden Messverfahren (röntgenographisch und mittels AES) wurden in dieser Probe die geringsten Gehalte an SiC detektiert (max. 2,33 Gew.-% (röntgenographisch bestimmt) bzw. 3,7 Gew.-% mit AES). So ist der SiC- Gehalt möglicherweise nicht hoch genug, um eine ausreichende Verstärkungswirkung zu erzielen.

Auf Grund des geringen SiC- Gehaltes kommt natürlich auch dessen wachstumshemmende Wirkung auf die Matrixkörner nicht wie gewohnt zum Tragen. Auf diese Weise lässt sich auch die im Vergleich zu anderen Kompositproben hohe Matrixkorngröße von 2 µm erklären, die einen weiteren Beitrag zur geringen Festigkeit leistet.

Anhand der Bruchflächen kann eine Aussage über den Bruchmodus gemacht werden. In Abbildung 84 finden sich REM- Aufnahmen von verschiedenen Proben aus dem AC- und RC- System.



a

b

Abbildung 84: REM Aufnahme einer Probe aus dem AC- System (a) und dem RC- System (b)

Trotz der unterschiedlichen Maßstäbe ist klar zu erkennen, dass im linken Bild (AC-System) bei kleineren Körnern eine stärkere Facettierung der Bruchfläche vorliegt. Dies kann als ein Hinweis auf eine vermehrte Rissumlenkung innerhalb der Al_2O_3 - Körner gedeutet werden. Die Ursache dürfte in einer homogenen Verteilung feiner SiC - Partikel innerhalb der Al_2O_3 - Körner und damit an einer besseren Verteilung von Spannungszentren liegen. Im rechten Bild hingegen (RC- System) sind vermehrt glatte Flächen zu beobachten, was auf eine im Vergleich zum AC- System verminderte Korngrenzenfestigkeit oder auf eine verminderte Anzahl intragranularer SiC - Partikel hindeutet. Außerdem sind auch die unterschiedlichen Korngrößen zu erkennen. Eine Betrachtung des Rissverlaufes in den entsprechenden Systemen, wie er in Abbildung 85 dargestellt ist, kann weiteren Aufschluss geben.

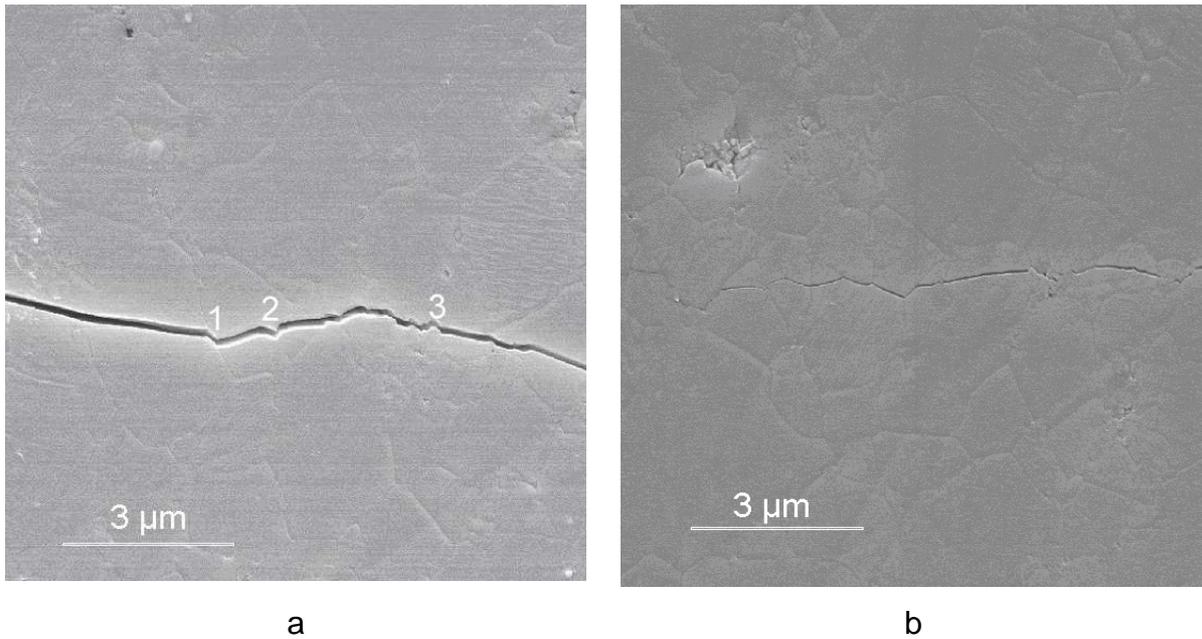


Abbildung 85: Rissverlauf im AC- System (a) und im RC- System (b)

In Abbildung 85a (AC) ist deutlich zu erkennen, dass der Riss sowohl an den Korngrenzen (1) als auch im Inneren der Körner (2 und 3) eine Ablenkung erfährt. Zwar sind solche Stellen auch in Abbildung 85b (RC) zu sehen, der Riss verläuft jedoch insgesamt gleichmäßiger und vermehrt an den Korngrenzen als in Abbildung 85a (AC).

Die im AC- System erzielten Festigkeiten bringen zwar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur Matrix, aber der experimentelle Aufwand im Vergleich zu den partikulären Systemen ist durch das Beschichten der Partikel und das anschließende Waschen der beschichteten Partikel zur Entfernung der Na^+ - Ionen bedeutend größer. Ob sich dieser Mehraufwand bezahlt macht, wird der nächste Abschnitt zeigen. Das RC- System hingegen bringt dagegen was die Festigkeit betrifft, keine Verbesserung im Vergleich zur Matrix.

5.5.5.3 Systeme mit hydrophobem SiO₂

5.5.5.3.1 Das System PAC

Im System PAC (R 972 als SiO₂- Quelle und Printex 90 als Rußquelle) wurden grundlegende Untersuchungen zum Mahlprozess und zu den Parametern beim Heißpressen durchgeführt (siehe Kap. 5.4), auf Grund derer Zeit, Temperatur und Pressdruck festgelegt wurden. Diese wurden durch die im System AC durchgeführten Versuche bestätigt. Für einen SiC- Gehalt von 5 Gew.-% beträgt die Verdichtungstemperatur 1700 °C bei einer Haltezeit von 1 h und einem Pressdruck von 35 MPa. Da im System PAC auch Kompositpulver mit einem SiC-Gehalt von 10 Gew.-% hergestellt wurden, wurde zur Erzielung einer vergleichbaren relativen Enddichte die Temperatur um 50 °C erhöht.

Zur Ermittlung der Mahlbedingungen wurden jeweils 50 g Pulver in 100 ml 2-Propanol und 250 ml Mahlkugeln in einer Attritormühle 30 min bei unterschiedlichen Drehzahlen gemahlen. Die Ergebnisse sind in Kap. 5.2.2.2 bereits dargestellt. Die maximal erzielte Biegefestigkeit betrug 474 MPa ± 55 (Probe PAC-HP-16) für ein bei 1200 min⁻¹ gemahlenes Pulver. Die Festigkeit konnte durch eine Politur der Seitenflächen auf 701 MPa ± 97 gesteigert werden. Hier kann festgestellt werden, dass die bruchauslösenden Defekte im normalen Bearbeitungszustand auf einer der Seitenflächen gewesen sein müssen und durch die zusätzliche Politur entfernt werden konnten.

Das Pulver, aus dem die Probe PAC-HP-16 hergestellt wurde, besitzt eine spezifische Oberfläche von 3,29 m²/g. Bei einem Pulver, das aus einer zweiten Charge hergestellt wurde, konnte eine spezifische Oberfläche von 3,65 m²/g gemessen werden. Bei einer vergleichbaren Zähigkeit von 2,76 MPa·m^{0,5} ± 0,11 besaß das bei identischen Bedingungen heißgepresste Komposit (PAC-HP-18) eine Bruchfestigkeit von 497 MPa ± 70. Auch hier kann ein Einfluss der spezifischen Oberfläche bzw. der Teilchengrößenverteilung auf die Festigkeit festgestellt werden. Eine zusätzliche Politur der Seitenflächen brachte eine Steigerung auf 509 MPa ± 38 (PAC-HP-18). Der größte Effekt liegt hier in der deutlichen Reduzierung der Standardabweichung vom Mittelwert. Das heißt, dass die Fehler auf den Seitenflächen bei dieser Probe zu einer größeren Abweichung führen, nicht aber zu einer deutlich niedrigeren Festigkeit. Auch in diesen Fall kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei dieser Probe in der Hauptsache innere Defekte bzw. Spannungen die Festigkeit bestimmen.

Um den Einfluss der Teilchengrößenverteilung weiter zu überprüfen, wurde bei dem Pulver PAC 5/1 im reaktionskalzinierten Zustand durch Trockensieben der Feinanteil abgetrennt und unter den o.g. Bedingungen vermahlen. Die Teilchengrößenverteilung des gemahlene Feinanteils im Vergleich zum „normalen“ gemahlene Pulver ist in Abbildung 86 zu sehen.

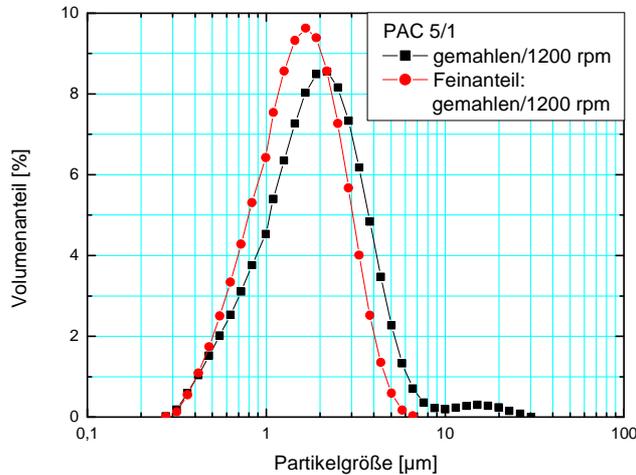


Abbildung 86: Teilchengrößenverteilung des gemahlene Feinanteils des Pulvers PAC 5/1 und des normalen Pulvers

Deutlich ist zu sehen, dass der gemahlene Feinanteil eine engere Verteilung besitzt. Der d_{50} -Wert der Volumenverteilung sinkt von $2,02 \mu\text{m}$ auf $1,64 \mu\text{m}$ und die spezifische Oberfläche steigt auf $4,05 \text{ m}^2/\text{g}$. Aus diesem gemahlene Feinanteil wurde durch Heißpressen ($1 \text{ h}/1700 \text{ }^\circ\text{C}/35 \text{ MPa}/\text{N}_2$) eine Probe hergestellt (PAC-HP-22). Bezüglich der Zähigkeit konnte diese Probe die Erwartungen auch erfüllen (siehe Tabellen 23 und 24 in Kap. 5.5.4). Die außerordentliche hohe Zähigkeit ($3,07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ nach Anstis bzw. $5,30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ nach Niihara) sollte gemäß dem Rissinstabilitätskriterium von Griffith (Gl. 1) in einer entsprechend hohen Festigkeit resultieren. Diese wurde zu $310 \text{ MPa} \pm 41$ bestimmt, was nur den Schluss zulässt, dass eine die Festigkeit verringernde Vergrößerung der kritischen Fehlergröße (a_c) stattgefunden haben muss. Um die Ursache der Vergrößerung von a_c zu finden, wurden REM- Aufnahmen der Bruchflächen der beiden Proben angefertigt, welche in Abbildung 87 dargestellt sind.

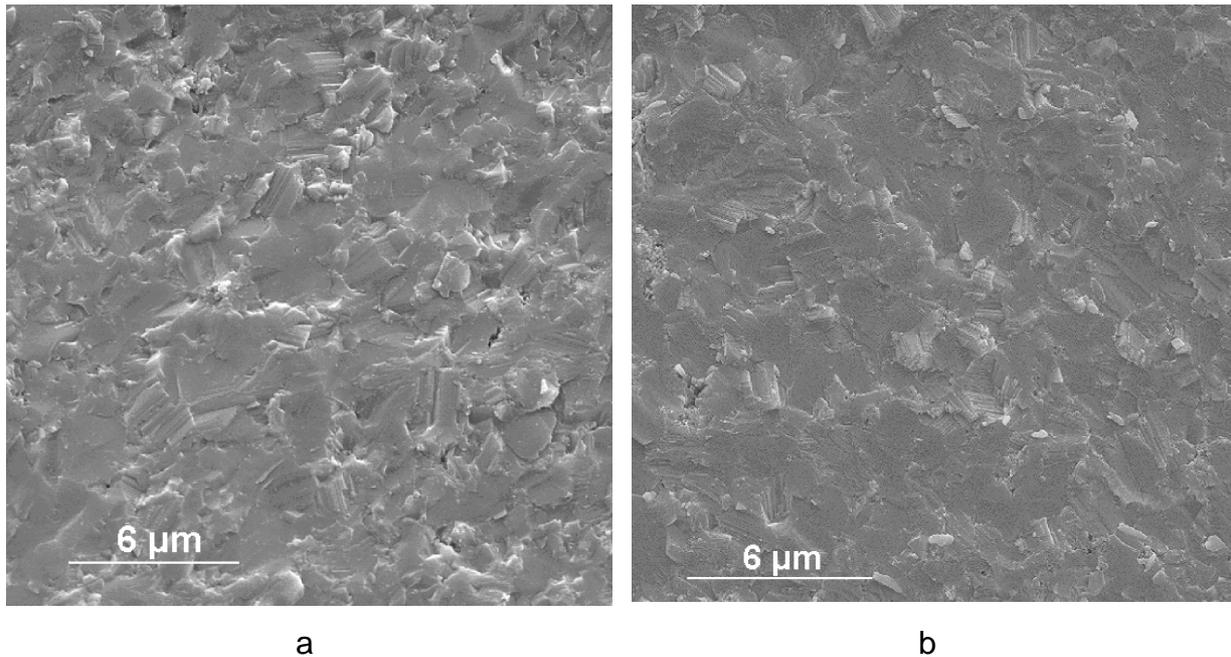


Abbildung 87: REM Aufnahmen der Bruchflächen von PAC-HP-16 (a) und PAC-HP-22 (b)

Die Bruchflächen zeigen in beiden Fällen eine feinkörnige und facettierte Struktur. Auf Grund dieser Aufnahmen scheinen beide Proben ein identisches Bruchbild zu besitzen. Es bestehen ebenfalls keine Unterschiede in der nach Archimedes bestimmten Dichte der Proben (jeweils $3,88 \text{ g/cm}^3$; entspricht 98,3 % der theoretischen Dichte) sowie im Gefüge (siehe Abbildung 60 e und f sowie 63), die einen derartig großen Unterschied der Festigkeiten begründen könnten.

Bei der Suche nach den Gründen kommt daher fast zwangsläufig die Präparation der Stäbchen in Betracht. So dauerte es bei PAC-HP-22 verhältnismäßig lange im Vergleich zu anderen Proben des gleichen Systems, bis ein Stäbchen vom Rest des Materials getrennt war. Diese subjektive Einschätzung kann jedoch leider nicht mehr quantifiziert werden. Als Auswirkung des langen Trennvorganges können Spannungen und Defekte im Gefüge aufgetreten sein, welche die zu erwartenden guten Festigkeitswerte gemäß der Gleichung von Griffith zunichte machen würden. Auf Grund fehlenden Probenmaterials kann nicht mehr überprüft werden, inwiefern sich eine Glühbehandlung auf die Festigkeit ausgewirkt hätte. Im Fall der Probe PAC-HP-16 konnte dadurch eine Festigkeitssteigerung auf $625 \text{ MPa} \pm 50$ erzielt werden. Ebenso konnte der Einfluss des Trennvorganges auf die Festigkeit mangels alternativer Trennmöglichkeiten nicht überprüft werden.

Eine Möglichkeit, die Verteilung der SiC-Partikel zu variieren, bietet eine Dispergierung bereits der Ausgangsstoffe im basischen Bereich bei pH 11. Nach den in Kap. 5.2.1.3 vorgestellten Verläufen der Zetapotentiale bietet sich dort die Möglichkeit, eine vollständig polydisperse Suspension herzustellen.

Das so hergestellte Pulver weist eine mit einem d_{50} -Wert der Volumenverteilung von 1,97 μm und einer spezifischen Oberfläche von 2,67 m^2/g gute Voraussetzungen auf, um zufrieden stellende mechanische Eigenschaften hervorzubringen. Die unter den Standardbedingungen (1 h/1700 $^\circ\text{C}$ /35 mPa/N_2) durchgeführte Pressung resultierte in einer Probe (PAC-HP-23) mit einer Dichte von 3,87 g/cm^3 (98 % d.Th.) bei einer akzeptablen Zähigkeit von $2,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,15$ nach Anstis und $5,13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,13$ nach Niihara. Die Biegefestigkeit des so hergestellten Komposits betrug bei normaler Präparation $355 \text{ MPa} \pm 26$. Durch eine Politur der Seitenflächen konnte sie auf $458 \text{ MPa} \pm 34$ gesteigert werden bei prozentual gleicher Standardabweichung. Die Bruchfläche der Probe PAC-HP-23 ist in Abbildung 88 dargestellt.

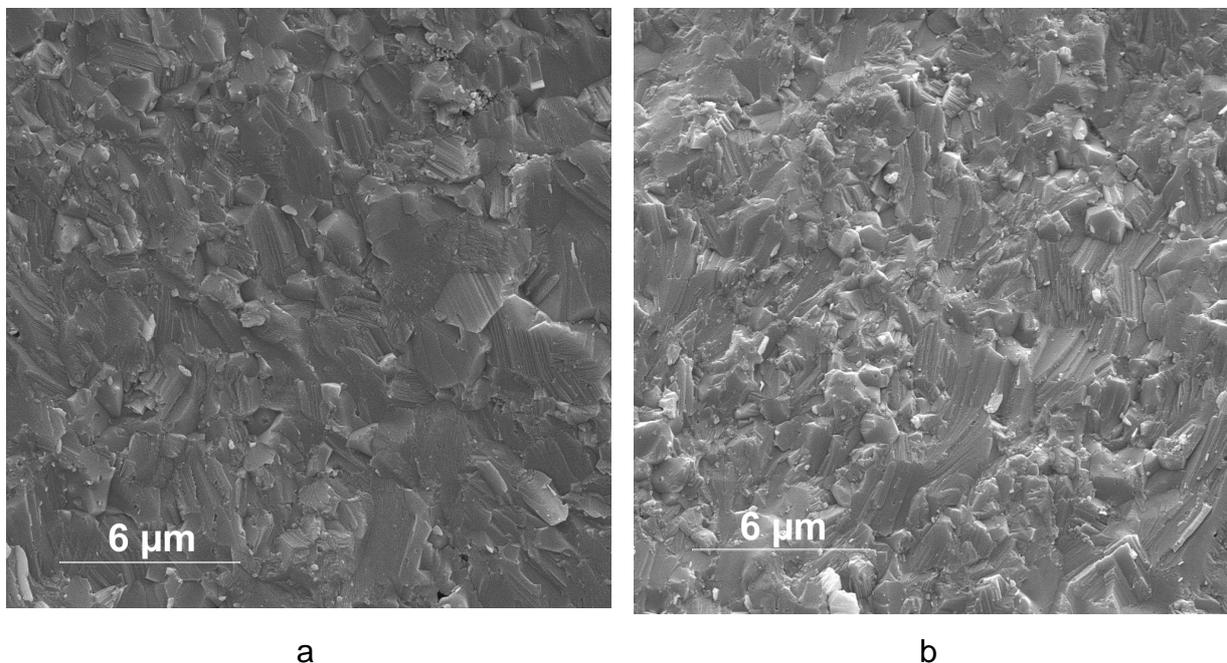


Abbildung 88: Bruchfläche der Probe PAC-HP-23 (a: normale Bearbeitung, b: polierte Seitenflächen)

Wie aus Abbildung 88 zu erkennen ist, konnte auch bei dieser Probe eine Änderung des Bruchmodus erreicht werden, was an der facettierten Struktur deutlich wird. Im Vergleich zu PAC-HP-16 oder PAC-HP-18, deren Rohstoffe im sauren Bereich bei pH 5 dispergiert wurden, ist die Bruchfestigkeit jedoch unabhängig vom Bearbeitungszustand deutlich schlechter. Auch hier können Rissablenkung an Korngrenzen und im Inneren der Matrixkörner beobachtet werden, wie Abbildung 89 zeigt.

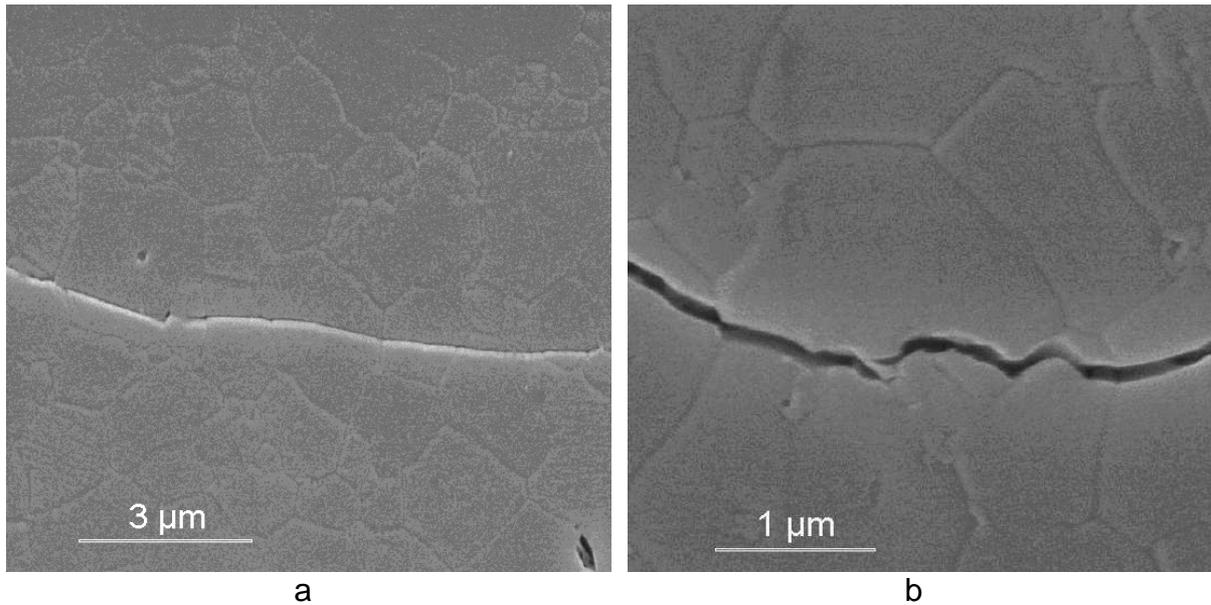


Abbildung 89: REM Aufnahmen des Rissverlaufes an PAC-HP-23

Da die Probe bei der mechanischen Bearbeitung der Stäbchen, insbesondere beim Trennen, im Vergleich zu PAC-HP-22 keinerlei Auffälligkeit zeigte, kann daraus geschlossen werden, dass sich für dieses System eine Dispergierung der Ausgangsstoffe im basischen Bereich bei pH 11 nicht eignet, um eine ausreichend homogene Verteilung der SiC- Partikel und somit eine zufrieden stellende Bruchfestigkeit im heißgepressten Komposit zu erzielen.

Im System PAC wurde auch ein Pulver mit 10 Gew.-% SiC hergestellt. Auf Grund einer um 50 °C höheren Verdichtungstemperatur von 1750 °C konnte dabei eine Enddichte von 3,82 g/cm³ (entspricht 98,2 % d.Th.) erzielt werden. Die dabei erzielte Festigkeit betrug 429 MPa ± 30 (PAC-HP-5) und brachte nur eine geringe Steigerung im Vergleich zur Matrix. Durch eine Glühbehandlung konnte diese jedoch auf 640 MPa ± 71 gesteigert werden (PAC-HP-21). Die Bruchbilder der beiden Proben sind in Abbildung 90 dargestellt.

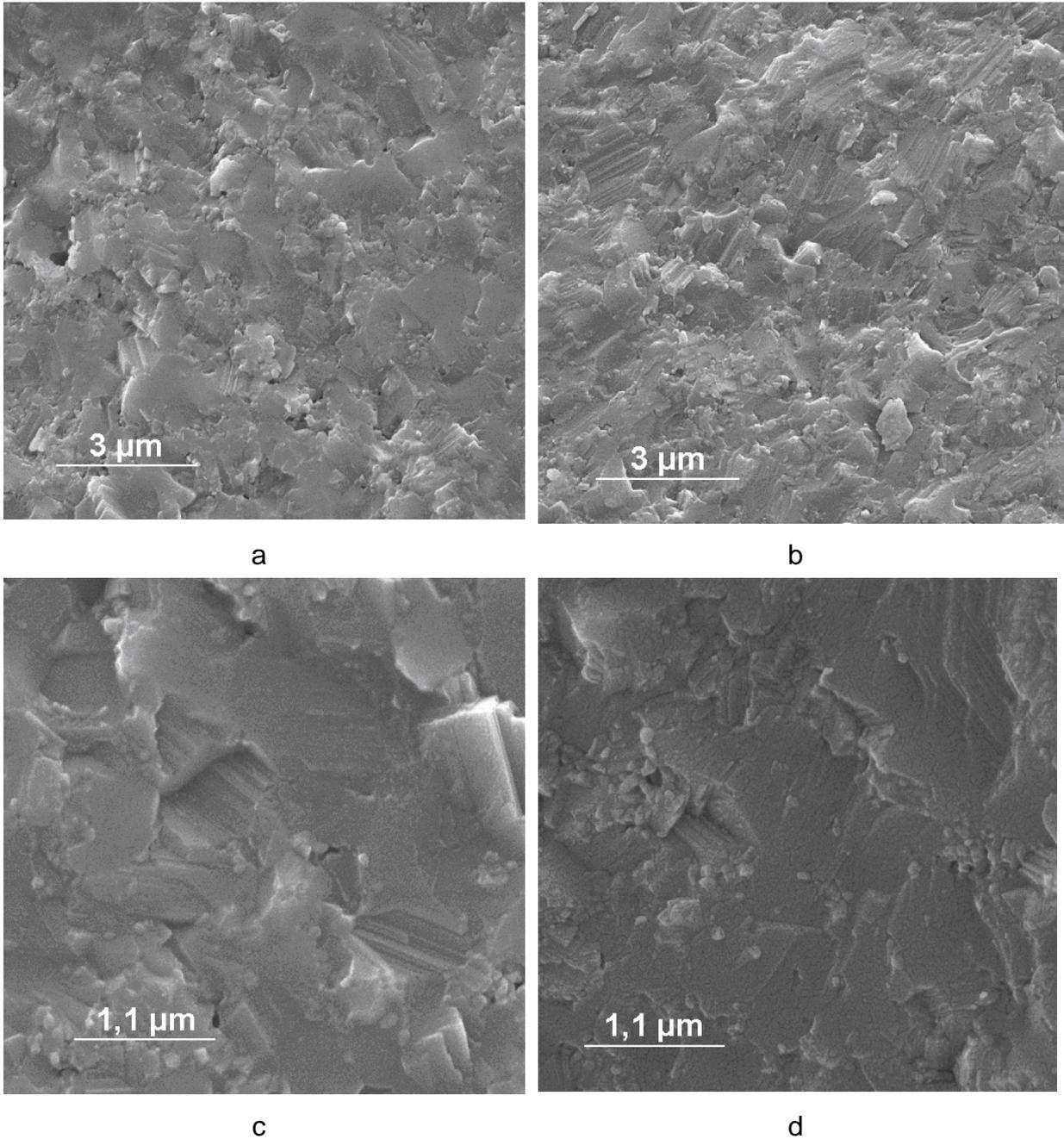
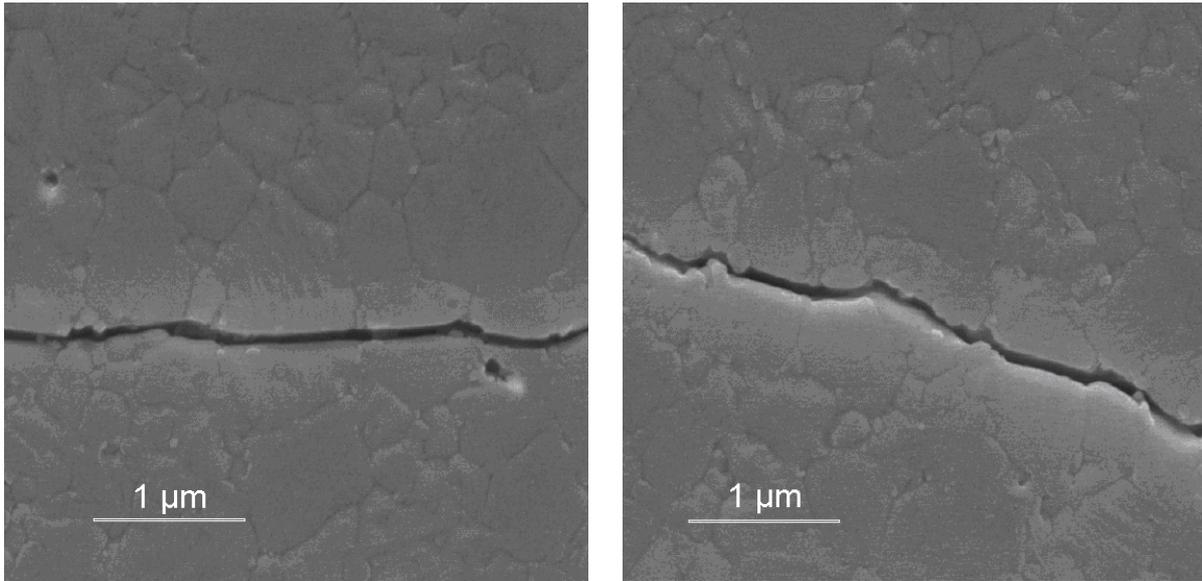


Abbildung 90: Bruchbilder von PAC-HP-5 (a und c) und PAC-HP-21 (geglüht; b und d)

Auf den Aufnahmen sind ebenfalls die facettierten Bruchflächen zu erkennen, die für den intragranularen Bruchmodus der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite charakteristisch sind. In Abbildung 90 b und d ist außerdem die homogene Verteilung der SiC- Partikel zu beobachten. Unterschiede im Bruchbild, welche einen Hinweis auf die Ursache der Festigkeitssteigerung geben können, sind nicht zu erkennen. Die Rissverläufe, die in Abbildung 91 dargestellt sind, liefern auch keinen erkennbaren Unterschied.



a

b

Abbildung 91: REM Aufnahmen der Rissverläufe in PAC-HP-5 (a) und PAC-HP-21 (b)

Die Risse verlaufen überwiegend intragranular, ohne dass jedoch eine Rissablenkung im Matrixkorn zu beobachten ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der relativ geringen Zähigkeit der Proben (ca. $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$).

Ein Korngrößeneffekt, der erst in der geglühten Probe auftritt und die höhere Festigkeit auf Grund kleinerer Matrixkörner verursacht, kann ausgeschlossen werden. Daher kommen als Ursache dieser Steigerung nur das Ausheilen von Mikrorissen sowie ein Abbau von inneren Spannungen in Frage.

5.5.5.3.2 Das System PAF

Im Gegensatz zum System PAC wurde hier eine andere Rußart, FW 200, verwendet. Die Teilchengrößenverteilung des reaktionskalzinierten und gemahlene Pulvers liegt mit einem d_{50} -Wert von $3,0\ \mu\text{m}$ deutlich über dem entsprechenden Wert anderer Pulver. Es konnte zwar eine Sinterdichte von $3,89\ \text{g/cm}^3$ erzielt werden, aber die Zähigkeit der heißgepressten Probe lag mit $2,51\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ nur im Bereich der Referenzprobe aus heißgepresstem Al_2O_3 . Die in 4-Punkt-Biegung gemessene Festigkeit lag bei $447\ \text{MPa} \pm 42$ und somit klar unter der Festigkeit der gleich bearbeiteten Probe aus dem System PAC ($474\ \text{MPa}$). Die Bruchfläche der Probe PAF-HP-1 ist in Abbildung 92 dargestellt.

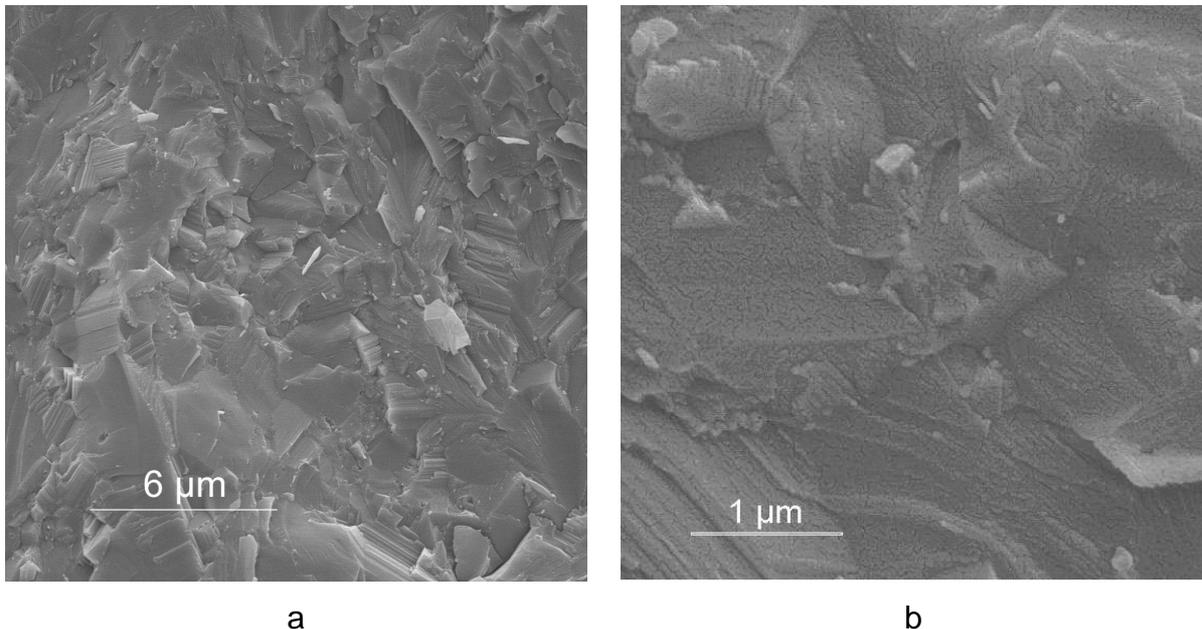


Abbildung 92: REM Aufnahme der Bruchfläche von PAF-HP-1

Wie in Abbildung 92 zu erkennen ist, setzt sich der Bruchmodus aus intra- und intergranularen Anteilen zusammen. Der überwiegend intragranulare Bruchmodus des Systems PAC kann in diesem System nicht erreicht werden. Das wird auch deutlich, wenn man sich den Rissverlauf der Probe betrachtet (Abbildung 93).

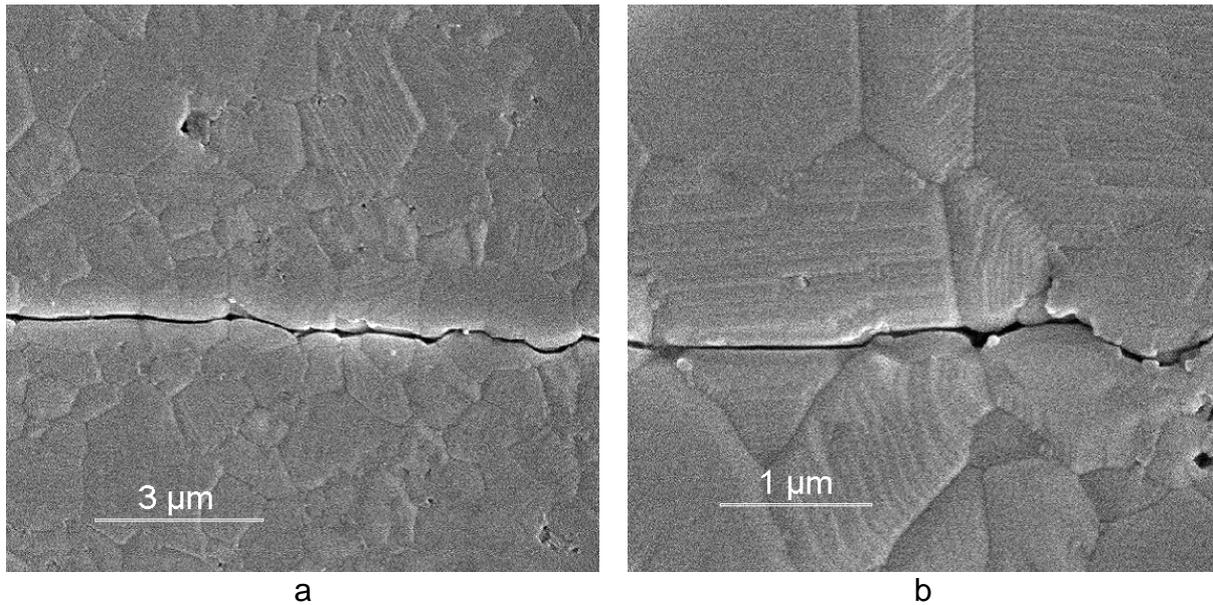


Abbildung 93: REM Aufnahmen des Rissverlaufes der Probe PAF-HP-1

Die Risse verlaufen etwa zur Hälfte entlang der Korngrenzen und innerhalb der Matrixkörner. Eine Rissablenkung innerhalb eines Al_2O_3 Kornes konnte nicht beobachtet werden. Diese Tatsache dürfte mitverantwortlich für die geringe Zähigkeit der Probe sein, welche mit $2,51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ im Bereich der Zähigkeit des reinen Al_2O_3 liegt und somit keinen Beitrag zu einer erhöhten Festigkeit leisten kann.

5.5.5.4 Systeme mit hydrophilem SiO₂

5.5.5.4.1 Das System POF/POT

In diesem System wurden andere Ausgangsstoffe verwendet als im vorher beschriebenen PAC- und PAF- System. Als SiO₂-Quelle diente hier OX 50, ein hydrophiles Aerosil, welches zur Verarbeitung in wässrigen Medien keines Kopplungsmittels bedarf wie das hydrophobe R 972. Außerdem wurde im Vergleich zum PAC- System auch die Rußquelle durch den Gasruß FW 200 ersetzt, um ein gänzlich neues System zu testen. Die grundlegenden Versuche, die in den Systemen AC und PAC einen breiten Raum einnahmen, sind hier entfallen.

Es wurden drei Chargen mit 5 Gew.-% SiC hergestellt, eine davon mit zweifachem Rußgehalt bezogen auf die Bildungsreaktion von SiC. Ziel dabei war, eine Aggregation von Al₂O₃ zu reduzieren und damit zu einer feineren Teilchengrößenverteilung der Kompositpulver zu gelangen, die sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften auswirken sollte. Eine zweite Charge enthielt keine Dispergierhilfe für den Ruß. Die dritte Charge wurde mit stöchiometrischem Rußgehalt unter Verwendung der Dispergierhilfe Tween 80 hergestellt. Genau wie im System PAC wurde auch hier eine Charge mit 10 Gew.-% SiC produziert. Die Parameter beim Heißpressen waren 1 h/1700 °C/35 MPa/N₂ für die Komposite mit 5 Gew.-% SiC und eine um 50 °C erhöhte Temperatur für die Proben mit 10 Gew.-% SiC bei ansonsten gleichen Bedingungen.

Die Erzeugung einer feineren Teilchengrößenverteilung durch ein mit Russüberschuss produziertes Pulver (POF 5/2) konnte erfolgreich realisiert werden. Der d₅₀ Wert der Volumenverteilung konnte von 1,66 µm auf 1,53 µm gesenkt werden, was auch in einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche von 3,52 m²/g auf 3,84 m²/g zum Ausdruck kommt.

Der Unterschied zwischen den Pulvern tritt jedoch bei der Biegefestigkeit nicht zu Tage. Eine aus dem Pulver POF 5/1 gefertigte Probe (POF-HP-2) wies eine Biegefestigkeit von 540 MPa ± 137 auf, die durch eine Glühbehandlung auf 635 MPa ± 18 gesteigert werden konnte. Neben dieser Steigerung ist die drastische Reduzierung der Standardabweichung der wohl auffälligste Punkt. Durch eine Politur der Seitenflächen konnte die Festigkeit gegenüber der normal bearbeiteten Probe auf 635 MPa ± 102 gesteigert werden. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass durch zwei vollkommen unterschiedliche Maßnahmen der gleiche Mittelwert der Festigkeit erreicht werden konnte. Die Ursache der geringeren Abweichung im Falle der geglühten Proben ist auf eine Rissausheilung durch ein Zusammenwachsen der Rissflanken und somit eine „Homogenisierung“ der inneren Defekte zurückzuführen.

Die Festigkeiten des aus dem Pulver POF 5/2 hergestellten Komposits (POF-HP-3) sind $440 \text{ MPa} \pm 45$ und $600 \text{ MPa} \pm 28$ nach der Glühbehandlung. Auch hier konnte durch die Glühung sowohl eine Festigkeitssteigerung als auch eine Reduzierung der Standardabweichung bewirkt werden. Eine Politur der Seitenflächen bei der Probe POF-HP-3 brachte im Vergleich zur normal präparierten Probe ebenfalls eine Steigerung auf $574 \text{ MPa} \pm 72$. Die Standardabweichung zeigt sich hier stark vergrößert, was auf Spannungen hindeutet, die durch die zusätzliche maschinelle Bearbeitung eingebracht wurden.

Die Festigkeit von POF-HP-3 ist jedoch für beide Bearbeitungszustände niedriger als die von POF-HP-2. Eine mögliche Ursache können Probleme bei der Entfernung des überschüssigen Rußes sein. Eine Messung des Kohlenstoffgehaltes von POF 5/2 nach einer Glühung an Luft ($600 \text{ °C}/20 \text{ min}$) brachte ein Ergebnis von $0,24 \text{ Gew.-%}$. Dieser Gehalt konnte auch durch eine Wiederholung der Glühung nicht entscheidend gesenkt werden. Eine mögliche Ursache ist die Bildung von Einschlüssen, die aus nicht miteinander reagierten Ruß- und SiO_2 -Partikeln bestehen. Werden diese Einschlüsse während des Mahlvorganges nicht aufgebrochen, können sie folglich bei der Glühung an Luft nicht entfernt werden (Rußpartikel). Die Auswirkungen auf die Festigkeit der Komposite sind an den o.g. Messwerten abzulesen.

Zur Beurteilung des Bruchmodus werden REM- Aufnahmen der Bruchflächen herangezogen, die in Abbildung 94 zu sehen sind.

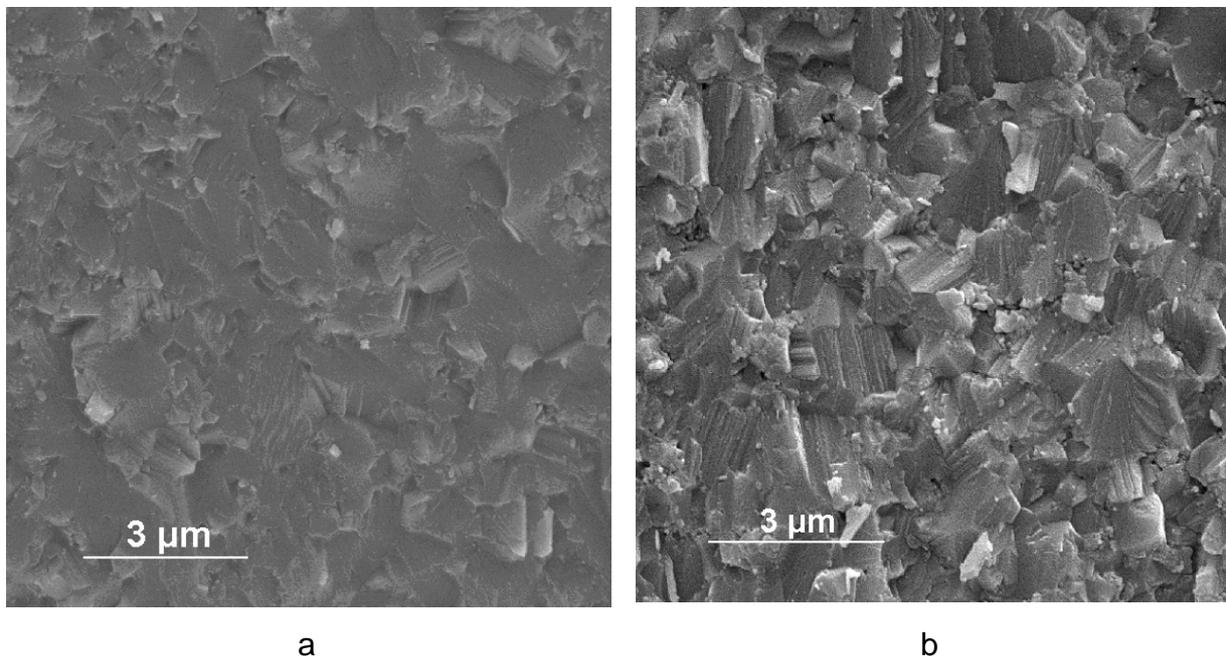


Abbildung 94: REM Aufnahmen der Bruchflächen von POF-HP-2 (a) und POF-HP-3 (b)

Deutlich sind auch hier die treppenartigen Bruchflächen zu erkennen, die ein Indiz für eine Verstärkung der Korngrenzen darstellen. Dieser Mechanismus der Ablenkung eines Risses ins Innere eines Kornes kann zum einen durch Sekundärphasenpartikel stattfinden, die auf

den Korngrenzen sitzen, zum anderen können die Spannungsfelder korngrenznaher Sekundärphasenpartikel derart wirken, dass sie in den Korngrenzen Druckspannungen aufbauen, die den Riss ins Korninnere ablenken. Durch REM Aufnahmen des Rissverlaufes konnte neben diesen Ablenkungsmechanismen auch das Ende des Risses visualisiert werden (siehe Abbildung 95).

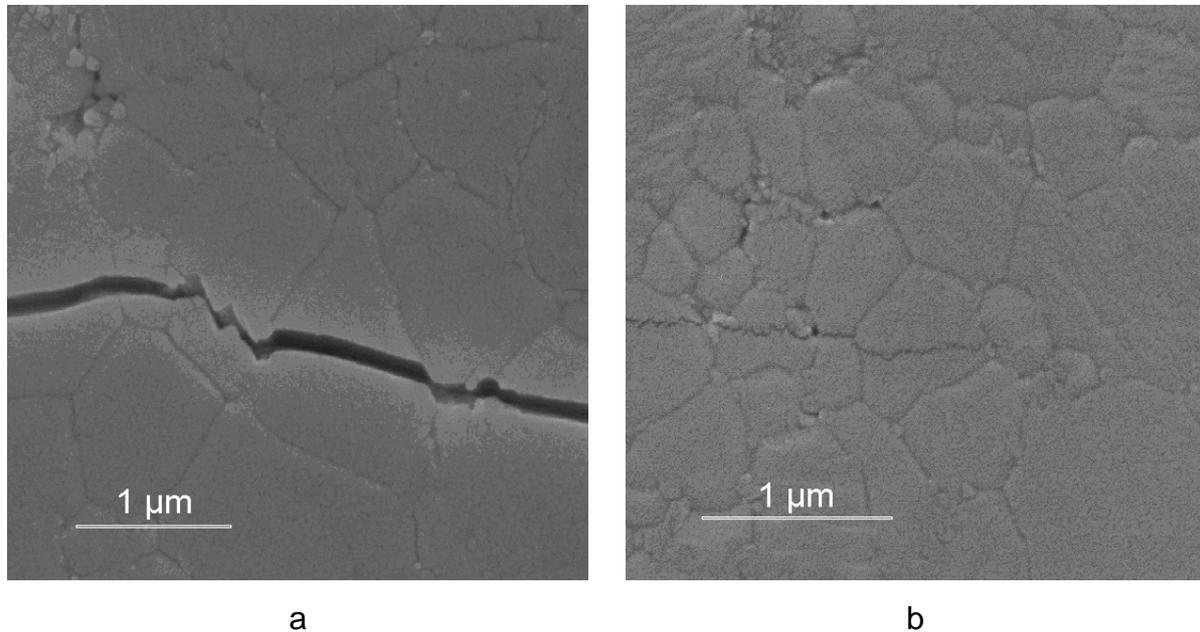


Abbildung 95: REM Aufnahmen des Rissverlaufes der Probe POF-HP-2

In Abbildung 95a kann sehr schön die Rissablenkung im Matrixkorn selbst auf Grund von Spannungsfeldern, die von SiC Partikeln unterhalb der Oberfläche ausgehen, beobachtet werden. Abbildung 95b zeigt das Ende des Risses: von links her kommend sind die Rissufer, verglichen mit Abbildung 95a, schon sehr nahe beisammen. Der Riss reagiert auf die kleinsten Spannungsänderungen mit einer Richtungsänderung, besitzt schließlich nicht mehr genug Energie zum Fortschreiten und bleibt mitten in einem Matrixkorn hängen.

Die Proben, die mit 10 Gew.-% hergestellt wurden (POF-HP-5 und POF-HP-7) zeigen sehr interessante Eigenschaften. Die Probe POF-HP-5, bei deren Pulver eine spezifische Oberfläche von 4,59 m²/g gemessen wurde und die mithin eine deutlich kleinere Oberfläche als die vergleichbare Charge aus dem PAC-System besitzt, weist mit polierten Seitenflächen eine Festigkeit von 502 MPa ± 42 auf. Durch eine Glühbehandlung (2 h/1300 °C/Ar) bei ansonsten normal bearbeiteten Biegestäbchen konnte eine Festigkeit von 570 MPa ± 27 erzielt werden.

Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass bei einer Glühbehandlung, die knapp unterhalb der für das Matrixmaterial üblichen Verdichtungstemperatur von 1400 °C

durchgeführt wird, die Rissflanken, die gerade noch getrennt liegen, wieder zusammen wachsen können. Das bewirkt eine Abrundung der Rissspitze und somit eine Reduzierung der kritischen Spannung, welche letztendlich Bruch auslösend wirkt.

Ein Pulver aus einer zweiten Mahlung der gleichen Charge, aus der auch die Probe POF-HP-5 hergestellt wurde, zeigt eine unwesentlich geringere spezifische Oberfläche von 4,32 m²/g. Unter den gleichen Bedingungen heißgepresst, konnte an dem Komposit (POF-HP-7) die gleiche Dichte von 3,84 g/cm³ gemessen werden. Bei einer geringfügig höheren Härte (22,35 GPa gegenüber 21,93 GPa) zeigten beide Proben eine fast identische Zähigkeit (2,65 MPa·m^{0,5} nach Anstis und 5,08 MPa·m^{0,5} nach Niihara). Im normalen Bearbeitungszustand der Biegestäbchen wurde eine Festigkeit von nur 335 MPa ± 19, ein zwar niedriger Wert, aber auch eine geringe Abweichung. Auf Grund dieser niedrigen Festigkeit wurde der Rest der Stäbchen nicht gegläht, sondern deren Seitenflächen wurden poliert, ein Teil der Stäbchen mit polierten Seitenflächen wurde wiederum gegläht. Im Falle der polierten Seitenflächen konnte eine Festigkeit von 740 MPa ± 160 gemessen werden, die Glühung bewirkte eine zusätzliche Steigerung auf 849 MPa ± 147. Ein einzelnes Stäbchen erreichte sogar eine Festigkeit von 1,07 GPa und war über das gesamte Volumen in viele kleine Splitter zerbrochen, was einen Hinweis darauf darstellt, dass der Bruch nicht von einem einzelnen Defekt, sondern von mehreren Stellen ausgeht.

Die Werte der Proben POF-HP-5 und POF-HP-7, welche direkt miteinander verglichen werden können, sind diejenigen, die aus den polierten Seitenflächen resultieren. Hier stehen 502 MPa (POF-HP-5) und 740 MPa (POF-HP-7) einander gegenüber, was sich durch die unterschiedlichen Korngrößen von 0,93 µm für POF-HP-5 und 0,68 µm für POF-HP-7 erklären lässt. Der Grund für diesen Unterschied bei identischen Pressbedingungen kann nur in der Teilchengrößenverteilung der Pulver liegen. Die Teilchengrößenverteilungen der beiden Pulver unterscheiden sich mit d₅₀-Werten von 1,71 µm (POF-HP-5) und 1,55 µm (POF-HP-7) um rund 10 %. Die Bruchflächen beider Proben sind in Abbildung 96 einander gegenüber gestellt.

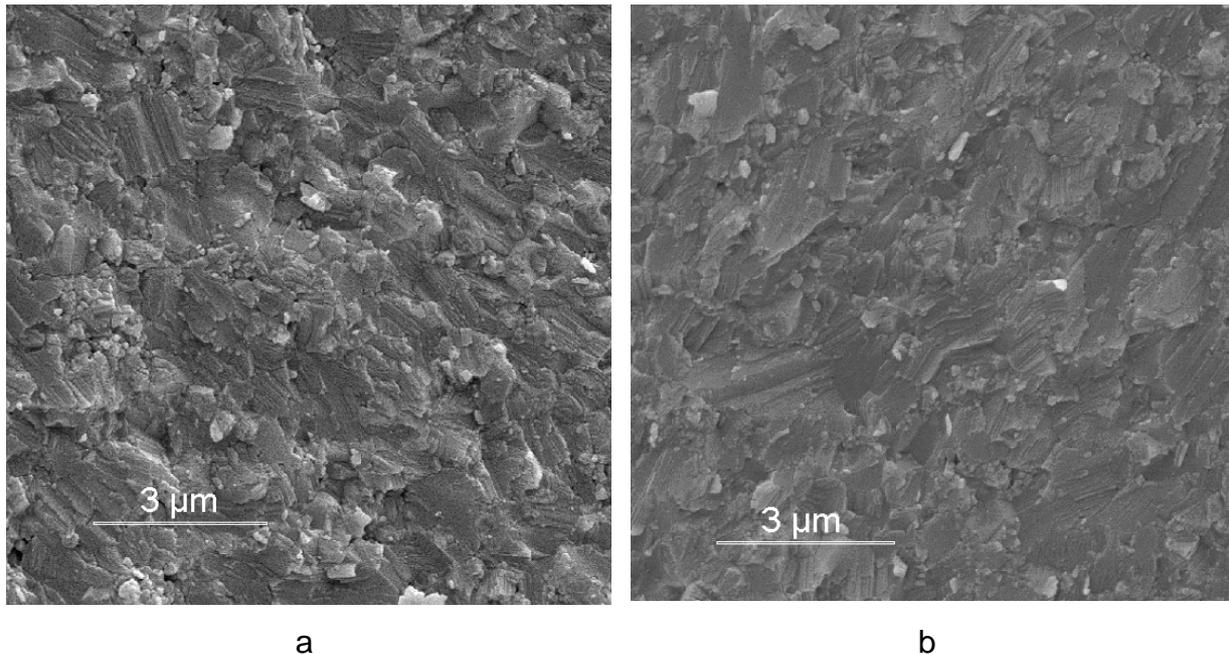


Abbildung 96: Bruchflächen der Proben POF-HP-5 (a) und POF-HP-7 (b) bei gleichem Bearbeitungszustand der Biegestäbchen

Die Bruchflächen geben keinen Hinweis auf die Ursache des Unterschiedes zwischen den beiden Proben. Die treppenförmige Struktur der Matrixkörner indiziert einen überwiegend intragranularen Bruchmodus, der die Folge von verstärkten Korngrenzen ist und/oder von SiC- Partikeln auf den Korngrenzen bzw. deren Spannungsfeldern, die den Riss ins Innere des Kornes ablenken. Die unterschiedlichen Festigkeiten können aber durch die unterschiedliche Matrixkorngröße erklärt werden. Während die Probe POF-HP-5 eine Korngröße von etwa $0,93\ \mu\text{m}$ aufweist, ist die von POF-HP-7 mit $0,68\ \mu\text{m}$ deutlich geringer. Durch beide Proben kann die von Assmann gefundene qualitative Abhängigkeit der Festigkeit $\{91\}$ bestätigt werden. Der Vergleich kann jedoch nur auf Grund der gleichen Bearbeitungszustände der Proben erfolgen, da sich jede Änderung in der Probenvorbereitung direkt auf den absoluten Wert der Festigkeit auswirkt.

In diesem System wurde ebenfalls überprüft, welche Konsequenzen es hat, die Dispergierhilfe für den Ruß wegzulassen (POT 5/1). Mit einem d_{50} Wert der Volumenverteilung von $2,548\ \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von $2,65\ \text{m}^2/\text{g}$ im gemahlene Zustand sind die Voraussetzungen (hohe BET-Oberfläche bei möglichst kleinem d_{50} Wert) schlechter als bei POF 5/1 ($3,56\ \text{m}^2/\text{g}$ und $1,665\ \mu\text{m}$). Auch die erzielte Dichte von $3,85\ \text{g}/\text{cm}^3$ (97,5 % d.Th.) bietet keine gute Basis für eine hohe Festigkeit. Ein Vergleich der Festigkeiten im normalen Bearbeitungszustand bestätigt zunächst diese Einschätzung. Eine unter identischen Bedingungen verdichtete Probe, die aus dem Pulver POT 5/1 hergestellt wurde (POT-HP-1) und bei der die Biegestäbchen unter identischen Bedingungen bearbeitet wurden, zeigt eine Biegefestigkeit von $351\ \text{MPa} \pm 42$ und liegt somit

deutlich unterhalb der Festigkeit der vergleichbaren Proben POF-HP-2 und POF-HP-3 mit 540 MPa bzw. 440 MPa. Die Bruchfläche zeigt einen intragranularen Bruch mit feiner Facettierung sowie homogen verteilte SiC- Partikel (siehe Abbildung 97) und unterscheidet sich somit nicht von anderen bereits gezeigten Bruchflächen.

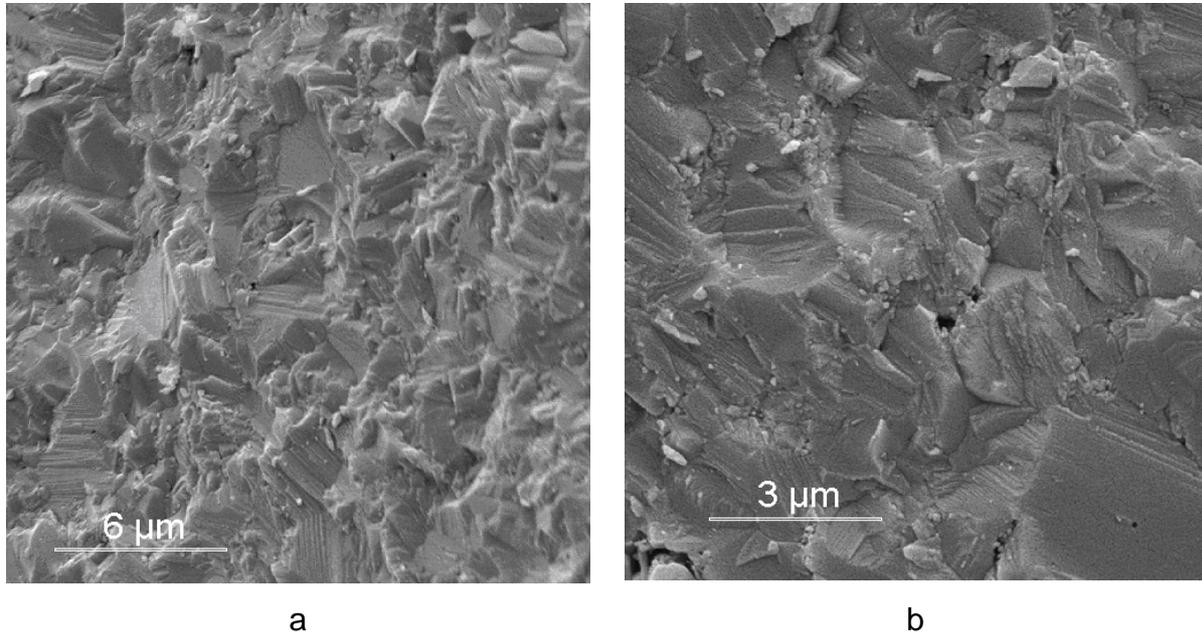


Abbildung 97: Bruchfläche von POT-HP-1 (1 h/1700 °C /35 MPa/N₂)

Auf Grund der niedrigen Festigkeit wurde auf eine Glühung der normal bearbeiteten Biegestäbchen verzichtet und stattdessen eine zusätzliche Politur der Seitenflächen vorgenommen. Dabei haben sich die Relationen zwischen den Proben drastisch verschoben, denn bei POT-HP-1 konnte in diesem Bearbeitungszustand eine Festigkeit von $635 \text{ MPa} \pm 37$ gemessen werden. Sie übertrifft die Festigkeit der Probe POF-HP-3 von 575 MPa im gleichen Bearbeitungszustand damit bei weitem. Die Zähigkeiten der beiden Proben sind vergleichbar, so dass der Unterschied laut der Gleichung von Griffith von einer unterschiedlichen Größe der den Bruch auslösenden Fehler herrühren muss.

Bei der Betrachtung der Bruchflächen konnten keine offensichtlichen Defekte gefunden werden, vielmehr sind die Stäbchen über das gesamte Volumen gebrochen (siehe Abbildung 98a). In einem Fall konnte, allerdings auf der auf Druck belasteten Seite des Stäbchens, ein den Bruch auslösender Defekt (Pore) gefunden werden, wie in Abbildung 98b zu sehen ist.

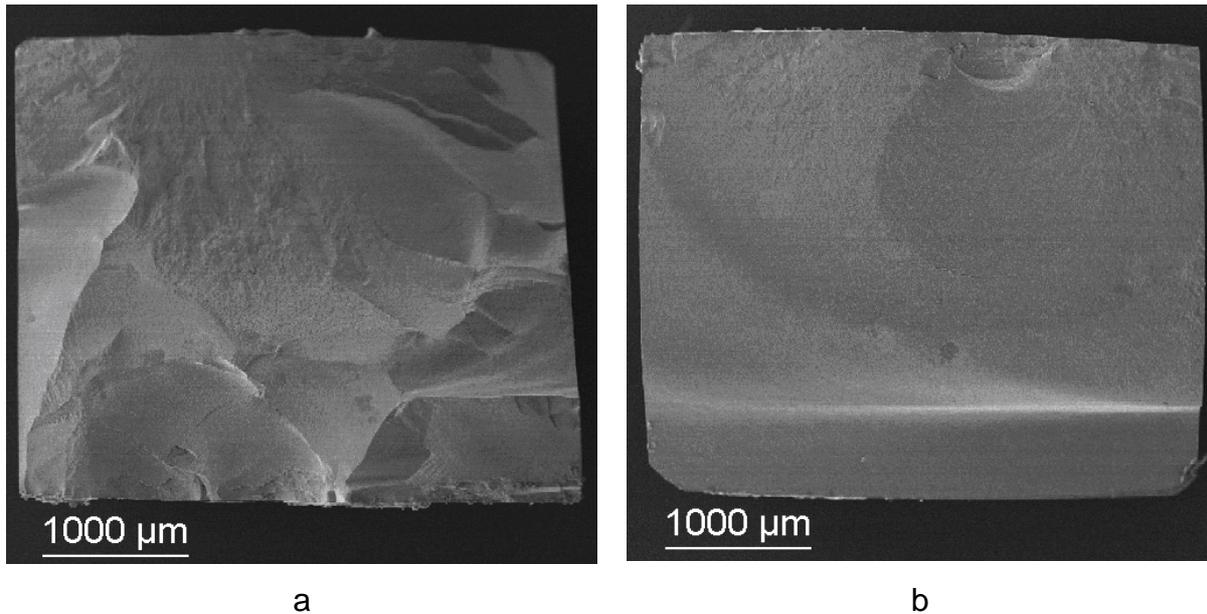


Abbildung 98: REM- Aufnahme eines gebrochenen Stäbchens ohne eindeutigen Defekt (a) und eines Stäbchens mit Bruch auslösendem Defekt auf der auf Druck belasteten Seite (b)

Sternitzke et al. {26, 27, 49} konnten zeigen, dass die Festigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositen nahezu unabhängig ist von der Größe der SiC Partikel, sondern vielmehr von der homogenen Verteilung der Partikel abhängt. Sehr wohl zeigt aber die Verschleißrate der Komposite eine klare Abhängigkeit von der Größe der SiC- Partikel, wobei feinere SiC Teilchen zu einer verbesserten Verschleißbeständigkeit führen.

Durch die mechanische Bearbeitung der Stäbchen wird natürlich die Oberfläche auf Verschleiß belastet. Wenn nun ein Pulver auf Grund der schlechteren Dispergierung des Rußes in der Ausgangssuspension, weil eben die Dispergierhilfe gefehlt hat, gröbere und/oder schlechter verteilte SiC-Partikel enthält als ein aus identischen Komponenten, aber unter Verwendung der Dispergierhilfe hergestelltes Pulver, ist dessen Oberfläche anfälliger für Verschleiß. Dieser Verschleiß führt zu einem Herausziehen der Matrixkörner („grain pullout“), was eine entsprechende Defekttiefe nach sich zieht, die in die unbearbeitete und auch teilweise unter Zugspannung stehende Seitenfläche der Biegestäbchen hinein reicht. Werden die Seitenflächen nicht weiter bearbeitet, führt das dazu, dass die Probe mit dem größeren SiC auf Grund der durch die maschinelle Bearbeitung geschädigte Oberfläche eine geringere Festigkeit aufweist als die vergleichbare Probe mit feinerem SiC, unabhängig von der Homogenität der SiC-Verteilung. Wenn nun aber zusätzlich die Seitenflächen poliert werden, entfernt man die durch den „grain pullout“ geschädigte Schicht, so dass die Proben mit den feinen und groben SiC- Partikeln gleiche Voraussetzungen haben, was die Güte der Oberfläche angeht. Das ist nun der Moment, in dem die Verteilung der SiC-Partikel beginnt, eine Rolle zu spielen. Wenn die gröberen SiC Partikel nun insgesamt homogener verteilt sind als die feineren Partikel, kann eine solche Probe unter Umständen sogar eine höhere Festigkeit aufweisen als eine Probe mit feineren SiC Partikeln, deren Verteilung aber

insgesamt nicht so homogen ist. Auf diese Weise lassen sich die Unterschiede in der Festigkeit der Proben POF-HP-3 und POT-HP-1 erklären. Gleichzeitig bilden sie eine Bestätigung der Theorie, dass weniger die Größe sondern vielmehr die Verteilung der SiC Partikel entscheidend für eine hohe Festigkeit sind.

5.5.5.4.2 Das System POX

In diesem System wurden nur Pulver mit 5 Gew.-% SiC hergestellt. Als Rohstoffe wurden dabei neben dem Korundpulver Ceralox APA 0,5 ein hydrophiles Aerosil (OX 50) als SiO₂ Quelle und ein nach dem Furnace Verfahren hergestellter Ruß (Printex 90) als Kohlenstoffquelle verwendet. Auch in diesem System wurde überprüft, welcher pH-Bereich (basisch oder sauer) sich besser zur Herstellung homogener Al₂O₃/SiC Komposite eignet. Bei ansonsten gleicher Vorgehensweise wurden die Suspensionen der Rohpulver gefriergetrocknet und unter gleichen Bedingungen reaktionskalziniert. Im Weiteren werden die Pulver POX_{basisch} bzw. POX_{sauer} genannt.

Der erste Unterschied trat nach der Mahlung der Pulver zu Tage. Während POX_{basisch} nach der Mahlung eine monomodale Teilchengrößenverteilung im Volumen aufwies, war POX_{sauer} deutlich bimodal (siehe Abbildung 99).

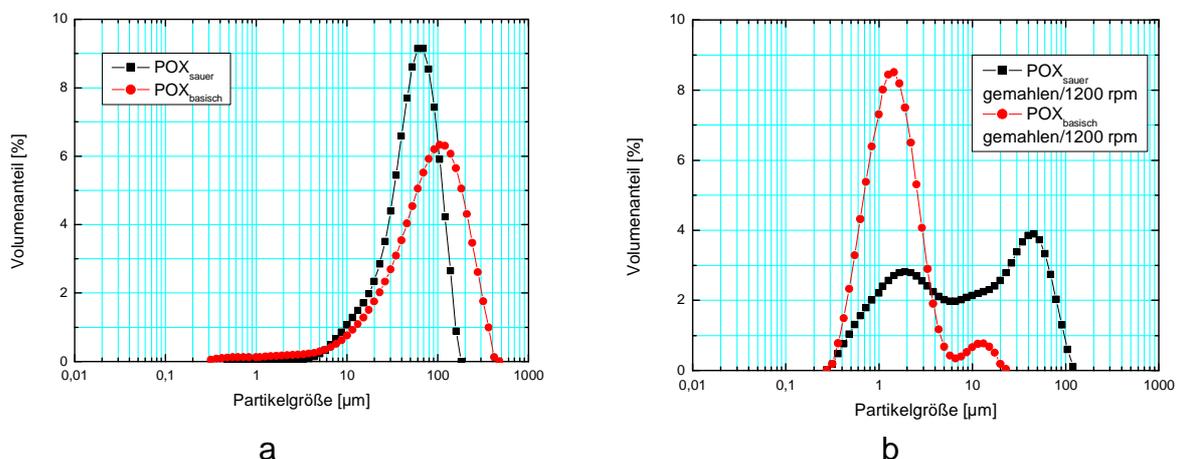


Abbildung 99: Teilchengrößenverteilung (Volumen) von POX_{sauer} und POX_{basisch} im ungemahlene (a) und gemahlene (b)

Während POX_{basisch} im ungemahlene Zustand die deutlich schlechtere Teilchengrößenverteilung mit einem d₅₀ Wert von 88,8 µm gegenüber einem Wert von 58,3 µm für POX_{sauer} aufweist, dreht sich das Verhältnis nach der Mahlung um. Hier können 8,47 µm für POX_{sauer} und 1,49 µm für POX_{basisch} gemessen werden, was sich auch an der spezifischen Oberfläche der Pulver ablesen lässt (POX_{sauer}: 2,88 m²/g; POX_{basisch}: 3,49 m²/g).

Bei identischen Verdichtungsbedingungen konnte allerdings in beiden Fällen die gleiche Enddichte von $3,88 \text{ g/cm}^3$ gemessen werden. Die Biegefestigkeit im normalen Bearbeitungszustand lieferte erneut einen deutlichen Unterschied, denn die Probe POX-HP-2 (hergestellt aus $\text{POX}_{\text{sauer}}$) wies eine Festigkeit von $540 \text{ MPa} \pm 98$ auf, die Probe POX-HP-3 jedoch nur eine Festigkeit von $304 \text{ MPa} \pm 29$. Trotz einer klar besseren Standardabweichung ist diese Festigkeit inakzeptabel. Auf Grund der besseren Bruchzähigkeit von POX-HP-3 ($2,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,16$ bzw. $5,18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,13$ gegenüber $2,68 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,09$ bzw. $4,99 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5} \pm 0,08$ für POX-HP-2) hätte nach der Gleichung von Griffith eine bessere Festigkeit bei gleicher kritischer Fehlergröße erwartet werden können. Da dies nicht der Fall ist, bleibt festzustellen, dass die den Bruch auslösenden Defekte in POX-HP-3 deutlich größer sind als in POX-HP-2. Anhand der Bruchflächen der beiden Proben, die in Abbildung 100 zu sehen sind, können jedoch Unterschiede erkannt werden.

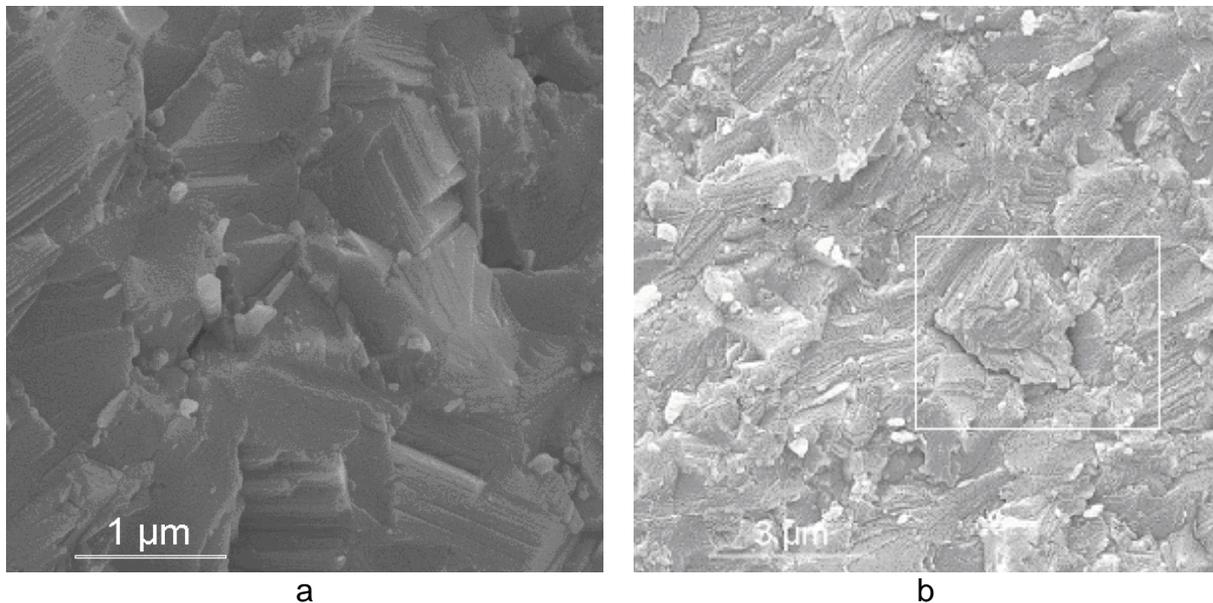


Abbildung 100: REM- Aufnahmen der Bruchflächen von POX-HP-2 (a) und POX-HP-3 (b)

In beiden Fällen sind stark facettierte Bruchflächen mit einer homogenen Verteilung der SiC- Partikel zu beobachten. In Abbildung 100b kann in der Mitte des Bildes ein mehrere Mikrometer großer, geschädigter Bereich erkannt werden, der sich bei einer Korngröße von $1 \mu\text{m}$ folglich über mehrere Körner erstreckt und für das Versagen der Probe verantwortlich sein könnte, was jedoch in Anbetracht der in Kap. 5.7 tabellarisch angegebenen Bruch auslösenden Defektgröße von rund $70 \mu\text{m}$ unwahrscheinlich ist. Sehr wahrscheinlich ist die geschädigte Stelle auf die mechanische Belastung der Probe bei der Biegeprüfung zurückzuführen ist. Die starke Facettierung in Abbildung 100b deutet ebenso auf einen hohen Anteil intragranularer SiC- Partikel hin.

Anhand von REM- Aufnahmen des Rissverlaufes, die in Abbildung 101 zu sehen sind, kann der Mechanismus der Rissablenkung gezeigt werden.

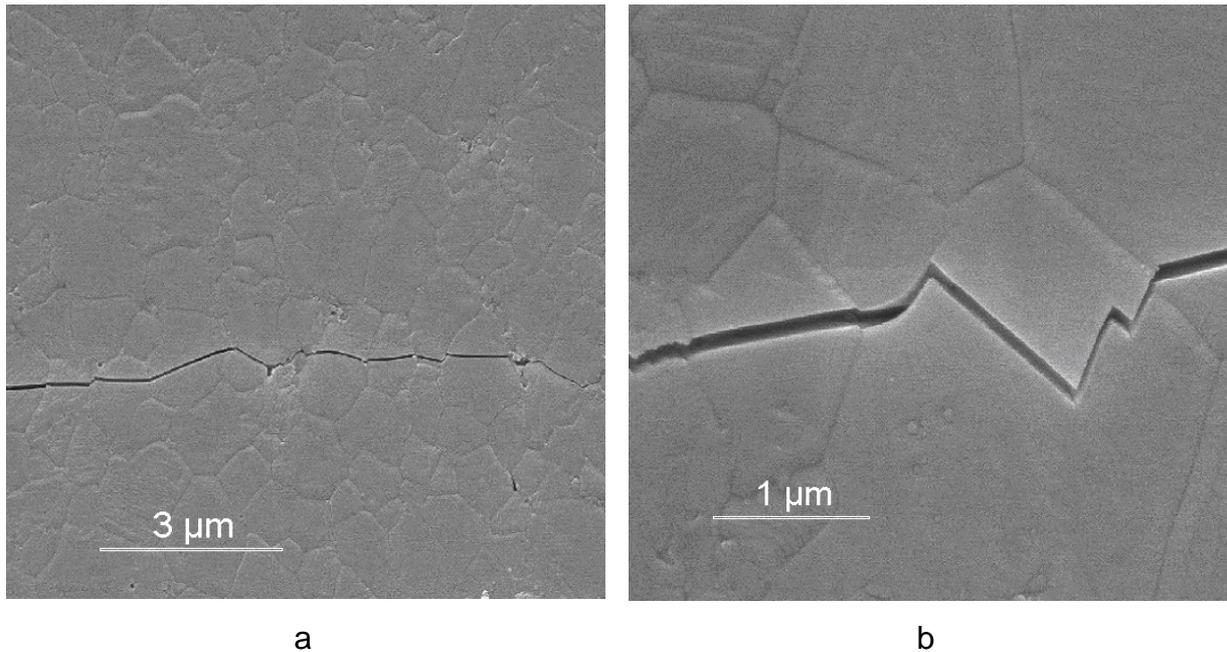


Abbildung 101: REM Aufnahmen des Rissverlaufes an einer polierten und heißgeätzten Fläche der Probe POX-HP-2

In Abbildung 101a ist eine Übersicht zu sehen. Der Riss, der von links nach rechts verläuft, durchschneidet überwiegend die Matrixkörner. In Abbildung 101b sind am linken Bildrand die facettenartigen Strukturen zu erkennen, die sich vom Rissufer her ausbreiten. Danach durchschneidet der Riss ein Matrixkorn, läuft entlang der Korngrenze und wird von dort wieder ins Korninnere abgelenkt. Dort ändert er dreimal seine Richtung, bevor er das Korn wieder verlässt und auf der Korngrenze in ein anderes Korn hinein abgelenkt wird. Die Richtungsänderungen im Korn müssen, da auf der heißgeätzten Fläche keine SiC Körner zu sehen sind, dem Wirken von Spannungsfeldern zugeschrieben werden, welche durch tiefer im Korn sitzende SiC Partikel erzeugt wird.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Festigkeit der Proben POX-HP-2 und POX-HP-3 kann in der Präparation der Stäbchen liegen, denn auch für POX-HP-3 kann festgestellt werden, dass das Trennen der Stäbchen verhältnismäßig lange dauerte. Genau wie im Falle der Probe PAC-HP-22 kann dieser subjektive Eindruck nicht mehr quantifiziert werden. Auf Grund der hohen Zähigkeit, die das Trennen einer Probe erschweren, bleibt auch hier die Vermutung, dass während des Trennvorgangs Spannungen in das Material eingetragen wurden bzw. dass die Oberfläche durch die starken Vibrationen beim Trennen geschädigt wurde. Dass zumindest die zweite Vermutung ihre Berechtigung besitzt, zeigt die Tatsache, dass durch eine Politur der Seitenflächen eine Steigerung der Festigkeit auf $428 \text{ MPa} \pm 18$ erreicht werden konnte. Ob eine „sanftere“ Trennung einen Einfluss auf die Festigkeit gehabt hätte, kann auf Grund fehlender alternativer Trennmethode nicht überprüft werden.

Eine Glühbehandlung der Probe POX-HP-2 brachte eine Steigerung der Festigkeit gegenüber dem normalen Bearbeitungszustand auf 630 MPa \pm 58. Damit konnte die Standardabweichung ebenfalls deutlich reduziert werden. Dafür können ein Abbau von Spannungen sowie ein Ausheilen von Rissen verantwortlich gemacht werden. Eine Politur der Seitenflächen an der Probe POX-HP-2 bewirkte eine Steigerung der Festigkeit auf einen Wert von 618 MPa \pm 99. Diese Steigerung kann durch eine Eliminierung der durch die maschinelle Bearbeitung in die Seitenflächen der Probe eingebrachten Fehler, die zu einem gewissen Teil ebenfalls im auf Zugspannung belasteten Bereich liegen, erklärt werden.

5.5.5.4.3 Das System POG

In Systemen, bei denen die Matrix in situ erzeugt wird, besteht die Möglichkeit, überwiegend intragranulare Komposite herzustellen. Zu diesem Zweck wurde im System POG ein feines Al₂O₃ Mischoxid mit hexagonalen und tetragonalen Phasenbestandteilen eingesetzt, das unterhalb der Temperatur, die zur Reaktionskalzinierung benutzt wird, in Korund umwandelt.

Ein Ansatz wurde nur unter Verwendung des Mischoxids hergestellt (POG-HP-1), einem zweiten Ansatz wurden 2 Gew.-% α -Al₂O₃ hinzugefügt (POGS-HP-1), die als Keime zum Wachstum der Korundpartikel dienen sollten.

Die gemessenen Biegefestigkeiten betragen 393 MPa \pm 73 für POG-HP-1 bzw. 384 MPa \pm 68 für den normalen Bearbeitungszustand. Durch eine Glühung (2 h/1300 °C/Ar) konnte eine Steigerung der Festigkeit auf 475 MPa \pm 61 bzw. 455 MPa \pm 45 erzielt werden. Von der Probe POG-HP-1 gab es noch genügend Material, so dass eine erweiterte Präparation (Polieren der Seitenflächen) durchgeführt werden konnte, was eine weitere Steigerung der Festigkeit auf 554 MPa \pm 66 bewirkte. Die Bruchflächen der beiden Proben sind in Abbildung 102 dargestellt.

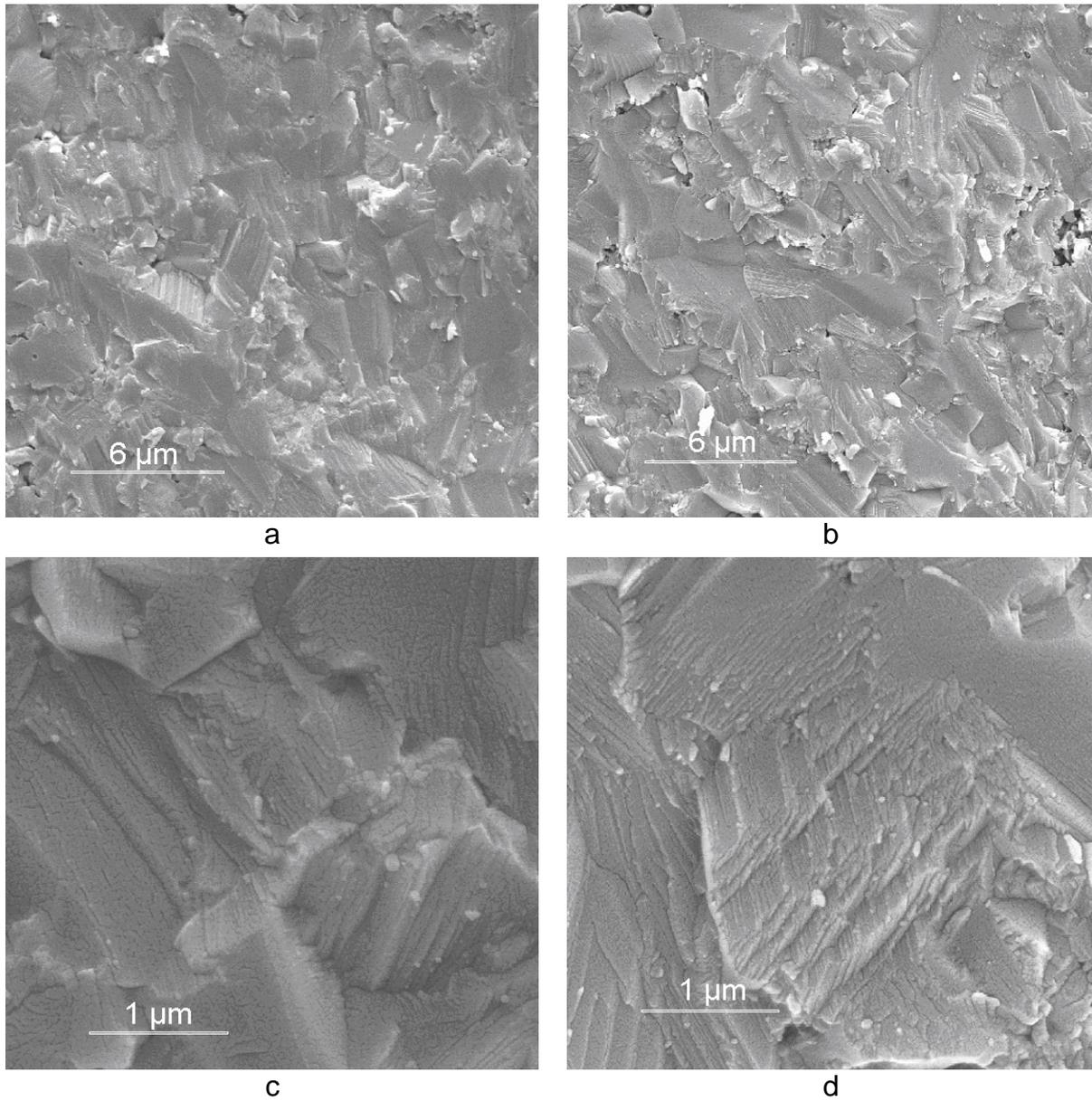
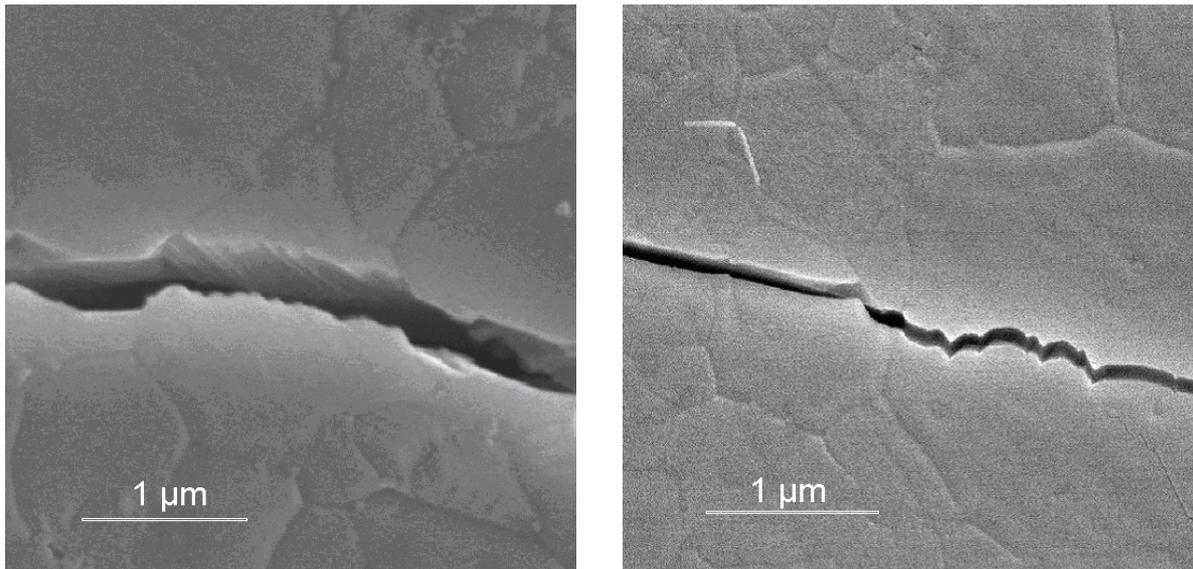


Abbildung 102: REM Aufnahmen der Bruchflächen von POG-HP-1 (a und c) sowie von POGS-HP-1 (b und d)

Beide Proben zeigen eine überwiegend intragranular gebrochene Fläche. Ebenso kann für beide Proben die Rissablenkung an Korngrenzen sowie im Inneren der Matrixkörner demonstriert werden (siehe Abbildung 103).



a

b

Abbildung 103: REM Aufnahmen der Rissverläufe der Proben POG-HP-1 (a) und POGS-HP-1 (b)

Sehr deutlich ist in beiden Aufnahmen die Ausbildung der treppenartigen Strukturen zu erkennen, sowie die Tatsache, dass die Risse innerhalb des Kornes mehrfach abgelenkt werden. Dieser Rissverlauf bzw. das Bruchverhalten ist damit in guter Übereinstimmung mit den recht guten Zähigkeitswerten ($2,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ bzw. $2,92 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ für POG-HP-1 bzw. POGS-HP-1 nach einem Ansatz von Anstis), die diese beiden Proben aufweisen. Die gemäß der Gleichung von Griffith guten Voraussetzungen für eine hohe Festigkeit werden durch die vergleichsweise hohen Korngrößen der Proben POG-HP-1 und POGS-HP-1 egalisiert.

5.5.6 Zusammenfassende Bemerkungen und Bewertung der Festigkeiten im Vergleich zum Stand der Technik

Bei den Gefügeanalysen stellte sich heraus, dass bei den Kompositen, zu deren Herstellung ein hydrophiles SiO_2 - Pulver sowie ein Korundpulver verwendet wurde (POX und POF), die SiC - Partikel überwiegend in intragranularen Positionen zu finden sind. Diese Beobachtung findet ihre logische Fortsetzung in der Tatsache, dass die Bruchflächen dieser Komposite eine stärkere Facettierung aufweisen, was auf einen vermehrt auftretenden intragranularen Bruchverlauf zurückgeführt werden kann. Das System POG, bei dem neben einem hydrophilen SiO_2 - Pulver eine Korundvorstufe eingesetzt wurde, zeigt ebenfalls eine starke Facettierung. In diesen Systemen konnte außerdem die Rissablenkung innerhalb der Matrixkörner gezeigt werden, welche mitverantwortlich für die hohe Zähigkeit dieser Systeme ist.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten mechanischen Eigenschaften der bearbeiteten Systeme wird in Tabelle 28 gegeben. Dabei wurden die Zähigkeiten sowohl für eine radiale Rissausbreitung nach einem Ansatz von Anstis (Gl. 20) angegeben als auch für die Ausbreitung von Palmqvist- Rissen nach einem Ansatz von Niihara (Gl. 21, in der Tabelle fett gedruckt). Der Querschnitt der Biegestäbchen betrug in allen Fällen 3-4 mm².

Tabelle 28: Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Al₂O₃/n-SiC Komposite. Ein „p“ bedeutet polierte Seitenflächen, „g“ bedeutet eine Glühung (2 h/1300 °C/Ar), „p,g“ bedeutet polierte Seitenflächen und eine Glühung.

Probe	Angestrebter SiC- Gehalt [Gew.-%]	d _{10/50/90} [µm]	Parameter beim Heißpressen	Dichte [g/cm ³]	G [µm]	HV ₁₀ [GPa]	E [GPa]	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	σ _{B,4PB} [MPa]
Korund	0	0,194/0,399/ 0,568	1 h/1400 °C/ 25 MPa/N ₂	3,99	0,87	20,80 ± 0,42	401	2,53 ± 0,07	377
Ref. 1	5	0,388/1,587/ 19,154	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,91	4,15	19,15 ± 0,75	392	2,63 ± 0,22 4,89 ± 0,17	306 319 p
Ref. 2	5	0,167/0,664/ 3,601	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,93	4,37	18,75 ± 1,42	394	2,63 ± 0,21 4,86 ± 0,18	319 335 p
Ref. 3	5	0,149/0,492/ 3,994	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,90	4,23	19,55 ± 0,36	390	2,62 ± 0,06 4,90 ± 0,05	346 326 p 401p,g
AC-k5	5	n.d.	0,5 h/1700 °C/ 25 MPa/N ₂	3,87	n.d.	20,95 ± 0,56	380	2,54 ± 0,11 4,86 ± 0,09	320
AC-k6	5	n.d.	0,5 h/1700 °C/ 25 MPa/N ₂	3,89	n.d.	17,92 ± 0,56	379	2,59 ± 0,18 4,73 ± 0,16	260
AC-k7	5	n.d.	0,5 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,86	2,06	21,23 ± 0,64	381	2,46 ± 0,10 4,82 ± 0,10	470 460 p
AC-k10	5	0,837/2,172/ 4,548	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,89	1,52	21,09 ± 0,42	382	2,74 ± 0,12 5,05 ± 0,11	500 552 g
RC- HP-1	5	0,975/2,529/ 5,774	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,91	2,01	20,40 ± 0,50	383	2,86 ± 0,18 5,16 ± 0,14	326 320 p
PAC- HP-19	5	1,270/10,70/ 79,09	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,85	2,33	18,35 ± 0,41	376	2,87 ± 0,18 4,99 ± 0,14	340
PAC- HP-20	5	0,839/3,827/ 53,376	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,55	20,80 ± 0,70	384	2,70 ± 0,09 5,05 ± 0,07	374
PAC- HP-16	5	0,797/2,023/ 4,329	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,12	20,17 ± 0,26	387	2,79 ± 0,07 5,04 ± 0,06	474 625 g 701p
PAC- HP-18	5	0,785/2,016/ 4,125	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,87	1,24	20,08 ± 0,40	385	2,76 ± 0,11 5,02 ± 0,08	497 592 g 509 p
PAC- HP-22	5	0,741/1,641/ 3,193	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,15	19,92 ± 0,51	391	3,07 ± 0,10 5,30 ± 0,08	310
PAC- HP-23	5	0,736/2,308/ 12,134	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,87	2,03	19,82 ± 0,50	383	2,87 ± 0,15 5,13 ± 0,13	355 457 p
PAC- HP-5	10	0,813/1,970/ 4,316	1 h/1750 °C/ 35 MPa/N ₂	3,81	1,12	22,05 ± 0,31	385	2,60 ± 0,10 4,97 ± 0,08	430
PAC- HP-21	10	0,825/2,016/ 4,326	1 h/1750 °C/ 35 MPa/N ₂	3,82	1,04	22,70 ± 0,46	386	2,63 ± 0,15 5,05 ± 0,13	640 g
PAG- HP-1	5	0,192/0,696/ 5,523	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,90	0,87	21,93 ± 0,40	390	2,70 ± 0,15 5,11 ± 0,13	502 570 g
PAG- HP-2	5	0,380/1,116/ 3,706	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,92	1,58	22,41 ± 0,78	389	2,52 ± 0,11 4,98 ± 0,14	482 g 582 p
PAF- HP-1	5	0,809/3,000/ 21,055	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,89	0,92	21,41 ± 0,47	386	2,51 ± 0,13 4,87 ± 0,09	447
POF- HP-2	5	0,724/1,665/ 3,648	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,13	20,46 ± 0,25	391	2,85 ± 0,10 5,11 ± 0,08	540 635 g 635p
POF- HP-3	5	0,748/1,530/ 2,967	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	0,95	21,16 ± 0,33	389	2,81 ± 0,15 5,12 ± 0,13	440 600 g 575 p
POF- HP-5	10	0,685/1,711/ 3,998	1 h/1750 °C/ 35 MPa/N ₂	3,84	0,93	21,93 ± 0,43	392	2,69 ± 0,15 5,10 ± 0,12	570 g 502 p
POF- HP-7	10	0,719/1,555/ 3,065	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,83	0,68	22,35 ± 0,37	393	2,62 ± 0,15 5,06 ± 0,13	335 740 p 850 p,g
POT- HP-1	5	0,828/2,548/ 5,765	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,85	1,46	19,48 ± 0,71	383	2,84 ± 0,13 5,09 ± 0,12	352 635 p
POX- HP-2	5	1,009/10,31/ 65,729	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,03	20,83 ± 0,35	388	2,68 ± 0,09 4,99 ± 0,08	540 630 g 618p
POX- HP-3	5	0,673/1,494/ 3,614	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	1,62	20,76 ± 0,49	391	2,87 ± 0,16 5,18 ± 0,13	304 428 p
POG- HP-1	5	0,890/2,462/ 5,147	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,88	2,51	20,44 ± 0,41	392	2,85 ± 0,11 5,15 ± 0,10	395 475 g 554 p
POGS- HP-1	5	1,035/2,980/ 6,207	1 h/1700 °C/ 35 MPa/N ₂	3,86	2,66	19,85 ± 0,30	387	2,92 ± 0,10 5,17 ± 0,09	384 455 g

Wie aus Tabelle 26 entnommen werden kann, liefern die Systeme, bei denen ein hydrophiles SiO₂- Pulver eingesetzt wurde, bis auf wenige Ausnahmen die besseren mechanischen Kennwerte (Zähigkeit und Festigkeit). Eine dieser Ausnahmen ist die Probe PAC-HP-16 mit einem angestrebten SiC- Gehalt von 5 Gew.-%, bei der mit polierten Seitenflächen eine Festigkeit von rund 700 MPa erreicht werden konnte. Im geglühten Zustand verschwinden diese Unterschiede, hier erweist sich die Größe der Matrixkörner als festigkeitsbestimmender Faktor, so dass für die Proben, deren Korngröße etwa 1 µm beträgt, Festigkeiten von rund 625 MPa gemessen werden konnten. Diese Proben sind in der Tabelle 26 mit einem „g“ gekennzeichnet. Bei einer Korngröße deutlich unter einem Mikrometer scheint eine Politur der Seitenflächen von Bedeutung zu sein (POF-HP-7 mit 0,68 µm und einem angestrebten SiC- Gehalt von 10 Gew.-%). Hier war erst nach einer Politur der Seitenflächen eine deutliche Festigkeitssteigerung nachweisbar. Die Werte betragen 740 MPa für polierte Seitenflächen und 850 MPa nach einer zusätzlichen Glühung der fertig bearbeiteten Stäbchen.

Eine systematisch gleiche Abhängigkeit der Bruchfestigkeit vom SiC-Gehalt der Proben konnte nicht gefunden werden. So gibt es für jeden beobachteten Verlauf ein Pendant in der Literatur: ein Maximum bei 5 Vol.-% SiC {13, 24}, einen stetigen Anstieg der Festigkeit bis zu einem Plateauwert {22} sowie eine vom SiC- Gehalt nahezu unabhängige Festigkeit {46}. Die entsprechenden Daten, die den eigenen Messungen entstammen, sind in Abbildung 104 grafisch dargestellt.

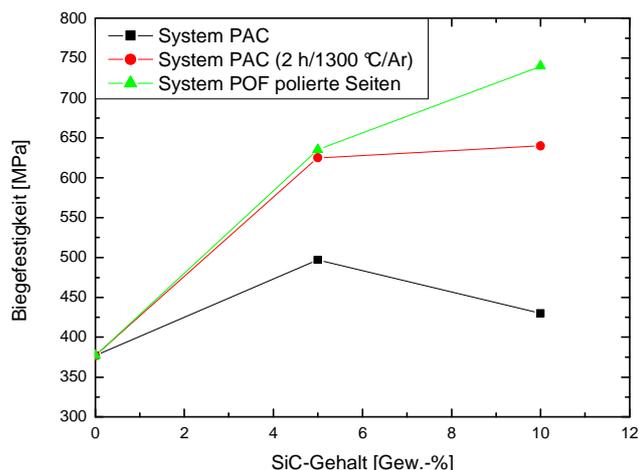


Abbildung 104: Verläufe der Festigkeit in Abhängigkeit vom SiC- Gehalt für verschiedene Systeme

Wie in Kap. 2.4 bereits dargelegt wurde, beeinflusst die Prüfmethode (3-Punkt-Biegung, 4-Punkt-Biegung oder Zugversuch) die resultierenden Festigkeitswerte. Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch in Übereinstimmung mit der Literatur gezeigt werden, dass die Präparation der Biegestäbchen, z.B. Trennen der Stäbchen oder ein zusätzliches Polieren der Seitenflächen, das Ergebnis in hohem Maße beeinflusst (siehe dazu POF-HP-7 in Tabelle 26). Auf Grund dieser Tatsachen ist ein direkter Vergleich zwar schwierig, aber es können zumindest Tendenzen aufgezeigt werden.

Die einzigen Werte, die einem direkten Vergleich zugänglich sind, werden von Assmann {65} vorgestellt. Die Proben wurden in 4-Punkt-Biegung mit einem Querschnitt von 3-4 mm², polierten Zugseiten und einem Auflagerabstand von 20/10 mm gemessen. Die Proben wurden vor der Messung 2 h bei 1300 °C unter Argon gegläht. Aus den Messdaten ergibt sich eine Abhängigkeit der Festigkeit von der inversen Wurzel der Korngröße, die in Abbildung 105 dargestellt ist.

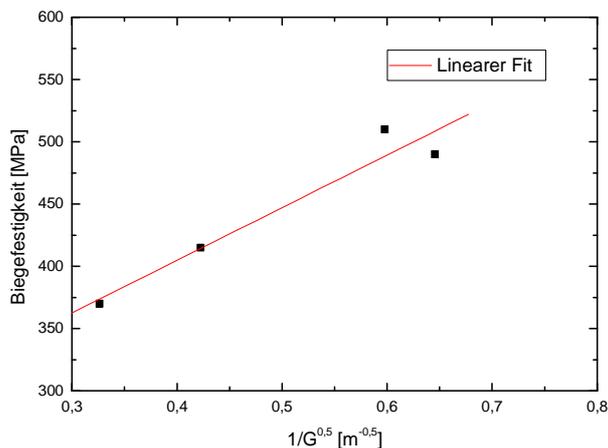


Abbildung 105: Festigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße nach {65}

Durch den linearen Fit ergibt sich eine Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße, die durch die folgende Gleichung 22 beschrieben wird.

$$\sigma = 235,86 + 422,49 \cdot G^{-0,5} \quad (22)$$

Die Gleichung besitzt einen Korrelationskoeffizienten von 0,967. Die eigenen Werte, die zum Vergleich herangezogen werden müssen, sind also diejenigen, die an geglähten Proben gemessen wurden. Diese können aus Tabelle 20 entnommen werden. Zum Vergleich sind die tatsächlich gemessenen Werte zusammen mit den gemäß Gl. (22) berechneten Werten in Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27: Vergleich zwischen den gemessenen und den gem. Gl. (22) berechneten Festigkeiten. Die Werte der Proben, bei denen der berechnete Festigkeitswert in dem durch die Standardabweichung der Messwerte vorgegebenen Intervall liegt, sind fett gedruckt. Alle Proben wurden vor der Messung gegläht (2 h/1700 °C/ Ar)

Probenname	SiC-Gehalt [Gew.-%]	Korngröße [µm]	σ_B, gemessen [MPa]	σ_B, berechnet [MPa]
AC-k10	5	1,52	552 ± 48	578
PAC-HP-16	5	1,12	625 ± 50	635
PAC-HP-18	5	1,24	592 ± 57	615
PAC-HP-21	10	1,04	640 ± 71	650
PAG-HP-1	5	0,87	570 ± 103	688
PAG-HP-2	5	1,58	482 ± 136	571
POX-HP-2	5	1,03	630 ± 58	652
POF-HP-2	5	1,13	635 ± 18	633
POF-HP-3	5	0,95	600 ± 28	669
POF-HP-5	10	0,93	570 ± 27	673
POG-HP-1	5	2,51	475 ± 61	502
POGS-HP-2	5	2,66	455 ± 45	494

Auffällig ist, dass sich die Proben unabhängig von der SiO₂- Quelle so verhalten. Bei den anderen Proben herrschen präparations- bzw. herstellungsbedingte Einflüsse, welche die Festigkeit herabsetzen. Bei PAG-HP-1 sind es durch das Mischen des 10 Gew.-%igen Al₂O₃/SiC Pulvers mit reinem Korund hervorgerufene Inhomogenitäten in der Sekundärphasenverteilung, in der Probe POF-HP-3 liegt es möglicherweise an nicht vollständig entferntem Ruß (das Pulver wurde mit Russüberschuss hergestellt). Ein linearer Fit, der neben den Daten, die der Gleichung 22 zu Grunde liegen, auch die eigenen Daten enthält, die in Tabelle 27 aufgeführt sind, bringt keine Verbesserung der Korrelationskoeffizienten.

In dieser Betrachtung taucht die Probe POF-HP-7 nicht auf. Der Grund ist die zusätzliche Politur der Seitenflächen vor der Glühung. Jedoch scheint es bei dieser Probe so zu sein, dass auf Grund der Korngröße (0,68 µm) diese Politur notwendig ist, um die volle Festigkeit zu offenbaren (335 MPa ± 19 im normalen Bearbeitungszustand, 740 MPa ± 160 mit polierten Seitenflächen). Ein Komposit dieser Korngröße besitzt nach Gl. (26) eine Festigkeit von 748 MPa. Nach der Glühung konnte die Festigkeit von POF-HP-7 zu 849 MPa ± 147 gemessen werden. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung würde sich diese Probe ebenfalls in den Zusammenhang gemäß Gl. (26) einfügen lassen.

Aus den bisherigen Ergebnissen geht klar hervor, dass der Bearbeitungszustand die Festigkeit der Proben entscheidend beeinflusst. Jedoch bedeuten polierte Seitenflächen nicht zwangsläufig eine höhere Festigkeit. Dies lässt sich durch die Proben AC-K7, RC-HP-

1, sowie die Referenzproben 1 bis 3 belegen, die allesamt eine mittlere Korngröße von mehr als 2 µm aufweisen. Möglicherweise tritt ein positiver Effekt auf die Festigkeit erst unterhalb einer gewissen Korngröße auf.

Die Festigkeitswerte anderer, in Kap. 2.4 zitierter, Literaturstellen, sind nur bedingt vergleichbar mit den eigenen Ergebnissen. Die Werte von Niihara {13} sind nach wie vor unerreicht. Es bleibt dabei aber anzumerken, dass Niihara in 3-Punkt Biegung misst, allem Anschein nach mit polierten Seitenflächen {137}. Die Werte von Gao et al. {50, 89} sind fast genau so hoch (ca. 1000 MPa), aber auch er misst in 3-Punkt Biegung und benutzt außerdem eine andere Verdichtungsmethode (Spark Plasma Sintering), mit der innerhalb weniger Minuten ohne nennenswertes Kornwachstum eine vollständige Verdichtung erzielt werden kann.

Ebenso können die Werte von Zhao et al. {16} nicht erreicht werden. Er erreicht 760 MPa in 4-Punkt Biegung bei einem Querschnitt von etwa 3-4 mm². Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in 4-Punkt-Biegung geringere Festigkeiten als in 3-Punkt Biegung gemessen werden, sind diese Werte nicht weit von Niihara's Festigkeiten entfernt.

Die von Davidge et al. {46} in 4-Punkt Biegung gemessenen Festigkeiten liegen unabhängig vom SiC Gehalt in einem Bereich von 750 MPa bis 800 MPa. Jedoch sind diese Werte mit einem kleineren Querschnitt von 2-2,5 mm² gemessen. Unter Berücksichtigung des aus Gleichung 7 bekannten Zusammenhangs zwischen der Festigkeit zweier Proben und deren belasteten Volumina besitzen zumindest die Proben POF-HP-7 (10 Gew.-% SiC) mit 740 MPa und PAC-HP-16 (5 Gew.-% SiC) mit 701 MPa Festigkeiten, die an die Werte von Davidge heran reichen.

Bei den Festigkeiten, die von Sternitzke et al. bestimmt wurden {26, 27, 37, 49}, ist der Vergleich mit den eigenen Werten machbar. Die Messungen wurden zwar in 4-Punkt Biegung durchgeführt, aber mit einem kleineren Querschnitt von 2-2,5 mm² und polierten Seitenflächen. Sie reichen von 549 MPa bis 738 MPa für Al₂O₃ mit 5 Vol.-% SiC {26, 49} und 539 MPa bis 678 MPa für Al₂O₃ mit 10 Vol.-% SiC. Die Werte der Proben POX-HP-2 und POF-HP-2 mit je etwa 540 MPa liegen dabei am unteren Ende des Bereiches, sind jedoch ohne polierte Seitenflächen und mit größeren Querschnitt von 3-4 mm² gemessen worden. Die Probe POT-HP-1 steht mit 635 MPa ± 37 bei polierten Seitenflächen und gleichem Querschnitt wie z.B. POF-HP-2 gegenüber Sternitzke's Werten am besten da und zeigt eine gegenüber dessen Proben eine deutlich reduzierte Abweichung (668 MPa ± 68, 689 MPa ± 85 und 738 MPa ± 115 {27}). Bei den Proben POX-HP-2, POF-HP-2 und PAC-HP-16 ergaben sich nach einer Politur der Seitenflächen Biegefestigkeiten von 618 MPa ± 99, 635 MPa ± 112 und 701 MPa ± 97. Für diese Proben wurde der Weibull-Modul bestimmt. Die Weibull- Verteilung der Biegefestigkeiten ist in Abbildung 106 zu sehen.

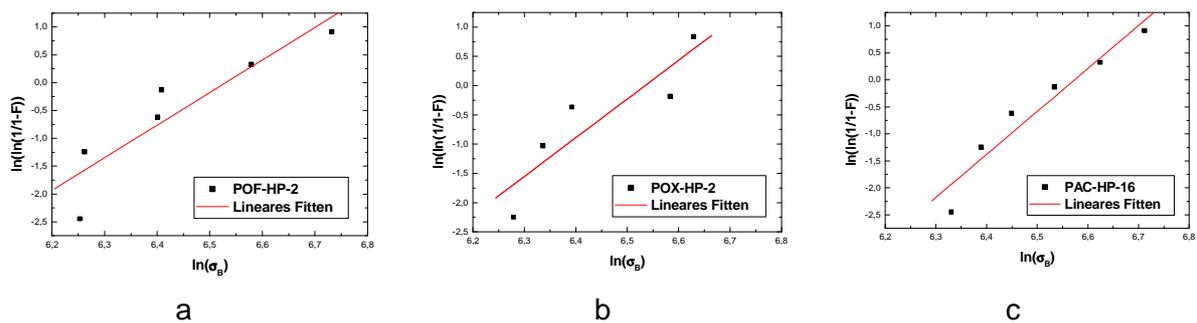


Abbildung 106: Weibull- Verteilung der Biegefestigkeiten von POF-HP-2 (a), POX-HP-2 (b) und PAC-HP-16 (c)

Die Werte des Weibull- Moduls betragen 5,9 (POF-HP-2), 6,6 (POX-HP-2) und 7,9 (PAC-HP-16). Gemäß Gleichung 7 lassen sich für einen geringeren Querschnitt von 2·2,5 mm² Festigkeiten von 715 MPa (POX-HP-2), 734 MPa (POF-HP-2) und 794 MPa (PAC-HP-16) berechnen, wodurch klar wird, dass diese Proben ebenfalls eine Festigkeit besitzen, die den von Sternitzke gemessenen Werten in nichts nachsteht.

Die Probe POF-HP-7 (Al₂O₃ mit 10 Gew.-% SiC) erreicht bei einer Festigkeit von 740 MPa ± 160 die Werte, die in {27} für Al₂O₃ mit 10 Vol.-% SiC angegeben werden (678 MPa ± 93) bzw. übertrifft diese deutlich (539 MPa ± 56) trotz eines größeren Querschnittes.

Die Festigkeitswerte von Wu et al. {23} für Al₂O₃ mit 5 Vol.-% SiC sind ebenfalls in 4-Punkt Biegung und einem Querschnitt von 2·2,5 mm² bestimmt worden. In Abhängigkeit vom Bearbeitungszustand der Proben ergeben sich unterschiedliche Festigkeiten, wobei die Festigkeiten zweier Zustände mit eigenen Werten verglichen werden können. Es handelt sich dabei zum einen um auf der Zugfläche polierte Proben und zum anderen um geschliffene Proben, die für 2 h unter Ar bei 1250 °C gegläht wurden. Im ersten Bearbeitungszustand wurde an der Probe eine Festigkeit von 530 MPa ± 70 gemessen, im zweiten Fall betrug die Festigkeit 610 MPa ± 60. Die dem entsprechenden eigenen Festigkeiten sind diejenigen des in Kapitel 4.5.4 definierten „normalen“ Bearbeitungszustandes vor bzw. nach einer Glühbehandlung. Hier sind die Systeme POF bzw. POX zu nennen, die mit jeweils 540 MPa die gleiche Festigkeit bei größerem Querschnitt erreichen. Wenn man die geglähten Proben betrachtet, kommt noch das System PAC hinzu (POX mit 630 MPa ± 58, POF mit 635 MPa ± 19 und PAC mit rund 625 MPa ± 50).

Walker et al. {22} benutzen die gleiche Präparationsmethode wie z.B. Sternitzke {u.a. 26, 27}. Die Festigkeiten werden mit 560 MPa (5 Vol.-% SiC) und 670 MPa (10 Vol.-% SiC) angegeben. Auf Grund der Tatsache, dass die Standardabweichung der Festigkeiten nur

graphisch dargestellt ist, wird sie in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Auf Grund der Bearbeitung kommen nur Proben mit polierten Seitenflächen zum Vergleich in Frage. Somit konnten in den Systemen POT (POT-HP-1 mit 5 Gew.-% SiC und 635 MPa), POF (POF-HP-2 und POF-HP-3 mit 5 Gew.-% SiC und 635 MPa bzw. 575 MPa; POF-HP-7 mit 10 Gew.-% SiC und 740 MPa), POX (POX-HP-2 mit 5 Gew.-% SiC und 618 MPa) und PAG (PAG-HP-2 mit 5 Gew.-% SiC und 582 MPa) bessere Festigkeitswerte erzielt werden.

Poorteman et al. {38} messen die Biegefestigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ Vol.-% SiC in 3-Punkt Biegung bei einem Querschnitt der Biegestäbchen von 3-4 mm². Zwei Bearbeitungswege werden dabei besprochen (mit und ohne polierte Seitenflächen), wobei nur im Fall der polierten Seitenflächen eine Steigerung im Vergleich zur Matrix erzielt werden kann. Es ergibt sich dann eine Festigkeit von 803 MPa gegenüber 631 MPa für den reinen Matrixwerkstoff. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Festigkeit im 3-Punkt Biegeversuch bei ansonsten gleichen Bedingungen zwischen 20% und 30% höher liegt als im 4-Punkt Biegeversuch, kann gefolgert werden, dass die Proben POF-HP-2 und POT-HP-1 mit je 635 MPa, POX-HP-2 mit 618 MPa und PAC-HP-16 mit 701 MPa mindestens die gleiche Festigkeit aufweisen. Auch POF-HP-3 mit 575 MPa und einer etwas größeren Standardabweichung als POT-HP-1 liegt in diesem Bereich.

Anya {24} wiederum misst die Festigkeit in 4-Punkt Biegung mit einem Querschnitt von 2·2,5 mm² mit polierten Seitenflächen. Die Proben enthielten 5, 10 und 15 Vol.-% SiC. Auffallend ist, dass die Festigkeit mit steigendem SiC- Gehalt und abnehmender Korngröße abnimmt. Die Festigkeitswerte der Proben POF-HP-2 (635 MPa), POF-HP-3 (575 MPa), POT-HP-1 (635 MPa), POX-HP-2 (618 MPa) und PAC-HP-16 (701 MPa), die mit polierten Seitenflächen und einem Querschnitt von 3-4 mm² gemessen wurden, liegen zum Teil sogar über der Festigkeit, die Anya für eine Probe mit 5 Vol.-% SiC mit 646 MPa angibt. Auch die Festigkeit der Probe POF-HP-7 mit 10 Gew.-% SiC und 740 MPa übertrifft die Festigkeit, die Anya für eine Probe mit 10 Vol.-% SiC angibt (560 MPa), bei weitem.

Borsa et al. {33} stellt auf verschiedenen Wegen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite mit 10 Vol.-% SiC her. Auch er benutzt eine Probengeometrie mit einem Querschnitt von 2·2,5 mm² und polierten Seitenflächen. Jedoch zeigte nur eine Probe, bei der das SiC über eine Polymervorstufe hergestellt wurde, eine merkliche Verbesserung der Biegefestigkeit (688 MPa) im Vergleich zur Matrix (626 MPa) bei annähernd gleicher Korngröße der beiden Proben. Die Probe POF-HP-7 mit 10 Gew.-% SiC zeigt im Vergleich zu den in {33} bestimmten Festigkeiten eine deutlich höhere Biegefestigkeit von 740 MPa.

Wang et al. {34} haben über eine Fällungsreaktion überwiegend intragranulare $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite mit 5 Vol.-% SiC hergestellt. Die Festigkeit wurde in 3-Punkt Biegung bei einem Querschnitt von $3\cdot4 \text{ mm}^2$ gemessen, wobei sich ein Wert von 523 MPa ergab. Perez-Rigueiro et al. {68} messen die Festigkeit unter den gleichen Bedingungen wie Wang et al. und erreichen dabei einen Wert von 451 MPa für 5 Vol.-% SiC. Im Vergleich dazu weisen die Proben POX-HP-2 und POF-HP-2 mit je 540 MPa eine höhere Festigkeit auf, da diese Werte in 4-Punkt Biegung gemessen wurden. Auch die Proben AC-K10 mit 500 MPa sowie PAC-HP-18 mit 497 MPa sind auf Grund der in 4-Punkt-Biegung ermittelten Festigkeit besser zu bewerten.

Hareesh et al. {74} erzeugen das Matrixmaterial zur Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ Vol.-% SiC}$ über einen Sol- Gel- Prozess. Die Festigkeit wurde in 4-Punkt Biegung mit einem Querschnitt von $2\cdot2,5 \text{ mm}^2$ und polierten Seitenflächen gemessen und mit einem maximalen Wert von 630 MPa angegeben. Auf Grund des größeren Querschnittes der eigenen Proben gelten die Anmerkungen, die bzgl. der Proben von Sternitzke bereits gemacht wurden. Eine gemäß Gleichung 7 durchgeführte Berechnung liefert für einen Querschnitt von $2\cdot2,5 \text{ mm}^2$ Festigkeiten von 715 MPa (POX-HP-2), 734 MPa (POF-HP-2) und 794 MPa (PAC-HP-16), wodurch die Festigkeiten von Hareesh et al. Klar übertroffen werden können.

Wie aus den Ausführungen in diesem Kapitel hervorgeht, liegen die Festigkeiten der eigenen Proben in einem Bereich, der die aus der Literatur bekannten Werte zum Teil deutlich übertrifft. In allen Systemen mit Ausnahme des RC- Systems konnte dabei eine Steigerung im Vergleich zum Matrixmaterial erzielt werden.

5.7 Betrachtung zur kritischen Fehlergröße und Gesamtbewertung

Gemäß Gleichung 1 kann eine Steigerung der Festigkeit σ_B über eine Erhöhung der Risszähigkeit K_{IC} oder durch eine Reduzierung der kritischen Fehlergröße a_c erfolgen. Umgekehrt kann Gleichung 1 aber auch dazu benutzt werden, die kritische (bruchauslösende) Fehlergröße zu berechnen. Durch einfache mathematische Umformungen erhält man die Gleichung von Griffith in der folgenden Form.

$$a_c = k \cdot (K_{IC} / \sigma_B)^2 \quad (23)$$

Die Konstante k nimmt dabei einen Wert von 0,254 an [24]. Ausgehend von dieser Gleichung lässt sich nun die Größe der bruchauslösenden Defekte berechnen, die zum Versagen der Proben geführt haben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 aufgelistet.

Tabelle 28: Risszähigkeit, Bruchfestigkeit und Größe des bruchauslösenden Defektes bei ausgewählten Proben. Ein „p“ bedeutet polierte Seitenflächen, „g“ bedeutet eine Glühung (2 h/1300 °C/Ar), „p,g“ bedeutet polierte Seitenfläche n und eine Glühung.

Probe	Risszähigkeit nach Niihara [MPa·m ^{0,5}]	Risszähigkeit nach Anstis [MPa·m ^{0,5}]	Biegefestigkeit [MPa]	Krit. Fehlergröße für K_{IC} nach Niihara/nach Anstis [µm]
Korund		2,53	377	n.d./11,4
Ref. 3	4,90	2,62	346 326p 401p,g	50,8/14,6 57,3/16,4 37,8/10,8
AC-k10	5,05	2,74	500 552g	25,8/7,6 22,6/6,3
RC-HP-1	5,16	2,86	326 320p	63,6/19,5 65,9/20,3
PAC-HP-16	5,04	2,79	474 625g 701p	28,7/8,8 16,5/5,1 13,1/4,0
PAC-HP-18	5,02	2,76	497 592g 509p	25,8/7,8 18,2/5,5 24,6/7,5
PAC-HP-5	4,97	2,62	430	33,9/9,4
PAC-HP-21	5,05	2,63	640g	15,8/4,3
PAF-HP-1	4,87	2,51	447	30,1/8,0
POF-HP-2	5,11	2,85	540 635g 635p	22,7/7,1 16,4/5,1 16,4/5,1
POF-HP-5	5,10	2,69	502p	26,2/7,3
POF-HP-7	5,06	2,62	335 740p 850p,g	57,9/15,5 11,8/3,2 8,9/2,4
POX-HP-2	4,99	2,68	540 630g 618p	21,6/6,3 15,9/4,6 16,6/4,8
POX-HP-3	5,18	2,87	304 428p	73,7/22,6 37,2/11,4
POG-HP-1	5,15	2,85	395 475g 554p	43,1/13,2 29,8/9,1 21,9/6,7
POGS-HP-1	5,17	2,92	384 455p	46,0/14,7 32,7/10,4

Bei der Referenzprobe aus Korund führt demnach im Durchschnitt ein 11,4 μm großer Defekt zum Versagen der Probe. Bei allen anderen Kompositproben mit Ausnahme von POF-HP-7 wird über diesen Wert hinaus eine Zunahme der kritischen Fehlergröße bei einer Berechnung, welche die Zähigkeit nach dem Ansatz von Niihara berücksichtigt, beobachtet. Dennoch weisen sie deutlich höhere Festigkeiten auf als die Referenzprobe aus Korund. Durch eine Reduzierung der kritischen Fehlergröße in den Kompositen auf ein für reinen Korund übliches Maß (hier 11,4 μm) ist eine weitere Steigerung der Festigkeit möglich. Bei allen geglähten Proben kann ein Anstieg der Festigkeit bzw. eine Reduzierung der kritischen Fehlergröße gegenüber den nicht geglähten Proben gleichen Bearbeitungszustandes festgestellt werden, was ein ausgezeichnetes Beispiel für eine Rissausheilung beim Glühen darstellt. So führt z.B. bei der Probe POF-HP-7 (polierte Seitenflächen) ein im Schnitt ebenfalls 11,8 μm großer Defekt bei einer Festigkeit von 740 MPa zum Versagen. Durch die Glühbehandlung wird die kritische Fehlergröße auf unter 9 μm verringert, was eine Festigkeit von rund 850 MPa zur Folge hat.

In den Abbildungen der heißgeätzten Gefüge in Kap. 5.3 sowie den Abbildungen 78 und 80 in Kap. 5.4 sind einige typische Oberflächen zu sehen, wie sie nach dem Polieren der Proben oder nach dem zusätzlichen Heißätzen erhalten werden. Auf den gezeigten Oberflächen können keine Defekte entdeckt werden, die in ihrer Größenordnung den in Tabelle 28 berechneten kritischen Fehlergrößen entsprechen. Das bedeutet, dass sich die bruchauslösenden Defekte nicht auf der Oberfläche befinden, sondern im Inneren der Probe, was wiederum bedeutet, dass sie beim Sintern (Heißpressen) und nicht bei der Bearbeitung der Proben eingebracht wurden. Die Probe aus reinem Korund (As-a03) besitzt eine kritische Fehlergröße von 11,4 μm . Die geglähten Proben von PAC-HP-16, POX-HP-2, POF-HP-2 (5 Gew.-% SiC), PAC-HP-21 und POF-HP-7 (10 Gew.-% SiC) besitzen in etwa die gleiche kritische Fehlergröße bei einer deutlich höheren Festigkeit als die Probe As-a03. Das bedeutet, dass Erklärungen, die eine Erhöhung der Biegefestigkeit in den Kompositen auf eine Reduzierung der kritischen Fehlergröße gegenüber dem reinen Matrixmaterial zurückführen {13, 26}, zumindest in Zweifel gezogen werden müssen.

Legt man der Betrachtung zur kritischen Fehlergröße allerdings die nach einem Ansatz von Anstis (Gleichung 19) bestimmten Zähigkeiten zu Grunde, ändert sich das Bild. Bereits für geringe Festigkeitserhöhungen im Vergleich zur Probe aus reinem Korund (z.B. Ref. 3: 401 MPa mit polierten Seitenflächen und nach einer Glühung bei 1300 $^{\circ}\text{C}$ für 2 h unter Argon) können gemäß Gleichung 23 kritische Fehlergrößen berechnet werden, die unterhalb der für reines Al_2O_3 berechneten 11,8 μm liegen (in diesem Beispiel 10,8 μm). Sie reichen bis zu einem Wert von 2,4 μm für POF-HP-7 im geglähten Zustand mit polierten Seitenflächen und betragen mithin nur ein geringes Vielfaches der Matrixkorngröße, was wiederum für eine

Festigkeitssteigerung auf Grund der Reduktion der kritischen Fehlergröße in den Kompositen gegenüber dem reinen Matrixmaterial sprechen würde.

Je nach dem, welche Zähigkeit (Bestimmung nach Anstis oder nach Niihara) der Betrachtung zu Grunde gelegt wird, kann man also zu unterschiedlichen Auffassungen gelangen. Da jedoch experimentell die Existenz von Palmqvist - Rissen in den Kompositen nachgewiesen werden konnte, scheint die erste Argumentation die wahrscheinlichere der beiden zu sein.

Mit Sicherheit kann also nur gesagt werden, dass die Bearbeitung der Proben wie Polieren der Seitenflächen auf Grund der Beseitigung beim Trennen der Stäbchen eingebrachter Defekte auf den Seitenflächen und/oder eine Glühbehandlung (2 h/1300 °C/Ar) auf Grund des Zusammenwachsens der Rissflanken und der damit verbundenen Abrundung von Defekten eine Steigerung der Festigkeit auf Grund einer geringeren kritischen Fehlergröße bewirken.

In der Gegenwart anderer Mechanismen wie Änderung im Bruchmodus oder Erhöhung der Zähigkeit wird die Bedeutung einzelner Mechanismen wie z.B. der kritischen Fehlergröße als festigkeitsbestimmender Faktor zurückgedrängt. So ist die Erhöhung der Risszähigkeit ein bedeutender Faktor, da sie offensichtlich dafür sorgt, dass die Komposite bei gleichzeitiger Steigerung der Festigkeit größere Defekte tolerieren als reiner Korund. Das Fehlen von SiO₂-haltigen Phasen an Korngrenzen oder Tripelpunkten, was im übrigen auf die Herstellungsmethode des Kompositpulvers mittels carbothermischer Reduktion von SiO₂ zurückzuführen ist, leistet ebenso einen Beitrag zur höheren Festigkeit in den Kompositen.

Die Frage nach dem „besten“ System kann nicht eindeutig beantwortet werden. Es muss dabei stets der Bearbeitungszustand der Biegestäbchen berücksichtigt werden. So ist für den Bearbeitungszustand, bei dem lediglich die Zugseite der Stäbchen poliert wurde (so genannter normaler Bearbeitungszustand), eine eindeutige Tendenz zu Gunsten der Systeme zu beobachten, bei denen ein hydrophiles SiO₂ eingesetzt wurde (540 MPa in den Systemen POF und POX gegenüber 500 MPa im System AC, 474 MPa im System PAC und 447 MPa im System PAF). Werden die so bearbeiteten Stäbchen zusätzlich einer Glühbehandlung unterzogen, verschwinden die Unterschiede zwischen den Systemen und die Abhängigkeit vom SiC- Gehalt. Es tritt hier die Matrixkorngröße als der die Festigkeit bestimmende Faktor auf mit einer Festigkeit von ca. 640 MPa bei einer Matrixkorngröße von 1 µm). Bei einer Politur der Seitenflächen kann in der Regel eine weitere Steigerung der Festigkeit erzielt werden. Bei einem angestrebten SiC- Gehalt von 5 Gew.-% konnte in der Kombination eines hydrophoben SiO₂ mit einem Furnaceruss (System PAC) eine Festigkeit von 701 MPa gemessen werden, gefolgt von den Systemen mit Korund und einem

hydrophilen SiO_2 (Systeme POX und POF), bei denen Festigkeiten gemessen wurden, die den Festigkeiten im geglühten Zustand von ca. 630 MPa entsprechen. Eine Ausnahme bilden hier die Systeme, bei denen eine SiO_2 - Schicht eingesetzt wurde, sowie die Referenzsysteme, die mit einem kommerziell erhältlichen SiC- Pulver hergestellt wurden. Hier spielen Inhomogenitäten im Gefüge (Schichtsysteme), die zu einer ungünstigen Fehlergrößenverteilung in den Proben führen, sowie die Matrixkorngröße ($\geq 4 \mu\text{m}$) bei den Referenzsystemen eine Rolle. Auf Grund des einfacheren Handlings der Systeme mit hydrophilem SiO_2 (POX und POF) gegenüber den Systemen mit hydrophobem SiO_2 (PAC und PAF) sowie der höheren Festigkeit im normalen Bearbeitungszustand sind diese Systeme zu bevorzugen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Eine der wichtigsten Voraussetzungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einer keramischen Matrix durch den Einbau einer Verstärkungsphase ist die Homogenität der Verteilung der Dispersoide.

Um in dem System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ die gewünschte Homogenität und damit eine Eigenschaftsverbesserung zu erzielen, wurde eine Route gewählt, bei der die Zweitphase „in situ“ erzeugt wird. Als Reaktionsmechanismus diente die Reduktion von Siliziumdioxid mit Kohlenstoff, die bereits seit langem zur Erzeugung von SiC bekannt ist.

Dabei wurde, ausgehend von kommerziell erhältlichen Rohstoffen, das Siliziumdioxid zum einen durch eine Fällungsreaktion als Schicht auf Al_2O_3 (AC- System) oder auf Ruß (RC- System) erzeugt. Eine alternative Route beinhaltete den Einsatz partikulärer Rohstoffe, aus denen homogene Mehrkomponentensuspensionen erzeugt wurden. Dadurch konnten vier Systeme dargestellt werden (ein hydrophobes Aerosil als SiO_2 - Quelle und ein nach dem Furnaceverfahren hergestellter Ruß als Kohlenstoffquelle (System PAC), ein hydrophobes Aerosil und ein Gasruß (System PAF), ein hydrophiles Aerosil und ein Furnaceruß (System POX) sowie ein hydrophiles Aerosil und ein Gasruß (System POF)). Im System POF wurde außerdem das bisher eingesetzte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch eine Al_2O_3 - Vorstufe ersetzt (System POG). Bei allen Systemen wurde mit Suspensionen auf wässriger Basis gearbeitet. Die fertigen Suspensionen wurden gefriergetrocknet, um ein homogenes Pulver zu erhalten, das danach reaktionskalzinieren wurde.

Zunächst mussten die Parameter für die Reaktionskalzinierung bestimmt werden. Durch die Reduktion des SiO_2 durch den eingesetzten Ruß bei 1600 °C unter fließendem Argon und einer Reaktionsdauer von 30 min konnte aus den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Ruß}$ - Pulvern ein phasenreines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Pulver erzeugt werden, welches neben Korund als Matrixmaterial ein kubisches SiC (Moissanite 3C) enthielt. Ein geringer Anteil des gebildeten SiC lag in Form von Whiskern vor, welche allerdings statistisch im Pulver orientiert waren. Da die Bildungsreaktion von SiC über gasförmige Zwischenprodukte verläuft (siehe u.a. Gleichung 10-12), welche im Argonstrom abtransportiert werden, konnte der angestrebte SiC- Gehalt von 5 bzw. 10 Gew.-% nicht realisiert werden. Die mittels quantitativer Röntgenanalyse und Atom-Emissionsspektroskopie bestimmten SiC- Gehalte lagen in einem Bereich zwischen 4 und 5 Gew.-% für die Pulver, bei denen 5 Gew.-% angestrebt wurde, und zwischen 8 und 8,5 Gew.-% für die Pulver, bei denen ein Gehalt von 10 Gew.-% SiC angestrebt wurde.

Auf Grund der Tatsache, dass die Pulver nach der Reaktionskalzinierung aggregiert waren, musste zunächst eine Aufbereitungstechnik gefunden werden, die es ermöglicht, die Aggregation zumindest deutlich zu minimieren. Dies gelang durch Mahlversuche in einem

Attritor (Rührwerkskugelmühle), wobei die Mahlbedingungen auf 30 min bei 1200 min^{-1} festgelegt werden konnten. Als Medium wurde 2-Propanol verwendet und es kamen SiC-Mahlkugeln zum Einsatz. Der Erfolg dieser Mahlung, insbesondere eine echte Zerkleinerung der reaktionskalzinierten Pulver, konnte durch die spezifische Oberfläche, die Dichte und die Teilchengrößenverteilung der verschiedenen Pulver vor und nach der Mahlung belegt werden.

Da das Pulver nach der Mahlung immer noch teilweise aggregiert war, kam zur Verdichtung der Pulver nur ein druckunterstütztes Sintern in Frage (so genanntes Heißpressen). In einer Versuchsreihe erwiesen sich die Parameter $1 \text{ h}/1700 \text{ °C}/35 \text{ MPa}/\text{N}_2$ am ehesten als geeignet, um dichte Sinterkörper ($\geq 98 \text{ \% d. Th.}$) mit zufrieden stellenden mechanischen Eigenschaften zu erzeugen. Für die Pulver mit 10 Gew.-% SiC, die mit einem hydrophoben Aerosil und einem Furnaceruß sowie einem hydrophilen Aerosil und einem Gasruß nach den Routen PAC und POF hergestellt wurden, wurde die Sintertemperatur auf Grund des erhöhten Fremdphasenanteils um 50 °C erhöht.

Unter diesen Bedingungen konnten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Komposite mit mittleren Matrixkorngrößen kleiner als $2 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden. Lediglich die Proben aus dem POG- System sowie die Referenzproben aus Al_2O_3 und einem kommerziell erhältlichen SiC wichen mit Matrixkorngrößen von ca. $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ resp. $4 \text{ }\mu\text{m}$ deutlich davon ab. Mit Hilfe von REM/TEM Aufnahmen konnten die SiC Partikel sowohl innerhalb der Matrixkörner als auch auf den Korngrenzen detektiert werden, wobei die SiC Partikel überwiegend in intragranularer Position zu finden waren. Der Grund dafür ist das bereits während der Reaktionskalzinierung stattfindende Zusammensintern der Matrixkörner, die dabei bereits gebildetes SiC einschließen.

Die mit der ICL-Methode gemessenen Zähigkeiten zeigten bei allen in situ hergestellten Systemen eine Steigerung im Vergleich zum reinen Matrixmaterial. Dabei konnte in den Systemen RC, POF und POG für Komposite mit 5 Gew.-% SiC eine Zähigkeit von mehr als $2,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ gemessen werden, wobei die Berechnung nach einem Ansatz von Anstis für eine radiale Rissausbreitung erfolgte. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bei allen Kompositen um einen Härteeindruck herum Palmqvist- Risse entstehen, was eine Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{IC} nach dem Ansatz von Niihara für die Ausbreitung von Palmqvist- Rissen erlaubt. Die Systeme RC, POF und POG zeigten auch hier die besten Werte von mehr als $5,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, im System PAC konnte ebenfalls eine Zähigkeit von mehr als $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ gemessen werden. Somit heben sich die auf diese Weise bestimmten Zähigkeiten deutlich vom Stand der Technik ab.

In allen Systemen, die in situ hergestelltes SiC enthielten, konnte mit Ausnahme des Systems RC eine Steigerung der Festigkeit im Vergleich zur Matrix erzielt werden. Dabei hat

sich gezeigt, dass Systeme, in denen ein hydrophiles SiO_2 eingesetzt wurde, auf Grund der erzielten Festigkeiten besser geeignet sind. So konnte in den Systemen POF und POX, die unter Verwendung eines hydrophilen SiO_2 und verschiedener Rußsorten hergestellt wurden, für 5 Gew.-% SiC eine Festigkeit von 540 MPa im normalen Bearbeitungszustand erzielt werden, die Systeme mit einem hydrophoben SiO_2 (PAC und PAF) brachten es auf 497 MPa bzw. 447 MPa. Im geglühten Zustand konnte im System PAC sowie den Systemen POX und POF eine Festigkeit von 625 MPa (PAC), 630 MPa (POX) und 635 MPa (POF) gemessen werden. Diese Steigerung ist auf das Ausheilen von Mikrorissen und auf den Abbau von Spannungen zurückzuführen, die während der Bearbeitung der Biegestäbchen in den Werkstoff eingetragen wurden. Dabei zeigt sich auch, dass die Festigkeit im geglühten Zustand nicht mehr von den Ausgangsstoffen abhängig ist. Bei Matrixkorngrößen um 1 μm konnten in den drei Systemen annähernd gleiche Festigkeiten erzielt werden.

Eine unter Verwendung eines hydrophoben Aerosil und eines Furnacerußes (System PAC) hergestellte Probe mit 10 Gew.-% SiC besaß nach einer Glühung (2 h/1300 °C/Ar) eine Festigkeit von 640 MPa, die entsprechende Probe eines Systems mit hydrophilem SiO_2 und einem Gasruß (System POF) wies eine Festigkeit von 570 MPa auf.

Eine Politur der Seitenflächen von Proben aus dem System POF mit 5 und 10 Gew.-% SiC (POF-HP-2 mit 5 Gew.-% SiC sowie POF-HP-7 mit 10 Gew.-% SiC) lieferte Festigkeiten, die gegenüber dem normalen Bearbeitungszustand deutlich verbessert waren (POF-HP-2 mit 635 MPa gegenüber 540 MPa und POF-HP-7 mit 750 MPa gegenüber 335 MPa).

Daher konnte auch für die Biegefestigkeit kein eindeutiger Verlauf angegeben werden. Abhängig vom Bearbeitungszustand der Proben ergeben sich gerade im Bereich bis 10 Gew.-% SiC bei drei Bearbeitungszuständen drei Verlaufsmöglichkeiten. Der in dieser Arbeit definierte „normale“ Bearbeitungszustand der Biegestäbchen (Polieren der Zugseite und Abrunden der Kanten) deutet im System PAC auf ein Maximum bei 5 Gew.-% SiC hin. Werden die Proben vor der Biegeprüfung jedoch geglüht (2 h/1300 °C/Ar), sind die Festigkeiten nahezu identisch, was auf die nahezu gleiche mittlere Matrixkorngröße zurückgeführt werden kann.

Diese Aussagen werden durch die im System POF gemessenen Festigkeiten bestätigt. Nimmt man jedoch die Festigkeiten der Proben des POF- Systems (ein hydrophiles SiO_2 und ein Gasruß zur SiC- Bildung), bei denen zusätzlich die Seitenflächen poliert wurden, als Grundlage zur Beurteilung des Festigkeitsverlaufes, kann man wiederum zu der Auffassung gelangen, dass die Festigkeit mit zunehmendem SiC- Gehalt ansteigt, wobei hier sicherlich auch ein Korngrößeneffekt eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Als Fazit kann gesagt werden, dass der Einfluss der mittleren Größe der Matrixkörner auf die Festigkeit größer ist als der unmittelbare Einfluss des SiC- Gehaltes.

Die Zielsetzungen dieser Arbeit konnten im Wesentlichen erreicht werden. Zunächst gelang mittels carbothermischer Reduktion von SiO_2 - Pulvern die Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Kompositpulver, die durch Heißpressen zu Kompositen mit einer homogenen SiC- Verteilung verdichtet werden konnten. Dabei konnte eine Abhängigkeit der SiC- Verteilung von den verwendeten Ausgangsstoffen gefunden werden, denn nur bei den Systemen, die mit einem hydrophilen SiO_2 - Pulver hergestellt wurden, konnte eine überwiegend intragranulare Position der SiC- Partikel festgestellt werden. Die mechanischen Eigenschaften der Komposite zeigten eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum Matrixwerkstoff und reichen zum Teil über den Stand der Technik hinaus. Eine Aussage zum Verlauf der qualitativen Abhängigkeit der Festigkeit vom SiC- Gehalt konnte jedoch nicht gemacht werden, weil der Verlauf eine starke Abhängigkeit vom Bearbeitungszustand der Proben aufwies (siehe Abbildung 104 und S. 191).

Aufgrund der vorliegenden Arbeit kann gefolgert werden, dass weitere Optimierungsversuche in erster Linie bei der Verringerung der kritischen Fehlergröße einsetzen müssen, um die mechanischen Eigenschaften weiter zu verbessern. Wie einzelne Biegestäbchen z.B. bei POF-HP-7 zeigen, ist das Potential, hohe Festigkeiten zu erzielen, auf jeden Fall gegeben, auch wenn es bei keramischen Werkstoffen immer zu einer Streuung der Festigkeitswerte kommen wird. Eine wesentliche Ursache der Fehler stellt die Aggregation der Korundpartikel während der Reaktionskalzinierung dar. Selbst nach dem Mahlen sind dabei große Strukturen zu finden, die nicht einmal durch die Druckunterstützung beim Heißpressen eliminiert werden können. Das Optimierungspotential umfasst also hauptsächlich die Pulverherstellung und Pulveraufbereitung. Eine Modifikation der Mahlbedingungen zur Verbesserung der Teilchengrößenverteilung dürfte wenig Erfolg versprechend sein, da die Aggregate lokal sehr hohe Härten und Zähigkeiten besitzen, wodurch eine Echtzerkleinerung deutlich erschwert wird. Die Maßnahmen müssen also ganz klar darauf abzielen, die Aggregation bei der Reaktionskalzinierung zu vermeiden bzw. deutlich zu reduzieren. Der in dieser Arbeit verwendete Ofentyp ist auf Grund des engen Querschnittes, durch den der Abtransport der gasförmigen Zwischen- und Endprodukte sowie des Schutzgases erfolgt, nur bedingt geeignet. Im Verlauf der Reaktionskalzinierung kam es des Öfteren zu Druckanstiegen im Ofenraum, wodurch die Reaktion gehemmt wurde und dem Matrixpulver mehr Zeit zum Kornwachstum blieb. Aber auch eine schonendere Trennung der Biegestäbchen könnte die Festigkeit positiv beeinflussen.

7. Literaturverzeichnis

- 1: W. Schedler; "Hartmetall für den Praktiker "; VDI-Vlg. Düsseldorf, 1988
- 2: R. Riedel; „Nicht-oxidische Keramiken aus anorganischen Vorstufen“; Borntreger-Vlg. Berlin-Stuttgart, 1993
- 3: R. Danzer, R. Telle; "Gefüge und Bruch von Hochleistungskeramiken"; Gefüge und Bruch: Werkstoffprüftagung 9 Leoben 31.05.-02.06.1989 Vlg. Borntreger, S. 463-479
- 4: J. Seidel, N. Claussen, J. Rödel; „Reliability of Alumina Ceramics: Effect of Grain Size“; J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 395-404
- 5: P. Chantikul, S.J. Bannison, B.R. Lawn; „Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina“; J. Am. Ceram. Soc. 73 [8] 2419-2427 (1990)
- 6: S.C. Carniglia; „Reexamination of Experimental Strength-vs-Grain-Size Data for Ceramics“; J. Am. Ceram. Soc. 55 [5] 243-249 (1972)
- 7: F.F. Lange; "Powder processing science and technology for increased reliability"; J. Am. Ceram. Soc. 72 [1], 3-15 (1989)
- 8: A. Roosen, K. Seitz; "Powder Surface Chemistry in Ceramics Powder Processing"; cfi/Ber. DKG 74 (5) 230-234 (1997)
- 9: W. Hermel, C. Schubert, H.J. Richter; "Korrelation in der Kette Pulvereigenschaften-Processing-Werkstoff- und Bauteileigenschaften"; In: Oberflächen keramischer Pulver – Charakterisierung, Eigenschaften, Processing (Fortschrittsbericht DKG 9 15.-16. Dez. 1993, Saarbrücken) DKG (1994) 131-139
- 10: T. Koyama, S. Uchida, A. Nishiyama; „Effect of Microstructure on Mechanical Properties and Cutting Performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ Ceramics“; J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 100 (1992) 521-525
- 11: L.C. Stearns, M.P. Harmer; "Particle-Inhibited Grain Growth in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$: I, Experimental Results"; J. Am. Ceram. Soc. 79 [12] 3013-3019 (1996)
- 12: K. Niihara, K. Izaki, T. Kawakami; "Hot-pressed $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-32% SiC}$ nanocomposite from amorphous Si-C-N powder with improved strength above 1200 °C"; J. Mater. Sci. Let. 10(1990) 112-114
- 13: K. Niihara; "New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites"; J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., Vol. 99 (1991), 945-952
- 14: K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino; "New Nanocomposite Structural Ceramics"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 286 (1993) 405-412
- 15: A. Nakahira, K. Niihara; "Sintering Behaviour and Consolidation Process for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanocomposites"; J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 100 (1992) 454-458
- 16: J. Zhao, L.C. Stearns, M.P. Harmer, H.M. Chan, G.A. Miller, R.F. Cook; "Mechanical Behaviour of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites"; J. Am. Ceram. Soc. 76[2] 503-510 (1993)

- 17: I. Levin, W.D. Kaplan, D.G. Brandon, A.A. Layous; "Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC Nanocomposites"; J. Am. Ceram. Soc. 78[1] 254-256 (1995)
- 18: L.C. Stearns, J. Zhao, M.P. Harmer; "Processing and Microstructure Development in Al₂O₃-SiC Nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992) 473-477
- 19: C.C. Anya, S.G. Roberts; "Pressureless Sintering and Elastic Constants of Al₂O₃-SiC Nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 565-573
- 20: H.K. Schmid, M. Aslan, S. Assmann, R. Naß, H. Schmidt; "Microstructural characterisation of Al₂O₃-SiC nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 39-49
- 21: Y.K. Jeong, K. Niihara; "Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites"; NanoStructured Materials, Vol. 9 193-196, 1997
- 22: C.N. Walker, C.E. Borsa, R.I. Todd, R.W. Davidge, R.J. Brook; "Fabrication, Characterisation and Properties of Alumina Matrix Nanocomposites"; Br. Ceram. Proc. 53 (1994) 249-264
- 23: H.Z. Wu, C.W. Lawrence, S.G. Roberts, B. Derby; "The strength of Al₂O₃/SiC nanocomposites after grinding and annealing"; Acta Mater. Vol. 46(11), 3839-3848 (1998)
- 24: C.C. Anya; "Microstructural nature of strengthening and toughening in Al₂O₃-SiC(P) nanocomposites"; J. Mat. Sci. 34 (1999) 5557-5567
- 25: M.I. Nieto, P. Miranzo, S. deAza, J.S. Moya; "Effect of Atmosphere on Microstructural Evolution of Pressureless Sintered Al₂O₃/SiC Composites"; J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 100 (1992) 464-467
- 26: L. Carroll, M. Sternitzke, B. Derby; "Silicon carbide particle size effects in alumina-based nanocomposites"; Acta mater. Vol. 44, 11, 4543-4552, 1996
- 27: M. Sternitzke, B. Derby, R.J. Brook; "Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructure and mechanical properties"; J. Am. Ceram. Soc. 81 [1] 41-48
- 28: R.J. Conder, C.B. Ponton, P.M. Marquis ; "Processing of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites"; Br. Ceram. Proc. (1993) 51(Nanoceramics), 105-115
- 29: B. Su, M. Sternitzke; "A novel Processing Route for Alumina/SiC Nanocomposites by Si-Polymer Pyrolysis"; 4th Euro Ceramics, Vol. 4, 109-116
- 30: Y. Xu, A. Nakahira, K. Niihara; "Effects of different states of SiC on the microstructural development of Al₂O₃-SiC nanocomposite"; Ceram. Trans. (1994) 44 (Mat. Proc. & Design), 275-283
- 31: C.E. Borsa, R.J. Brook; "Fabrication of Al₂O₃/SiC nanocomposites using a polymeric precursor for SiC"; Ceram. Trans. (1995) 51(Ceram. Proc. Sci.&Tech.), 653-657
- 32: C. Courtois, A. Rabih, D. O'Sullivan, A. Leriche, B. Thierry; "Fabrication of various nanocomposites starting from hydrothermal powder mixtures"; Key Eng. Mater. Vols. 132-136 (1997), 1010-1013

- 33: C.E. Borsa, N.M.R. Jones, R.J. Brook, R.I. Todd; "Influence of Processing on the Microstructural Development and Flexure Strength of Al₂O₃/SiC Nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 865-872
- 34: H.Z. Wang, L. Gao, L.H. Gui, J.K. Guo; "Preparation and properties of intragranular Al₂O₃-SiC nanocomposites"; NanoStructured Materials Vol. 10(6), 947-953 (1998)
- 35: L.S. Abovyan, H.H. Nerisyan, S.L. Kharatyan, R. Orru, R. Saiu, G. Cao, D. Zedda; "Synthesis of Alumina-Silicon Carbide Composites by Chemically Activated Self-Propagating Reactions"; Ceramics International 27 (2001) 163-169
- 36: S. Ananthakumar, U.S. Haresh, A.D. Damodaran, K.G.K. Warriar; "Microwave Processing of Boehmite Coated SiC Composite Precursors for Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites"; J. Mat. Sci. Let. 17 (1998) 145-148
- 37: M. Sternitzke, M. Klatt, P. Twigg, B. Derby; "SiC Particle Size Related Properties in Alumina Matrix Nanocomposites"; Silic. Ind. (1998) 63 (9-10), 129-135
- 38: M. Poorteman, F. Descamps, F. Cambier, D. O'Sullivan, B. Thierry, A. Leriche; "Optimisation of dispersion of nanosize SiC particles into alumina matrix and mechanical properties of corresponding nanocomposite"; Ceramics: charting the future, P. Vincenzini (Ed.), 1995, 2069-2076
- 39: D.W. Richerson; "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker Inc. 1992
- 40: R.W. Steinbrech; "Toughening Mechanisms for Ceramic Materials"; J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992) 131-142
- 41: M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi, H.S. Yoon; "Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress"; J. Am. Ceram. Soc. 73 [5] 1382-1391 (1990)
- 42: K. Niihara, A. Nakahira, M. Inoue; "Sintering Process and Mechanical Properties for Oxide-Based Nanocomposites"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 271 (1992) 589-593
- 43: L.C. Stearns, M.P. Harmer; "Particle-Inhibited Grain Growth in Al₂O₃/SiC: II, Equilibrium and Kinetic Analyses"; J. Am. Ceram. Soc. 79 [12] 3020-3028 (1996)
- 44: M. Sternitzke; "Review: Structural Ceramic Nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1061-1082
- 45: J. Hopf; "Einfluss von Probengeometrie und -Bearbeitung auf die Festigkeit von Al₂O₃/SiC Nanokompositen"; Leibniz-Institut für Neue Materialien (Hrsg.): Jahrestätigkeitsbericht 2002, Saarbrücken (2003), S. 87-88
- 46: R.W. Davidge, R.J. Brook, F. Cambier, M. Poorteman, A. Leriche, D. O'Sullivan, S. Hampshire, T. Kennedy; "Fabrication, properties and modelling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide"; Br. Ceram. Trans. 96/3 (1997), 121-127
- 47: Z.Y. Deng, J.L. Shi, Y.F. Zhang, D.Y. Jiang, J.K. Guo; "Pinning Effect of SiC Particles on Mechanical Properties of Al₂O₃/SiC Ceramic Matrix Composites"; J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 501-508
- 48: R.J. Todd; "Alumina/SiC Nanocomposites: Big Things from Small Packages"; Br. Ceram. Proc. (1996) 55(21st century ceramics), 225-238

- 49: M. Sternitzke, E. Dupas, P. Twigg, B. Derby; "Surface mechanical properties of alumina matrix nanocomposites"; *Acta Mater.* 45 (10), 3963-3973 (1997)
- 50: L. Gao, H.Z. Wang, J.S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, S.D. De la Torre; "Fabrication and Mechanical Properties of Nano-SiC-Oxide Composites" *Key Eng. Mat.* 161-163 (1999), 401-406
- 51: A.J. Winn, R.I. Todd; "Microstructural Requirements for Alumina-SiC Nanocomposites"; *Br. Ceram. Trans.* 98 (5) 219-224 (1999)
- 52: R.W. Davidge, P.C. Twigg, F.L. Riley; "Effects of Silicon Carbide Nanophase on the Wet-Erosive Wear of Polycrystalline Alumina"; *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 799-802
- 53: S. Jiao, M. Jenkins, R.W. Davidge; "Interfacial Fracture Energy – Mechanical Behaviour Relationship In $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ And $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Nanocomposites"; *Acta mater.* Vol. 45, 1, 149-156, 1997
- 54: S. Jiao, M.L. Jenkins; "Crack Deflection and Interfacial Fracture Energies in Alumina/SiC and Alumina/TiN Nanocomposites"; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 457 (1997) 401-406
- 55: C.C. Anya; "Microcracking and its toughening effect in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_{(P)}$ nanocomposites"; *J. Mat. Sci. Let.* 16 (1997), 1300-1302
- 56: J. Fang, M.P. Harmer, H.M.Chan; "Evaluation of subgrain formation in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ nanocomposites"; *J. Mater. Sci.* 32(1997) 3427-3433
- 57: I. Levin, W.D. Kaplan, D.G. Brandon; "Residual Stresses in Alumina-SiC Nanocomposites"; *Acta Mater.* 42 (1994) 1147-1154
- 58: S. Jiao, C.E. Borsa, C.N. Walzer; "The Microstructure of Alumina Ceramics Containing Nanoparticles of Silicon Carbide or Titanium Nitride"; *Silic. Ind.* 7-8 (1995) 211-214
- 59: G. Pezzotti, V. Sergo, K. Ota, O. Sbaizero, N. Muraki, T. Nishida, M. Sakai; "Residual Stresses and Apparent Strengthening in Ceramic Matrix Nanocomposites"; *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 104 (1996) 473-479
- 60: T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa, K. Niihara; "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites"; *J. Am. Ceram. Soc.* 81[6] 1453-1460 (1998)
- 61: J. Luo, R. Stevens; "The Role of Residual Stress on the Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 vol.-% SiC}$ Nanocomposites"; *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997), 1565-1572
- 62: F. Meschke, P. Alves-Riccardo, G.A. Schneider, N. Claussen; "Failure behaviour of alumina and alumina/silicon carbide nanocomposites with natural and artificial flaws"; *J. Mater. Res.* Vol. 12, 12 (1997), 3307-3315
- 63: P. Descamps, D. O'Sullivan, M. Poorteman, J.S. Descamps, A. Leriche, F. Cambier; "Creep Behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Nanocomposites"; *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2475-3485

- 64: A.J. Winn, Z.C. Wang, R.I. Todd, F.R. Sale; "Alumina-SiC Nanocomposites by Mixed Powder and Chemical Routes: A Preliminary Examination of Microstructure and Response to Abrasion"; *Silicon Ind.* 63 (11-12) 147-152 (1998)
- 65: S. Assmann; „Eigenschaften von drucklos gesinterten Al₂O₃/SiC Kompositen hergestellt über kolloidale Verarbeitungstechniken für nanokristalline Rohstoffe“; Dissertation, Saarbrücken, 1998
- 66: M. Aslan, C. Dörr, R. Naß, H. Schmidt; „Microstructural Development and Mechanical Properties of Pressureless Sintered α -Al₂O₃/SiC Composites“; *Ceram. Trans.* 51 (Ceram. Proc. Sci. & Techn.) 1995, 665-669
- 67: Y.-K. Jeong, A. Nakahira, P.E.D. Morgan, K. Niihara; "Effect of Milling Conditions on the Strength of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites"; *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [5] 1307-1309 (1997)
- 68: J. Perez-Rigueiro, J.Y. Pastor, J. Llorca, M. Elices, P. Miranzo, J.S. Moya; "Revisiting the Mechanical Behaviour of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites"; *Acta Mater.* 46 (1998) 5399-5411
- 69: Y.-H. Choa, A. Nakahira, K. Niihara ; « Microstructure and Mechanical Properties of SiC-Platelet Reinforced Al₂O₃/SiC- Particle Hybrid Composites"; *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 3143-3149
- 70: H.Z. Wang, L. Gao, J.K. Guo; "The Effect of Nanoscale SiC Particles on the Microstructure of Al₂O₃ Ceramics"; *Ceramics International* 26 (2000) 391-396
- 71: Y. Xu, A. Nakahira, K. Niihara; "Characteristics of Al₂O₃-SiC Nanocomposite Prepared by Sol-Gel Processing"; *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, Vol. 102 (1994), 310-312
- 72: Q.Z. Yang, T. Troczynski; "Alumina Sol-Assisted Sintering of SiC-Al₂O₃ Composites"; *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [4] 958-960 (2000)
- 73: U.S. Haareesh, A.D. Damodaran, K.G.K. Warriar; "Sol-Gel Precursor for Alumina-Silicon Carbide Nanocomposite through Controlled Flocculation and Humidity Drying"; *Br. Ceram. Trans.* 96 (3) 99-101 (1997)
- 74: U.N.S. Hareesh, M. Sternitzke, R. Janssen, N. Clausen, K.G. Warriar; "Processing and Properties of Sol-Gel-Derived Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites"; *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [6] 1024-1030 (2004)
- 75: R.H. Golschmidt, A. Kiminami, M.R. Morelli, D.C. Folz, D.E. Clark; "Synthesis of Al₂O₃/SiC Powders Using Microwave-Induced Combustion Reaction"; *Mater. Trans.* 42 (8) 1661-1666 (2001)
- 76: B. Su, M. Sternitzke, C.E. Borsa, R.J. Brook; "Pyrolysis of Al₂O₃-SiC Nanocomposite Powder using Pre-ceramic Polymer as SiC Precursor"; *Br. Ceram. Proc.* (1996) 55(21st century ceramics), 13-22
- 77: C.E. Borsa, F.M. Spiandorello, R.H.G.A. Kiminami; "Synthesis and Characterisation of Al₂O₃/SiC Powders from Natural Aluminosilicates"; *Mat. Sci. For.* Vol. 299-300, 57-62 (1999)
- 78: A. Amroune, G. Fantozzi; "Synthesis of Al₂O₃-SiC from Kyanite Precursor"; *J. Mater. Res.* 16(6) 1609-1613 (2001)

- 79: A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois, J.P. Deloume, B. Durand, R. Halimi; "Formation of Al₂O₃-SiC Powder from Andalusite and Carbon"; *Mat. Sci. Eng. A* 290 (1-2) 11-15 (2000)
- 80: S.-B. Kim; "Synthesis of Al₂O₃/SiC Composites by the SHS Microwave Heating Process"; *Metals and Mater. Int.* 8 (5) 455-458 (2002)
- 81: J.H. Lee, C.Y. An, C.W. Won, S.S. Cho, B.S. Chun; "Characteristics of Al₂O₃-SiC Composite Powder Prepared by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process and its Sintering Behaviour"; *Mat. Res. Bull.* 35 (2000) 945-954
- 82: H.M. Lee, H.L. Lee, H.J. Lee; "Submicron Al₂O₃/SiC Composite Powder Preparation by SHS Technique"; *J. Mater. Sci. Let.* 14 (1995) 1515-1517
- 83: L.C. Pathak, D. Bandyopadhyay, S. Srikanth, S.K. Das, P. Ramachandrarao; "Effect of Heating Rates on the Synthesis of Al₂O₃-SiC Composites by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Technique"; *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [5] 915-920 (2001)
- 84: R. Tomoshige, T. Ashitani, H. Yatsukawa, R. Nagase, A. Kato, K. Sakai; "Synthesis of Ceramic Compounds Utilizing Woody Waste Materials and Rice Husk"; *Mat. Sci. For. Vols.* 437-438 (2003) 411-414
- 85: D. O'Sullivan, M. Poorteman, B. Thierry, A. Leriche, P. Descamps, F. Cambier; "Comparison of Properties of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites Processed in Aqueous and Organic Media"; *Silic. Ind.* 61 (11/12) 235-241 (1996)
- 86: G.R. Anstis, P. Chantikul B.R. Lawn, D.B. Marshall; "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements"; *J. Am. Ceram. Soc.* 64[9] 533-538 (1981)
- 87: P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn, D.B. Marshall; "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method"; *J. Am. Ceram. Soc.* 64 [9] 539-543 (1981)
- 88: H. Schaumburg (Ed.); "Werkstoffe der Elektrotechnik: Keramik"; Teubner-Vlg. Stuttgart, 1994
- 89: L. Gao, H.Z. Wang, J.S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, S.D.D.L. Torre; "Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC-Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering"; *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999), 609-613
- 90: C.E. Borsa, S. Jiao, R.I. Todd, R.J. Brook; "Processing and Properties of Al₂O₃/SiC Nanocomposites"; *J. Micr.* 177 (3) 305-312 (1995)
- 91: W. Schatt; „Sintervorgänge“; VDI-Vlg., Düsseldorf, 1992
- 92: A. Piciacchio, S.-H. Lee, G.L. Messine; "Processing and Microstructural Development in Alumina-Silicon Carbide Intragranular Particulate Composites"; *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [8] 2157-2164 (1994)
- 93: R.H. Müller; „Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung, Dateninterpretation“; Wiss. Vlg.-Ges. mbH, Stuttgart, 1996

- 94: R. Nitzsche, H. Friedrich, W. Hermel; "Electro kinetic Surface Investigations for Processing of Ceramic Powders"; P. Vincencini (Ed.): "Ceramics today – Tomorrow's Ceramics", Elsevier Science Publishers B.V. (1991) 1063-1071
- 95: M. Wolske; "Oberflächenladung und rheologische Eigenschaften von Aluminiumoxid-Suspensionen"; cfi/Ber. DKG 68 (10/11) 513-519 (1991)
- 96: M.K.M. Hruschka, W. Si, S. Tosatti, T.J. Graule, L.J. Gauckler; "Processing of β -Silicon Nitride from Water-Based α -Silicon Nitride, Alumina and Ytria Powder Suspensions"; J. Am. Ceram. Soc. 82 [8] 2039-2043 (1999)
- 97: K. Hirakata, W.E. Rhine, M.J. Cima; "Organic Acid Adsorption on Lead Titanate Surfaces"; J. Am. Ceram. Soc. 78 [9] 2563-2565 (1995)
- 98: R.J. Jiggins, W.E. Rhine, M.J. Cima, H.K. Bowen; "Ceramic Surface Reactions and Carbon Retention during Non-Oxidative Binder Removal: Al_2O_3 /Poly(methyl methacrylate) at 20 °C to 700 °C"; J. Am. Ceram. So c. 77 [9] 2243-2253 (1994)
- 99: A. Bleier, C.G. Westmoreland; "Effects of pH and Particle Size on the Processing of and the Development of Microstructure in Alumina-Zirconia Composites"; J. Am. Ceram. Soc. 74 [12] 3100-3111 (1991)
- 100: H. Schmidt, R. Naß; „Verfahren zur Herstellung homogener Mehrkomponenten-Dispersionen und davon abgeleitete Produkte“; Offenlegungsschrift DE 4411862 A1
- 101: T. Garino; "Heterocoagulation as an Inclusion Coating Technique for Ceramic Composite Processing"; J. Am. Ceram. Soc. 75 [3] 514-518 (1992)
- 102: R. Nonninger; "Entwicklung eines stabilen Gießschlickers für das Schlickergießen von SiC"; Dissertation, Saarbrücken, 1995
- 103: L. Bergström, E. Liden; „Effects of Surface Modification on the Adsorption Behaviour of Silicon Nitride Powders in Non-Aqueous Media“; Ceram. Trans. 22 (1991) 289-295
- 104: H. Nakamura, M. Yoshinaga, S. Nagashima, A. Kato; "Preparation of SiC Particles Coated with Alumina Hydrate: Effect of Reaction Condition on Particle Coalescence"; J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 1329-1335
- 105: E. Liden, L. Bergström, M. Persson, R. Carlsson; "Surface Modification and Dispersion of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders"; J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 361-368
- 106: H. Yoshimatsu, A. Osaka, Y. Miiura, H. Kawasaki; " Al_2O_3 Coating on MgO Particles"; J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 99 (1991) 578-583
- 107: D.C. Agrawal, S.B. Majumder, G.V. Ramani; „Coated Powders for Ceramics and Composites“; Key Eng. Mat. Vol. 56-57 (1991) 165-182
- 108: E.P. Luther, F.F. Lange, D.S. Pearson; "Alumina Surface Modification of Silicon Nitride for Colloidal Processing"; J. Am. Ceram. Soc. 78 [8] 2009-2014 (1995)
- 109: Y. Wang, M. Sasaki, T. Hirai; „Density and microstructure of CVD SiC-C nanocomposites“; J. Mater. Sci. 26 (1991) 6618-6624
- 110: I.-S. Seog, C.H. Kim; "Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method"; J. Mater. Sci. 28 (1993) 3277-3282

- 111: V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan; "Synthesis of Silicon Carbide through the Sol-Gel-Process from Different Precursors"; J. Mater. Sci. 30 (1995) 2686-2693
- 112: S.-H. Chen, C.-I. Lin; "Phase Transformations in Silicon-Containing Solid Sample During Synthesis of Silicon Carbide through Carbothermal Reduction of Silicon Dioxide"; J. Mater. Sci. Let. 17 (1998) 657-659
- 113: C.Y. Chen, C.I. Lin, S.H. Chen; "Kinetics of Synthesis of Silicon Carbide by Carbothermal Reduction of Silicon Dioxide"; Br. Ceram. Trans. 99 (2) 57-62 (2000)
- 114: F.K. vanDijen, R. Metselaar; "The Chemistry of the Carbothermal Synthesis of β -SiC: Reaction Mechanism, Reaction Rate and Grain Growth"; J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 177-184
- 115: R.V. Krishnarao; "Formation of SiC Whiskers from Rice Husk Silica-Carbon Black Mixture: Effect of Preheat Treatment"; J. Mat. Sci. Let. 12 (1993) 1268-1271
- 116: V.M. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar; "Low-Temperature Synthesis of Sinterable SiC Powders by Carbothermic Reduction of Colloidal SiO₂"; J. Mater. Sci. 27 (1992) 2705-2712
- 117: S.H. Chen, C.I. Lin; "Effect of Contact Area on Synthesis of Silicon Carbide through Carbothermal Reduction of Silicon Dioxide"; J. Mat. Sci. Let. 16 (1997) 702-704
- 118: Schumann; Metallographie
- 119: „High Purity Aluminas“; Firmenschrift der Condea Chemie GmbH
- 120: „Was ist Ruß?“; Firmenschrift der Degussa AG
- 121: „Degussa-Pigmentruße und Degussa-Pigmentruß- Präparationen für Sondergebiete“; Schriftenreihe Pigmente Nr. 74, Degussa AG
- 122: "Pigmentruße für Kunststoffe"; Schriftenreihe Pigmente Nr. 40, Degussa AG, 6. Aufl. (1988)
- 123: „Aerosil® als Rohstoff“; Schriftenreihe Pigmente, Nr. 26 Degussa AG
- 124: Y.-J. Lin, C.-P. Tsang; „The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders“; Ceramics International 29 (2003) 69-75
- 125: B.S. Mitchell, H. Zhang, N. Maljkovic, M. Ade, D. Kurtenbach, E. Müller; „Formation of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder from Chlorine-Containing Polycarbosilane Precursors“; J. Am. Ceram. Soc. 82 [8] 2249-2251 (1999)
- 126: R.H. Golschmidt, A. Kiminami, M.R. Morelli, D.C. Folz, D.E. Clark; "Synthesis of Al₂O₃/SiC Powders Using Microwave-Induced Combustion Reaction"; Mater. Trans. 42 (8) 1661-1666 (2001)
- 127: P. Gorthy, M. Pudukottah; "Production of Silicon Carbide from Rice Husks"; J. Am. Ceram. Soc. 82 [6] 1393-1400 (1999)
- 128: V.D. Krstic; "Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders"; J. Am. Ceram. Soc. 75 [1] 170-174 (1992)

- 129: N. Klingner, E.L. Strauss, K.L. Komarek; "Reactions between Silica and Graphite"; J. Am. Ceram. Soc. 49 [7] 369-375 (1966)
- 130: M. Saito, S. Nagashima, A. Kato; "crystal growth of SiC whisker from the SiO(g)-CO system"; J. Mat. Sci. Let. 11 (1992), 373-376
- 131: E. Bouillon, D. Mocaer, J.F. Villeneuve, R. Pailler, R. Naslain, M. Monthieux, A. Oberlin, C. Guimon, G. Pfister ; "Composition-Microstructure-Property Relationships in Ceramic Monofilaments Resulting from the Pyrolysis of a Polycarbosilane Precursor at 800 °C to 1400 °C"; J. Mat. Sci. 26 (1 991) 1517-1530
- 132: C.C. Anya, S.G. Roberts; "Indentation fracture toughness and surface flaw analysis of sintered alumina/SiC nanocomposites"; J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 1107-1114
- 133: K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman; "Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios"; J. Mat. Sci. Let. 1 (1982), 13-16
- 134: K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman; "Further Reply To "Comment On 'Elastic/Plastic Indentation Damage In Ceramics: The Median/Radial Crack System' "; J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C-116
- 135: D. Sciti, D.D. Fabbriche, A. Bollosi; "Fabrication and characterisation of alumina-silicon carbide nanocomposites"; Key Eng. Mater. Vols. 132-136 (1997), 2001-2004
- 136: D. Sciti, J. Vicens, A. Bellosi; "Microstructure and Properties of Alumina-SiC Nanocomposites prepared from Ultrafine Powders"; J. Mater. Sci. 37 (2002) 3747-58
- 137: Y.K. Jeong, A. Nakahira, K. Niihara; "Effects of Additives on Microstructure and Properties of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites"; J. Am. Ceram. Soc. 82 [12] 3609-3612 (1999)