

Strukturuntersuchungen und Optimierungen von Korund-Keramikfasern

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Christina Bauder
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Franz Effenberger
Mitberichter:	Prof. Dr. Karl Brederock
Eingereicht am:	15. Dezember 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Januar 2011

Institut für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF) Denkendorf

2010

Danksagungen

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Franz Effenberger für das Überlassen eines interessanten Themas und die hervorragende Betreuung.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Karl Bredereck für die Hilfestellungen und Anregungen im Doktorandenseminar.

Herrn Dr. Bernd Clauß danke ich für die ausgezeichnete fachliche Betreuung und Unterstützung bei meiner Arbeit, dass er sich immer Zeit genommen hat mit mir über fachliche und praktische Fragen zu diskutieren.

Herrn Ulrich Hageroth und Frau Sabine Henzler danke ich für die zahlreichen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen, die sie für meine Arbeit angefertigt haben.

Herrn Dr. Norbert Roesch von der Fa. Clariant danke ich für das zur Verfügungstellen der unterschiedlichen Precursoren, der Durchführung der Chloranalysen und die fachliche Unterstützung.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arndt Simon und Frau Viola Duppel vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, die für meine Arbeit hochauflösende TEM-Aufnahmen gemacht haben.

Herrn Dr.-Ing. Dietmar Koch und Herrn Jürgen Horvath von der Universität Bremen danke ich für die Durchführung der Hochtemperaturkriechversuche.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Ludwig Gauckler von der TH Zürich für die fachlichen Hilfestellungen.

Für die Unterstützung bei allen Fragen im Labor und das tolle Arbeitsklima während meiner Dissertation bedanke ich mich besonders bei Herrn Heiko Stolpmann, Herrn Achim Renftlen, Frau Stephanie Zinn, Herrn Gerhard Kurz, Herrn Michael Voß, Frau Alexandra Müller und all den anderen hilfsbereiten Mitarbeitern des ITCF.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, meinen Schwestern und meinem Mann für den liebevollen seelischen und moralischen Beistand während meiner Promotion.

Der erste Schluck aus dem Glas der
Naturwissenschaft macht ungläubig. Aber
auf dem Grund des Glases wartet Gott.

Werner Heisenberg

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Keramikfasern	3
3.1. Allgemeines	3
3.1.1. Struktur von Keramikfasern	5
3.1.2. Nichtoxidische Keramikfasern.....	6
3.1.3. Oxidische Keramikfasern	7
3.2. Korund-Keramikfasern.....	8
3.2.1. Korund (α -Al ₂ O ₃)	8
3.2.2. Kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern	10
3.2.3. Nextel 610.....	13
3.2.4. ITCF Korund-Keramikfaser	14
3.3. Einsatz von Keramikfasern als Werkstoffe	15
3.3.1. Historische Entwicklung	15
3.3.2. Anwendungen von Keramikfasern	16
3.3.3. Anforderungen an Keramikfasern in CMCs [82, 83]	17
4. Herstellung der Korund-Keramikfaser.....	19
4.1. Die Spinnmassenherstellung.....	20
4.1.1. Basisches Aluminiumchlorid als Korund-Precursor	22
4.1.2. Herstellung der Spinnmasse nach dem Lösungsprozess.....	23
4.2. Der Spinnprozess	24
4.2.1. Das strukturviskose Verhalten der Spinnmasse	24
4.2.2. Der Trockenspinprozess	26
4.3. Der Brennprozess.....	27
4.3.1. Das thermische Verhalten der Grünfaser	27
4.3.2. Der kontinuierliche Brennprozess	29
4.4. Generelle Strukturuntersuchungen.....	30
4.4.1. Röntgenstrukturuntersuchungen.....	30
4.4.2. Untersuchung der Kornstruktur.....	32
4.4.3. Untersuchung der Verteilung der Sinteradditive in der Korund- Keramikfaser	33

5. Optimierung der Korund-Keramikfasern mit Siliciumdioxid und Magnesiumoxid durch den Brennprozess.....	35
5.1. Vorgänge beim Brennen der Grünfaser zur Korund-Keramikfaser	35
5.1.1. Die Pyrolyse der organischen Bestandteile	36
5.1.2. Umwandlung des Korund-Precursors in Korund	37
5.1.3. Sintern der Korund-Keramikfaser [122]	39
5.2. Pyrolyse-Prozesse.....	44
5.2.1. Das thermische Verhalten der pyrolysierten Faser.....	44
5.2.2. Chlorgehalt nach der Pyrolyse.....	46
5.3. Brennen der Faser bis zur Bildung von Aluminiumoxid.....	47
5.3.1. Variation der Heizrate	47
5.3.1.1. Einfluss auf das thermische Verhalten im weiteren Verlauf des Brennprozesses.....	48
5.3.1.2. Einfluss auf die Struktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase	50
5.3.1.3. Einfluss auf die Korund-Keramikfaser	51
5.3.2. Variation der Haltezeit bei 850 °C, 900 °C und 950 °C.....	54
5.3.2.1. Einfluss auf das thermische Verhalten im weiteren Verlauf des Brennprozesses.....	54
5.3.2.2. Einfluss auf die Aluminiumoxid-Phase	57
5.3.2.3. Einfluss auf die Korund-Keramikfaser	59
5.4. Korund-Bildung und Sintern der Faser	62
5.4.1. Variation der Heizrate	62
5.4.1.1. Einfluss auf die Mikrostruktur	63
5.4.1.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.....	65
5.4.2. Variation der Sintertemperatur.....	66
5.4.2.1. Einfluss auf die Mikrostruktur	66
5.4.2.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.....	69
5.4.3. Variation der Haltezeit.....	73
5.4.3.1. Einfluss auf die Mikrostruktur	74
5.4.3.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.....	75

6. Optimierung der Korund-Keramikfaser durch Sinteradditive	77
6.1. Sinteradditive bei Korund	78
6.1.1. Silicium als Sinteradditiv	80
6.1.2. Magnesium als Sinteradditiv	82
6.1.3. Die Kombination von Silicium und Magnesium als Sinteradditive	85
6.2. Korund-Keramikfasern mit unterschiedlicher Menge an Silicium und Magnesium als Sinteradditive	87
6.2.1. Das thermische Verhalten der Grünfasern	88
6.2.2. Einfluss auf die Aluminiumoxid-Bildung	90
6.2.3. Einfluss auf die Massenabnahme	94
6.2.4. Einfluss auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser	98
6.2.5. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser	104
7. Hochtemperaturverhalten.....	110
7.1. Kornwachstum bei hohen Temperaturen	110
7.1.1. Theorie zur Kornwachstumskinetik	111
7.1.2. Kornwachstum bei Korund-Keramikfasern	117
7.1.3. Einfluss des Kornwachstums auf die Faserfestigkeit.....	123
7.2. Kriechen	125
7.2.1. Kriechverhalten von Korund.....	125
7.2.2. Untersuchungen zum Kriechverhalten von Korund-Keramikfasern.....	130
8. Diskussion der Ergebnisse.....	133
8.1. Optimierungen	133
8.2. Hochtemperaturverhalten	141
9. Zusammenfassung.....	145
10. Summary.....	149
11. Experimenteller Teil	152
11.1. Herstellung von Korund-Keramikfasern	152
11.1.1. Spinnmassenherstellung.....	152
11.1.2. Spinnprozess	152
11.1.3. Brennprozess.....	152

11.2. Herstellung der Proben für die Optimierung.....	153
11.2.1. Kammerofen	153
11.2.2. Rohrofen	153
11.2.3. Proben für die Untersuchungen zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase	154
11.2.4. Auslagerungen.....	154
11.3. Analysemethoden.....	154
11.3.1. Rheologie.....	154
11.3.2. DSC/TG	155
11.3.3. Röntgenstrukturuntersuchungen	155
11.3.4. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen	155
11.3.5. EDX.....	156
11.3.6. Hochauflösende TEM-Aufnahmen.....	156
11.3.7. Chloranalyse	156
11.3.8. Festigkeitsmessungen und E-Modul-Bestimmung	156
11.3.9. Kriechversuche	157
12. Literatur.....	158

1. Einleitung

Keramik ist ein sehr vielseitiger Werkstoff. Sie wird in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens, aber auch in sehr speziellen Nischen eingesetzt. So sind uns das Keramik-Geschirr aus dem Haushalt, keramische Zahnfüllungen und Implantate bekannt. Es gibt aber auch Anwendungen, die weniger bekannt sind. Beispielsweise wird Keramik auch als elektrisches und thermisches Isolationsmaterial (z.B. in Computern) oder Hochleistungswerkstoff in der Technik (Ingenieurkeramik) verwendet. Aufgrund ihrer Hochtemperaturstabilität können Keramiken in Temperaturbereichen eingesetzt werden [122], in denen Bauteile aus anderen Werkstoffen bereits versagen. Der Einsatz von monolithischen Keramiken in Bauteilen, die unter mechanischer Beanspruchung stehen, wird durch ihre Sprödigkeit begrenzt.

Eine höhere Schadenstoleranz als monolithische Keramiken haben keramische Verbundmaterialien (Ceramic Matrix Composites, CMCs), bei denen Fasern in eine Keramik-Matrix eingebettet werden. Als Fasern eignen sich für Hochtemperaturanwendungen keine herkömmlichen Polymerfasern, da diese maximal bis zu Temperaturen von ca. 400°C stabil sind. Zur Verstärkung von CMCs werden daher hauptsächlich Keramikfasern verwendet. Diese Fasern werden aus anorganischen oder elementorganischen Edukten, sogenannten Precursoren, hergestellt, die bei hohen Temperaturen zu amorphen oder polykristallinen Fasern gesintert werden. Die so hergestellten Keramikfasern sind je nach keramischem Material hochtemperaturstabil und können keramische oder metallische Matrices stabilisieren. Momentan liegt die Hochtemperaturgrenze von oxidationsbeständigen Keramikfasern bei ca. 1100°C. Kommerziell erhältliche oxidationsbeständige Keramikfasern sind oxidische Keramikfasern. Dabei handelt es sich um Keramikfasern, deren Hauptbestandteil Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist. Korund-Keramikfasern ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) haben gegenüber anderen oxidischen Keramikfasern den Vorteil, dass sie neben guten Hochtemperatureigenschaften, eine hohe Festigkeit haben. Unter mechanischer Belastung weisen sie auch bei hohen Temperaturen relativ geringe Kriechraten auf. Wobei die Kriechbeständigkeit bisher nur bis 1000°C gewährleistet ist [153].

Als problematisch hat sich herausgestellt, dass bei polykristallinen oxidischen Keramikfasern ab einer bestimmten Temperatur Kornwachstum auftritt, das sich zwar positiv auf das Kriechverhalten der Faser auswirken kann, aber negativ auf die

Festigkeit. Um die optimalen Fasereigenschaften zu erhalten, gibt es zwei Ansatzmöglichkeiten. Die eine Möglichkeit ist die Zugabe von Sinteradditiven. Diese können die Korngrenzenmobilität herabsetzen und dadurch das Kornwachstum bei hohen Temperaturen hemmen. Die andere Möglichkeit ist es, die Korngröße durch die Prozessführung so zu steuern, dass eine optimale Festigkeit und Kriechbeständigkeit erreicht wird.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt inwieweit die mechanischen Eigenschaften und das Hochtemperaturverhalten von Korund-Keramikfasern durch den Brennprozess und die Zugabe von Sinteradditiven beeinflusst werden können.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit sollten Untersuchungen zur Mikrostruktur von selbst hergestellten Korund-Keramikfasern durchgeführt werden und die Optimierung der Fasereigenschaften im Bezug auf die Anwendung als Faserverstärkung in CMCs vorgenommen werden. Die Struktur der Korund-Keramikfasern wird mittels REM, HRTEM, WAXS und EDX charakterisiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse dienen dazu, die Fasern hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Hochtemperaturverhaltens zu optimieren. In der Literatur ist bekannt, dass polykristalline Keramikfasern bei hohen Auslagerungstemperaturen Kornwachstum unterliegen. Dieses wirkt sich in der Regel negativ auf die Faserfestigkeit aus. Die Kriechrate nimmt hingegen erfahrungsgemäß bei zunehmender Korngröße ab, da das Kriechen in Korund-Keramikfasern hauptsächlich durch das Abgleiten der Korngrenzen benachbarter Körner verursacht wird. Zudem ist bekannt, dass bereits geringe Mengen an Verunreinigungen das Sinterverhalten und das Kornwachstum von Korund beeinflussen. Daher wurde das Modifizieren der Fasern durch Sinteradditive untersucht. Hierzu werden dem Korund-Precursor gezielt verschiedene Mengen an Silicium- und Magnesium-Verbindungen zugesetzt. Außerdem wurde der Einfluss des Brennprozesses auf die Korund-Keramikfasern untersucht, da durch die Temperaturführung beim Herstellen der Korund-Keramikfasern die Mikrostruktur beeinflusst werden kann. Dabei werden die Prozessparameter bei der Pyrolyse und dem Sintern variiert.

3. Keramikfasern

Die Klasse der Keramikfasern beinhaltet Fasern verschiedenster chemischer Zusammensetzungen. Auch in ihrer Struktur können sich die Keramikfasern deutlich voneinander unterscheiden. Charakteristisch für alle Keramikfasern ist, dass sie hochtemperaturstabil sind. Bei hohen Temperaturen, bei denen herkömmliche Polymerfasern bereits pyrolysieren, können Keramikfasern zum Teil noch hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden.

Welche chemischen und strukturellen Eigenschaften sie auszeichnen und für den Einsatz im Hochtemperaturbereich geeignet machen, wird in diesem Kapitel dargelegt.

3.1. Allgemeines

In Abb. 3.1. ist die Klassifizierung von Fasern abgebildet. Keramikfasern gehören zur Klasse der nichtmetallischen anorganischen Fasern. Da es eine Vielzahl keramischer Fasern mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gibt, werden sie in zwei Klassen unterteilt: oxidische und nichtoxidische Keramikfasern [32].

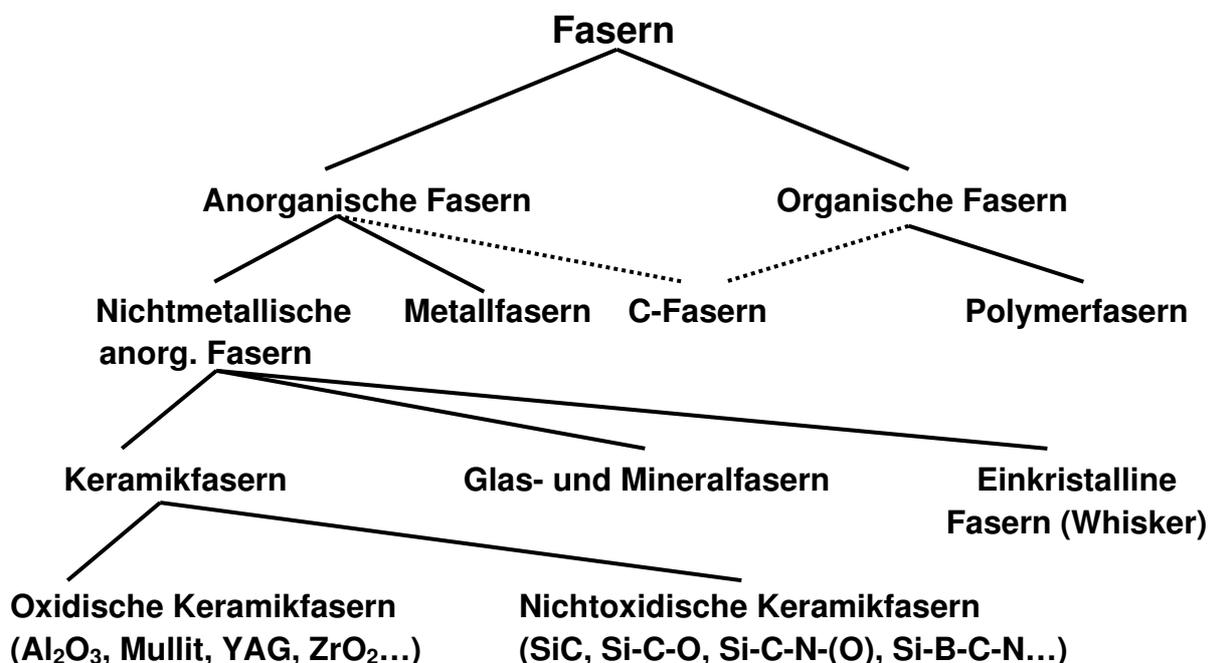


Abb. 3.1: Übersicht über Einteilung verschiedener Fasertypen [35].

Die Abgrenzung von Keramikfasern zu anderen anorganischen Fasern kann durch die Definition keramischer Werkstoffe geschehen. Die deutsche keramische Gesellschaft hat keramische Werkstoffe folgendermaßen definiert:

Keramische Werkstoffe sind anorganische, nichtmetallische, in Wasser schwer lösliche und zu wenigstens 30 % kristalline Materialien. Sie werden in der Regel bei Raumtemperatur geformt und dann bei Temperaturen meist über 800°C behandelt [122].

Durch den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt werden inzwischen auch amorphe Keramiken hergestellt, so dass im Hinblick auf die Kristallinität, die genaue Abgrenzung von keramischen Materialien zu anderen Materialien über diese Definition nicht mehr möglich ist. Am besten lassen sich keramische Materialien daher über ihren Herstellungsprozess zu anderen anorganischen Werkstoffen abgrenzen.

Keramiken zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Raumtemperatur aus den Ausgangsmaterialien, sogenannten Precursoren, hergestellt werden. Sie werden aus Lösungen oder Schmelzen geformt und bei hohen Temperaturen gesintert. Durch die Ausbildung von Netzwerken während des Sinterns findet die Umwandlung zum keramischen Material statt. Gläser und Glasfasern hingegen sind erstarrte Schmelzen silikatischer Systeme [32].

Keramikfasern werden mittels unterschiedlicher Techniken aus Precursoren hergestellt. Precursoren können fein gemahlene Partikel des Fasermaterials sein, aber auch Ausgangsstoffe, aus denen durch chemische Reaktion während des Sinterprozesses das gewünschte Fasermaterial entsteht.

Abhängig vom Herstellungsprozess und den Precursoren entstehen Keramikfasern mit sehr unterschiedlichen Mikrostrukturen und Eigenschaften. Während monolithische Keramiken sehr spröde sind, haben Keramikfasern aufgrund ihres geringen Faserdurchmessers von wenigen Mikrometern eine gewisse Flexibilität (Biegsamkeit). Der Faserbruch, der aufgrund hoher mechanischer Belastung erfolgt, ist zwar spröde, aber die Keramikfasern können deutlich höher belastet werden, als monolithische Keramiken, bevor es zum Materialversagen kommt. Ursache hierfür ist, dass Keramikfasern weniger Defekte haben, als größere Bauteile aus monolithischen Keramiken. Deshalb können Keramikfasern als Faserverstärkung in keramischen Verbundwerkstoffen eingesetzt werden.

3.1.1. Struktur von Keramikfasern

Keramikfasern können als Stapelfasern oder Endlosfasern hergestellt werden. Es gibt amorphe und kristalline Keramikfasern (Abb. 3.2). Die Mikrostruktur der Keramikfasern ist abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und dem Herstellungsprozess. Kristalline Keramikfasern sind polykristalline Systeme, in denen die Kristalle in der Regel isotrop angeordnet sind. Diese polykristallinen Fasern bestehen aus Körnern, die abhängig von den Precursoren und der Herstellung unterschiedliche Morphologie aufweisen [82]. Die Körner können regelmäßig globular bis hin zu sehr unregelmäßig geformten Körpern sein. Die Korngröße kann im Herstellungsprozess gesteuert werden. Es liegt immer eine gewisse Korngrößenverteilung vor, die ebenfalls durch den Herstellungsprozess gesteuert werden kann [46]. Optimale Korngrößen liegen meist zwischen 100 nm - 1000 nm. Nur wenn die Körner im Vergleich zum Faserdurchmesser (10-12 μm) klein genug sind, kann eine Faser mit der für die Anwendung benötigten Festigkeit hergestellt werden. Bestehen die Fasern aus mehreren Phasen, so können mehrere kristalline Phasen nebeneinander vorliegen oder auch amorphe Phasen auftreten, die sich zwischen den Körnern anreichern. Hierbei findet zunächst eine Anreicherung der sekundären amorphen Phase in den Tripelpunkten der Korngrenzen statt [20].

Neben diesen kristallinen bzw. teilkristallinen Keramikfasern gibt es amorphe Keramikfasern. Vor allem amorphe Keramikfasern auf Siliciumbasis, wie z.B. Si-C-N-Fasern sind bekannt [32]. Diese Fasern bestehen aus dreidimensionalen isotropen Netzwerken. Sie können ebenso wie polykristalline Keramikfasern als Endlos- oder Stapelfaser verarbeitet werden.

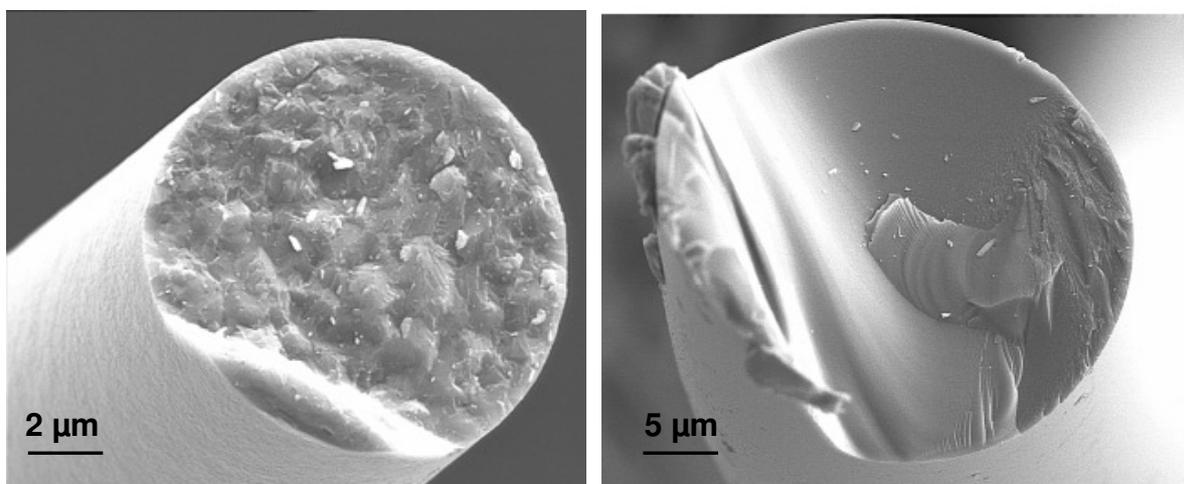


Abb. 3.2: *links*: polykristalline Mullit-Keramikfaser [33]; *rechts*: amorphe Si-C-N-Keramikfaser [124].

3.1.2. Nichtoxidische Keramikfasern

Nichtoxidische Fasern enthalten als chemische Bestandteile vorwiegend das Element Silicium, dem andere Elemente wie Kohlenstoff oder Stickstoff beigemischt werden, wie z.B. SiC, Si-C-O, Si-B-C-N. Diese Fasern können kristallin (z.B. die Si-C-O-Fasern Nicalon, Nippon Carbon) oder auch amorph (z.B. die Si-C-O-Ti-Faser Tyranno Fiber S, UBE Industries) sein [83].

Diese nichtoxidischen Fasern, ob amorph oder kristallin, sind bei hohen Temperaturen an Luft nicht oxidationsstabil und daher nicht so gut geeignet für Anwendungen an Luft im Hochtemperaturbereich. Ihr Vorteil gegenüber oxidischen Keramikfasern ist jedoch, dass sie deutlich höhere Festigkeiten und E-Moduln im Hochtemperaturbereich in nicht oxidierender Atmosphäre aufweisen. Haben oxidische Fasern eine max. Zugfestigkeit von 3300 MPa (Nextel 610, 3M) [153], so erreichen viele nichtoxidische Keramikfasern eine Zugfestigkeit von 3000 - 4000 MPa. Diese Festigkeiten sind im Vergleich zu Kohlenstofffasern, die ebenfalls für die Herstellung von Hochtemperaturverbundwerkstoffen genutzt werden, gering, da diese Zugfestigkeiten bis zu 7000 MPa erreichen können (T 1000G (6K), Toray Industries) [32]. Kohlenstofffasern und nichtoxidische Keramikfasern sind nicht oxidationsstabil und oxidieren bereits bei Temperaturen ab 450°C. Aus diesem Grund werden inzwischen nichtoxidische Keramik- und Kohlenstofffasern mit schützenden „Interphase“ umhüllt, in Matrices eingebettet oder die Bauteile werden mit einer Schutzschicht, sogenannte EBC-Schicht (Environmental barrier coating), gegen Oxidation überzogen. Diese Schutzschichten sollen bei erhöhten Temperaturen die Oxidation der Faser verhindern. Allerdings wurde im Langzeit-Hochtemperaturtest, unter Bedingungen wie sie in Triebwerken herrschen, festgestellt, dass diese Schutzfilme nur die Diffusion ins Faserinnere verlangsamen und trotzdem eine Oxidation stattfindet, die aber mit geringerer Geschwindigkeit fortschreitet. So wurden die getesteten SiC-Verbundwerkstoffe bereits bei 1200°C stark abgetragen [83].

3.1.3. Oxidische Keramikfasern

Zur Herstellung oxidischer Keramikfasern können prinzipiell alle Oxide oder Mischoxide metallischer und halbmolekularer Elemente verwendet werden, die bei Temperaturen bis 1600 °C fest sind. Die bekannten Eigenschaften der Oxide zeigen, dass einige besser geeignet sind als andere. Daher gibt es nur wenige Oxide, welche die chemische Grundlage der oxidischen Keramikfasern bilden. Zu den oxidischen Keramikfasern gehören Fasern aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bis $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$), YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) und Zirkoniumoxid (ZrO_2), die alle eine polykristalline Mikrostruktur aufweisen.

Kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern basieren hauptsächlich auf Aluminiumoxid, dem andere Oxide beigemischt sind. Viele dieser Fasern haben Siliciumdioxid beigemischt, so dass beim Sintern eine Mullitphase entstehen kann (z.B. Nextel 720, Nextel 410, 3M). Andere Fasern wie Nextel 650 (3M) haben Zirkoniumoxid und Yttriumoxid beigemischt. Noch nicht kommerziell erhältlich sind YAG-Fasern, die zurzeit entwickelt werden. Sie haben aber bisher noch nicht die gleichen Festigkeiten und E-Moduln erreicht, wie die kommerziell erhältlichen Korund- und Mullitfasern [153].

Aufgrund ihrer polykristallinen Mikrostruktur neigen oxidische Keramikfasern dazu, bei hohen Temperaturen zu kriechen. Das Kriechen der oxidischen Keramikfasern wird neben der Mikrostruktur auch durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst. Hohe Kriechbeständigkeiten zeigen YAG, Mullit und Korund. Die Kriechneigung der oxidischen Keramikfasern begrenzt deren Einsatz daher bei mechanischer Belastung auf Anwendungsgebiete unterhalb 1100 °C. In Bereichen, in denen sie keine mechanische Belastung erfahren, können sie auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden [20, 152].

Im Vergleich zu nichtoxidischen Keramikfasern und Kohlenstofffasern weisen sie geringere Festigkeiten auf (max. 3300 MPa; Nextel 610, 3M) [20]. Doch durch ihre Oxidationsbeständigkeit an Luft bei hohen Temperaturen sind sie trotz ihrer geringeren Festigkeit und ihres Kriechverhaltens interessant für Hochtemperaturanwendungen. Dass sie in der Herstellung deutlich kostengünstiger sind als nichtoxidische Keramikfasern, ist ein weiterer Aspekt der sie für den Anwender interessant macht.

3.2. Korund-Keramikfasern

Korund-Keramikfasern sind transluzente, farblose Fasern. Sie gehören zur Klasse der oxidischen Keramikfasern und bestehen hauptsächlich aus einer polykristallinen α - Al_2O_3 -Phase (Korund). Um das Sinterverhalten und die Hochtemperatureigenschaften der Korund-Keramikfasern zu verbessern, werden meist geringe Mengen an Sinteradditiven beigemischt. Die Sinteradditive sind entweder homogen in der Faser verteilt oder scheiden sich als sekundäre kristalline oder amorphe Phase ab. Die Eigenschaften der Korund-Keramikfasern werden zum einen durch die Eigenschaften von Korund und zum andern durch die polykristalline Mikrostruktur erzeugt [46].

Eigenschaften wie die Festigkeit, der E-Modul und das Hochtemperaturverhalten wie Kriechen und Kornwachstum werden hauptsächlich durch die Mikrostruktur beeinflusst [46].

Andere Eigenschaften wie die chemische Reaktivität, die thermische Leitfähigkeit, der thermischer Expansionskoeffizient und die thermische Schockresistenz werden vorwiegend durch die Eigenschaften des Korundes bestimmt.

3.2.1. Korund (α - Al_2O_3)

Aluminiumoxid (Al_2O_3) kann in unterschiedlichen Modifikationen vorliegen. Die spinellartigen Modifikationen η -, γ -, δ - und Θ - Al_2O_3 sind metastabil und wandeln sich bei hohen Temperaturen in die stabile α -Modifikation um [20, 101, 157, 162]. Die Umwandlungstemperaturen der metastabilen Aluminiumoxide in Korund sind abhängig vom Edukt, das in Aluminiumoxid umgewandelt wird. Auch bei gleichen Edukten unterscheiden sich die Umwandlungstemperaturen je nachdem wie die Temperaturführung gewählt wird. So wandelt sich γ - Al_2O_3 laut dem Lehrbuch Hollemann-Wiberg ab 1200°C direkt in α - Al_2O_3 um [65]. Andere Literatur gibt die Phasenumwandlung von γ - Al_2O_3 über δ - und Θ - Al_2O_3 an (Abb. 3.3) [19, 162]. Da der exakte thermische Verlauf der Umwandlung der Edukte in die Aluminiumoxid-Phase stark abhängig von den gewählten Bedingungen ist, können unterschiedliche Umwandlungstemperaturen beobachtet werden. Die Umwandlungstemperatur zu Korund liegt demnach abhängig vom Edukt und der Temperaturführung, zwischen 1025°C und 1200°C [20, 65, 101, 157, 162,]. Um sicher zu sein, dass als Aluminiumoxid-Phase nur Korund vorliegt, sollte eine Sintertemperatur von

mindestens 1200°C gewählt werden, wenn das thermische Verhalten der Edukte nicht bekannt ist.

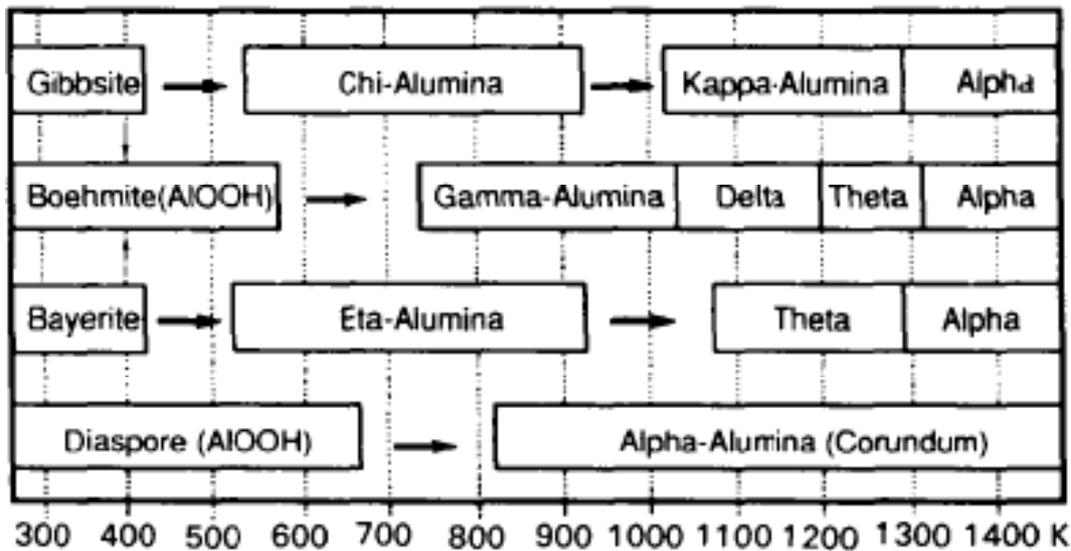


Abb. 3.3: Phasenumwandlung (T in K) von verschiedenen Korund-Precursoren in Korund über metastabile Aluminiumoxid-Phasen [162].

Korund besteht aus einer hexagonalen dichtesten Packung der O^{2-} -Ionen, in der $2/3$ der Oktaederlücken mit Al^{3+} -Ionen besetzt sind. Die Härte des Korundes und die guten Hochtemperatureigenschaften wie eine geringe thermische Leitfähigkeit (bei 1200°C ca. $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [80]) und eine geringe thermische Ausdehnung $8\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [176] können auf die hohe Gitterenergie von $1511 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zurückgeführt werden [65]. Auch die hohe thermische Schockresistenz von 150 K [175] macht Korund geeignet für Hochtemperaturenanwendungen. Ein weiterer Vorteil von Korund ist die hohe chemische Stabilität [80].

Allerdings ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ spröde und hat daher ein hoher E-Modul (390 GPa [176]). Diese Eigenschaft führt bei Korund-Keramikfasern mit großen Faserquerschnitten ($> 15 \mu\text{m}$) zu einer geringen mechanischen Belastbarkeit und macht sie für Anwendungen mit mechanischer Beanspruchung ungeeignet. Da die Zugfestigkeit von monolithischem Korund ca. 190 MPa beträgt [175].

Ab 1000°C hat Korund im Vergleich zu Mullit oder YAG eine hohe Kriechrate [153]. Daher sind bisher nur Korund-Keramikfasern bekannt, die bis max. 1000°C hochtemperaturstabil sind [153]. Zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften können andere Oxide als Sinteradditive hinzugegeben werden. Hierzu wurden schon einige Untersuchungen gemacht [161]. Es sind auch einige Korund-Keramikfasern, die Sinteradditive enthalten, kommerziell erhältlich. Doch die

Kriechfestigkeit der Korund-Keramikfasern konnte bisher nicht verbessert werden (genauere Ausführung in Kapitel 7). Durch die Sinteradditive konnten die Festigkeiten der Korund-Keramikfasern erhöht werden (genauere Ausführungen folgen in Kapitel 6). Durch den Zusatz von SiO_2 und Fe_2O_3 hat die Korund-Keramikfaser Nextel 610 der Firma 3M bisher die höchste Festigkeit oxidischer Keramikfasern erreicht [20].

Auch die Herstellung von Keramikfasern mit Aluminium-Mischoxiden bietet eine Alternative zur reinen Korund-Keramikfaser. Als vielversprechend haben sich Mullit-Keramikfasern herausgestellt. Mullit ist eine Mischphase aus Aluminiumoxid und Siliciumdioxid im Phasenbereich von $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bis $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ (71,8 – 74 Gew.% Al_2O_3) [79]. Die Mullit-Keramikfasern haben eine höhere Kriechbeständigkeit als Korund-Keramikfasern, können aber nicht so hohe Festigkeiten erreichen [20, 153].

Korund hat eine höhere thermische Leitfähigkeit als Mullit, dadurch können Korund-Keramikfasern bei hohen Temperaturen die Wärme besser abführen als Mullit-Keramikfasern, was eine Temperaturerniedrigung des Bauteils bewirkt und in Einsatzbereichen von Turbinen oder Triebwerken vorteilhaft sein kann [34]. Durch ihre unterschiedlichen Vor- und Nachteile können oxidische Keramikfasern in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden, um in allen Einsatzbereichen optimale Werkstoffeigenschaften zu erhalten.

3.2.2. Kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern

Momentan sind Keramikfasern, die Al_2O_3 , SiO_2 und bis zu 15 % B_2O_3 oder ZrO_2 enthalten, kommerziell erhältlich. Am meisten eingesetzt werden die Fasern Nextel 312 und Nextel 440 (3M). Diese basieren auf Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 Systemen [164]. Zweiphasige Mullit/Korund-Keramikfasern und reine Korund-Keramikfaser zeigen unter mechanischer Beanspruchung bisher die besten Hochtemperatureigenschaften.

Marktführer bei kommerziell erhältlichen oxidischen Keramikfasern ist die US-amerikanische Firma 3M. Andere Firmen wie die japanischen Firmen Mitsui Mining und Sumitomo Chemicals bieten ebenfalls oxidische Keramikfasern an. Die Eigenschaften dieser Fasern unterscheiden sich sehr stark und so kann der Kunde abhängig von den gewünschten Eigenschaften das Produkt wählen (Tabelle 3.1).

Durch unterschiedliche chemische Zusammensetzung werden die Eigenschaften der Fasern realisiert [20].

Um die Fasern für Anwendungen im Bereich der Verbundwerkstoffe nutzen zu können, benötigen sie eine gewisse Biegsamkeit. Diese ist nur bei Fasern mit kleinem Durchmesser erreichbar und so haben alle kommerziell erhältlichen Fasern einen Durchmesser zwischen 7 und 12 μm [20]. Nicht nur der Faserdurchmesser ist entscheidend für die Flexibilität bzw. Biegsamkeit, sondern auch der E-Modul. Je kleiner der E-Modul, desto flexibler ist die Faser und desto leichter lässt sie sich z.B. weben, ohne dass ein Faserbruch zu befürchten ist. Allerdings ist eine zu hohe Flexibilität von Nachteil, da die Faser dann bei der Verstärkung einer Matrix nicht steif genug ist, um einen guten Verstärkungseffekt zu erzielen. Der E-Modul sollte daher $> 200 \text{ GPa}$ betragen. Aber nicht nur die Flexibilität ist eine wichtige Größe, sondern auch die Hochtemperaturbeständigkeit ist ein wichtiger Aspekt. Die Faser mit der höchsten Hochtemperaturstabilität (höchste Kriechbeständigkeit) ist momentan die Faser Nextel 720 der Firma 3M [153]. Sie kann bis zu Temperaturen von 1150°C mit sehr guten mechanischen Eigenschaften verwendet werden. Fasern, die aus fast reinem Aluminiumoxid (Nextel 610, Almax) bestehen, sind zwar bei hohen Temperaturen einsetzbar, weisen aber bei mechanischer Belastung eine höhere Kriechrate auf, so dass diese Fasern eher für Isolationszwecke geeignet sind als für Bauteile, die eine mechanische Belastung erfahren [19, 20]. Die besten mechanischen Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Korund-Keramikfasern hat momentan die Faser Nextel 610 der Firma 3M. Mit einer Festigkeit von 3300 MPa hat sie die höchste Festigkeit der oxidischen Keramikfasern [153, 19]. Sie kann nur bis 1000°C eingesetzt werden, da sie oberhalb dieser Temperatur unter Belastung stark kriecht [153].

Einige der Fasern bestehen nicht nur aus reinem Aluminiumoxid oder Mullit, sondern haben in größeren Mengen weitere Oxide als Sinteradditive beigemischt. Die Fasern Nextel 312 und Nextel 440 haben als Zusatz Boroxid. Das Boroxid verringert den E-Modul und sorgt gleichzeitig dafür, dass durch eine sekundäre Glasphase das Kornwachstum bei hohen Temperaturen verhindert wird. Allerdings ist B_2O_3 bei 1000°C gasförmig und verflüchtigt sich, dies führt dann zum Versagen der Faser. Andere Zusätze sind Zirkoniumoxid und Yttriumoxid. Jedoch führen diese Zusätze bei der Faser Nextel 650 nicht zu einer höheren Anwendungstemperatur als bei Nextel 720 [20].

Tabelle 3.1: Kommerziell erhältliche oxidische Keramikfasern [20, 151-154].

Name (Firma)	Zusammensetzung	Durchmesser in μm	E-Modul in GPa	Festigkeit in MPa	Sonstige Eigenschaften
Nextel 610 (3M)	99 % Al_2O_3 Spuren von SiO_2 und Fe_2O_3	10	370	3300	bei 1300°C Bruch durch Belastung bis 1000°C einsetzbar
Almax (Mitsui Mining)	α - Al_2O_3	10	344	1020	porös; Bruch ab 1250°C
Altex (Sumitomo)	85 % γ - Al_2O_3 15 % SiO_2 amorph	9-17	210	1800	amorphe SiO_2 -Phase; ab 1200°C Kriechen
Nextel 720 (3M)	85 % Al_2O_3 , 15 % SiO_2 (2:1Mullit)	12	260	2200	bis 1150°C einsetzbar
Nextel 312 (3M)	62 % Al_2O_3 24 % SiO_2 , 14 % B_2O_3	8-9, 10-12 (oval)	152	1700	ab 1000°C Verlust von B_2O_3 ; ab 1200°C starker Schrumpf
Nextel 440 (3M)	70 % Al_2O_3 28 % SiO_2 , 2 % B_2O_3	7, 12 (oval)	190	2100	geringerer Schrumpf als bei Nextel 312
Nextel 650 (3M)	89 % Al_2O_3 , 10 % ZrO_2 , 1 % Y_2O_3	11	358	2500	bis 1080°C einsetzbar
Nextel 550 (3M)	73 % Al_2O_3 27 % SiO_2	ca. 10	193	2000	bis 1100°C einsetzbar ab 1200°C starker Schrumpf

3.2.3. Nextel 610

In Kapitel 3.2.2. wurde bereits erwähnt, dass die Korund-Keramikfaser Nextel 610 der Firma 3M bisher für die Anwendung die besten Eigenschaften aufweist.

Sie besteht nicht aus hochreinem Korund, sondern enthält als Sinteradditive 0,67 % Fe_2O_3 und 0,35 % SiO_2 [20]. Diese geringen Mengen an Sinteradditiven bilden einen sehr dünnen Film einer sekundären Phase entlang den Korngrenzen aus.

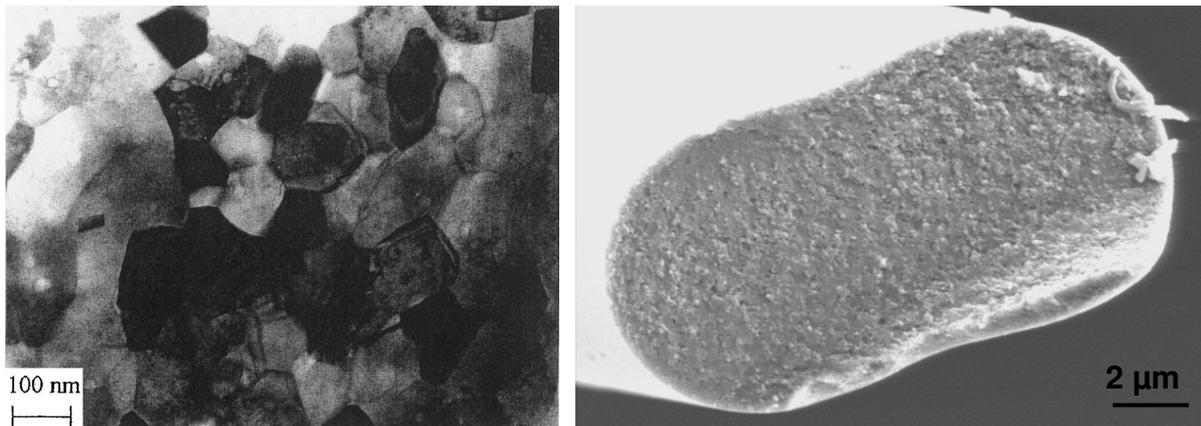


Abb. 3.4: *links*: TEM Aufnahme von Nextel 610 [20]; *rechts*: REM der verwendeten Charge.

Die polykristalline Faser hat ca. 100 nm große Körner (Abb. 3.4) [20]. Ihre Dichte beträgt $3,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was fast der theoretischen Dichte von Korund mit $3,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ entspricht. Die sehr dichte Korund-Keramikfaser hat einen mittleren Faserdurchmesser von $11,5 \mu\text{m}$ [20], wobei dieser von Charge zu Charge etwas schwanken kann [154]. In der Literatur ist die Faser bisher mit einem runden Querschnitt bekannt. Die Charge, die als Vergleich zu den in dieser Arbeit hergestellten Fasern verwendet wurde, wies aber eine hantelförmige Querschnittsfläche auf (Abb. 3.4).

Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften haben ergeben, dass die Faser Nextel 610 eine mittlere Festigkeit von 3300 MPa [153] hat. Allerdings werden in verschiedenen Literaturstellen unterschiedliche mittlere Festigkeitswerte zwischen 2600 MPa und 3300 MPa angegeben [20, 33, 153]. Daher wurde im Institut die Festigkeit überprüft und ein Mittelwert von 2400 MPa ermittelt. Eine mögliche Ursache für diese Schwankungen ist, dass die Faser Nextel 610 in Laufe der Zeit von der Firma 3M weiter optimiert wurde, ohne den Handelsnamen dafür zu ändern. Allerdings ergeben auch neuere Messungen, dass immer wieder Chargen

auftauchen, in denen die Festigkeiten von den vom Hersteller angegebenen Werten abweichen [34]. Der E-Modul wird mit 370 GPa angegeben [153].

Bei bisher durchgeführten Hochtemperaturuntersuchungen wurde festgestellt, dass die Faser bei 1100 °C keinem Kornwachstum unterliegt [56].

Wird die Faser unter Belastung bei 900 °C erhitzt, so beginnt sie zu kriechen [20], bei 1100 °C liegt die Kriechrate bei 10^{-7} s^{-1} [152].

Wenn keine Belastung der Nextel 610 vorliegt, ist sie bis 1300 °C langzeitstabil, bei höheren Temperaturen kommt es durch Kornwachstum zum Faserversagen [153].

3.2.4. ITCF Korund-Keramikfaser

Im ITCF Denkendorf wurde vor einigen Jahren mit der Entwicklung von Korund-Keramikfasern begonnen. Die bisher hergestellten Korund-Keramikfasern bestehen aus Korund, dem 0,5 % MgO und 0,7 % SiO₂ als Sinteradditive zugesetzt sind. Die Faserdurchmesser liegen bei ca. 10,5 µm (Abb. 3.5) [127, 128, 129].

Die Fasern sind polykristallin und die Korngrößen der facettierten Körner liegen bei ca. 200 nm. Die Kornstruktur reicht bis an die Oberfläche. Allerdings erscheint die Oberfläche glatt, da sich die Körner der Oberflächenkrümmung anpassen (Abb. 3.5).

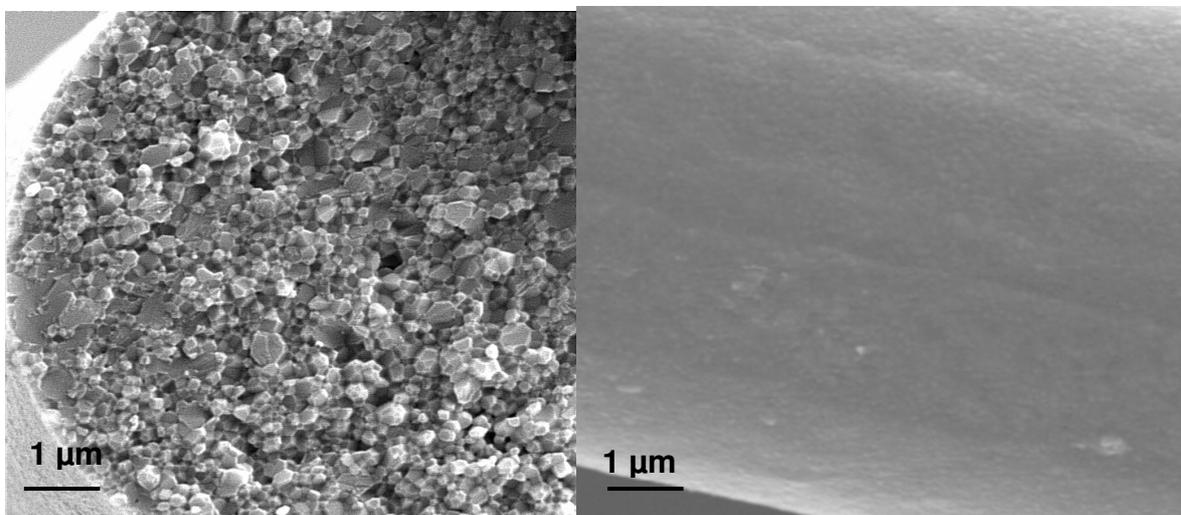


Abb. 3.5: *links*: Bruchfläche; *rechts*: Oberfläche der ITCF Korund-Keramikfaser.

Die mittleren Festigkeiten betragen bis zu 1800 MPa. Der E-Modul ist nicht bekannt. Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten wurden bisher nicht durchgeführt.

3.3. Einsatz von Keramikfasern als Werkstoffe

Keramikfasern werden hauptsächlich in Verbundwerkstoffen eingesetzt. Dabei werden die Fasern in unterschiedlichste Matrices eingebettet. Es gibt Anwendungen von Keramikfasern, bei denen sie in Harze, Metalle, Legierungen oder Keramiken eingebettet werden [19]. Je nach Matrix werden andere Anforderungen an die Keramikfasern gestellt. Bei der Verstärkung von Harzen, Metallen und Legierungen ist die Aufgabe der Keramikfaser die Verfestigung des Verbundwerkstoffes. Beim Einbetten in keramische Matrices hingegen dienen die Keramikfasern zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit, der spröden monolithischen Keramik [19]. Verwendet werden diese Verbundwerkstoffe z.B. in der thermischen Isolation oder bei Bauteilen mit hoher thermischer Beanspruchung [102].

Anwendungen, bei denen die Fasern nicht in Matrices eingebettet werden, sind z.B. die Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren, Filter, poröse Elektroden oder in Batterien als Separatoren. Für solche Anwendungen werden die Keramikfasern in Matten oder Filzen eingesetzt, die zum Teil mit Bindern fixiert werden [102].

3.3.1. Historische Entwicklung

Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts wurden Keramikfasern zur feuerfesten Isolation verwendet. Für diese Anwendung werden Keramikfasern eingesetzt, die einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine geringe thermische Leitfähigkeit aufweisen. Daher wurde von der Firma ICI 1972 die Saffil-Kurzfaser entwickelt [20]. Diese oxidische Keramikfaser besteht hauptsächlich aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und enthält als Zusatz 3 % SiO_2 . Ebenfalls zu Isolationszwecken brachte die Firma 3M 1974 die Faser Nextel 312 auf den Markt. Bei dieser Faser handelt es sich um eine Mullit-Keramikfaser mit einer sekundären amorphen Phase. Da diese Fasern für Isolationen verwendet werden, haben sie keine hohen Zugfestigkeiten und können nicht zur Verstärkung in Verbundwerkstoffen verwendet werden, die einer hohen mechanischen Beanspruchung unterliegen.

Ende der 1970er entwickelte die Firma Du Pont die FP-Faser. Diese Faser bestand aus reinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,9 %). Sie sollte zur Verstärkung von Aluminium eingesetzt werden. Durch den großen Faserdurchmesser und die starke Sprödigkeit des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erzielte diese Faser nicht die gewünschte Verstärkung und wurde deshalb nicht auf den Markt gebracht. Dennoch war dies der Beginn der Entwicklung von Keramikfasern zur Verstärkung in Verbundwerkstoffen [20].

Die erste kommerziell erhältliche Faser zur Verstärkung von Verbundwerkstoffen wurde 1982 von Nippon Carbon produziert. Die unter dem Handelsnamen Nicalon erhältliche Faser besteht aus SiC. Zunächst ersetzen sie Kohlenstofffasern in C/C-Verbundwerkstoffen für Raketendüsen, dadurch wurde die Oxidationsbeständigkeit verbessert. Später wurden sie in SiC-Matrices eingebettet, um eine noch höhere Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Damit begann die Entwicklung von Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen (CMCs: Ceramic matrix composites). Da SiC-Fasern aber bei sehr hohen Temperaturen nicht mehr oxidationsbeständig sind, wurden oxidische Keramikfasern für Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe interessant und die bereits für Isolationszwecke genutzten Oxidsysteme wurden weiterentwickelt, um höhere Festigkeiten zu erzielen [20]. Es wurden weitere oxidische Keramikfasern mit Zugfestigkeiten bis zu 3300 MPa entwickelt.

3.3.2. Anwendungen von Keramikfasern

Im Folgenden werden einige Anwendungsbeispiele aufgeführt, um einen Überblick zu geben, wie vielfältig die Anwendungsmöglichkeiten von Keramikfasern sind. Dabei haben nichtoxidische und oxidische Keramikfasern zum Teil gleiche, aber auch unterschiedliche Anwendungsschwerpunkte. Während nichtoxidische Keramikfasern fast ausschließlich in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden, sind oxidische Keramikfasern auch z.B. für die Aluminiumindustrie in Gusskanäle oder Brennerdüsen interessant.

Nichtoxidische Keramikfasern sind fast ausschließlich SiC-Keramikfasern, die als Werkstoffe Anwendung finden. Diese werden meist als Verstärkung in niedrig schmelzende Metalle oder in keramische Matrices eingebettet [149, 50]. Diese Bauteile können als Isolation verwendet werden [50], die in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden [149]. So werden z. B. SiC/SiC-Verbundwerkstoffe oder SiC-Keramikfasern in Si-B-C-Matrices als Austrittsdüsen für Flüssigkeitsantriebe in Raketen eingebaut [83]. Keramikfasern, in Metalle eingebettet, finden ebenfalls in der Luft- und Raumfahrt Anwendung. So werden SiC-Keramikfasern in Titan eingebettet für Jet-Antriebe verwendet [20].

Neben der Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, können SiC/SiC- Werkstoffe auch in der nuklearen Industrie eingesetzt werden. Unter Strahlung erhöht sich ihre Wärmeleitfähigkeit enorm, so dass sie zur Wärmeabführung verwendet werden

können [83]. Andere Keramik-Verbundwerkstoffe (CMCs) können auch als Neutronenfänger in der Nuklearindustrie eingesetzt werden [83].

Oxidische Keramikfasern werden hauptsächlich in der thermischen Isolation bei Hochtemperaturanwendung eingesetzt [102]. Wobei die Isolation in der Luft- und Raumfahrt, aber auch in der Verhüttung Anwendung findet. Al_2O_3 -Keramikfasern aus amorphem oder metastabilem Aluminiumoxid werden in Isolationsplatten bei Space Shuttle eingesetzt [102]. Auch ZrO_2 -Fasern werden in Verbundwerkstoffen in der Raumfahrt zur Isolation der Feststoff Treibstofftanks eingesetzt [102]. Poröse oxid/oxid CMCs können in der Raumfahrt als Hitzeschilde bei mehrmals eingesetzten Raumfahrzeugen verwendet werden [131]. Neben den Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt werden oxidische Keramikfasern im Gegensatz zu nichtoxidischen Keramikfasern, aufgrund ihrer geringeren Kosten, auch als Filter, Trägermaterial für Katalysatoren oder Separatoren in NiH- oder NiCd-Akkumulatoren eingesetzt [102]. Aber auch zur Verstärkung von Aluminium oder leichten Legierungen können oxidische Keramikfasern Anwendung finden, um deren Abtragung durch Reibung zu verringern [20].

CMCs können aber auch als nicht bewegte Bauteile in Turbinenmotoren verwendet werden, da sie bei den hohen Temperaturen, die in Turbinen herrschen, chemisch inert sind [131].

3.3.3. Anforderungen an Keramikfasern in CMCs [82, 83]

Keramische Materialien sind im Hochtemperaturbereich die einzigen Werkstoffe, die formstabil sind. Da monolithische Keramiken sehr spröde sind, kommt es unter starker mechanischer Beanspruchung schnell zum Materialversagen. Mit Keramikfasern verstärkte Keramiken (CMCs) hingegen können höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden, ohne dass es zum Materialversagen kommt. Da in dieser Arbeit die Eigenschaften der Korund-Keramikfasern im Hinblick auf die Anwendung in CMCs optimiert werden soll, wird im Folgenden der Wirkmechanismus der Faserverstärkung in CMCs erläutert.

Für die Anwendung von Keramikfasern in keramischen Verbundwerkstoffen, die mechanischen Belastungen ausgesetzt werden, sind unterschiedliche Fasereigenschaften nötig. Der Faserdurchmesser muss zwischen 5 und 10 μm liegen, da bei kleineren Durchmessern beim Bruch inhalierbare, physiologisch bedenkliche Partikel entstehen können und größere Durchmesser zu steifen Fasern

führen. Der E-Modul soll > 200 GPa und die Festigkeit > 2000 MPa bei Raumtemperatur sein, um eine genügend hohe Festigkeit und Steifigkeit der Keramikfaser zu haben. Die Keramikfasern sollen unter Luft und mechanischer Belastung bis mindestens 1300°C langzeitstabil sein (1000 h). Die Kriechrate unter den Langzeithochtemperaturbedingungen soll möglichst klein sein. In der Matrix soll die Faser eine geringe Reaktion mit dieser aufweisen und eine geringe Faser-Matrix-Bindung (FMB) haben, da sonst keine Bruchablenkung und Rissverzweigung stattfinden kann. Beim Faser-Pullout muss eine hohe Reibung zwischen Faser und Matrix entstehen, damit eine möglichst hohe Kraft benötigt wird, bevor der Bruch weiteren Schaden anrichtet. Zudem muss das thermische Verhalten der Matrix und der Faser ähnlich sein, da sonst bei thermischer Beanspruchung Spannungen auftreten.

Schon bei geringer Beladung erzeugen die Fasern eine quasi plastische Deformierbarkeit des Gesamtverbundes. Bricht die Matrix, wird alle Kraft auf die Faser übertragen. Kommt es zum Faserbruch, so bricht der Gesamtverbund. Je niedriger die FMB ist, desto höher ist die Bruchzähigkeit, dafür ist die Schubfestigkeit niedriger. Bei einer guten Verstärkung bildet sich ein Mikroriss-Muster aus (Abb.3.6).

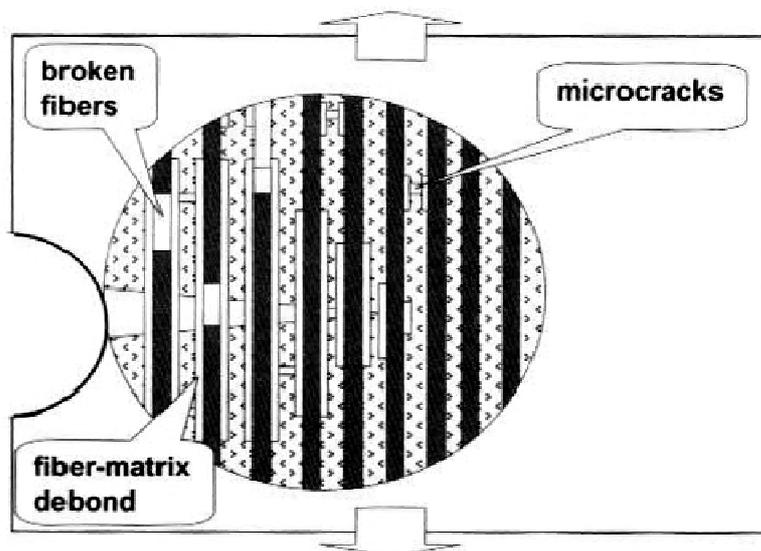


Abb. 3.6: Rissverzweigung in CMCs [83].

In dichten Matrices müssen die Fasern beschichtet werden, damit die FMB nicht zu stark wird. Die gecoateten Fasern haben dann eine geringere Wechselwirkung und es kann eine Rissablenkung stattfinden. Poröse Matrices haben von sich aus schon geringe Wechselwirkungen mit der Faser, so dass keine Zwischenphase nötig ist.

4. Herstellung der Korund-Keramikfaser

Zur Herstellung von Korund-Keramikfasern werden in der Regel zunächst sogenannte Grünfasern erzeugt, die durch thermische Behandlung in Keramikfasern umgewandelt werden. Die Grünfasern können über die in der Faserherstellung bekannten Prozesse hergestellt werden. Hierzu wird zunächst eine verspinnbare Spinnmasse erzeugt.

Die Spinnmasse besteht aus Korund-Precursoren, die zumeist mit einem Spinnadditiv versetzt werden, um die Spinnmasse spinnbar zu machen. Als Korund-Precursoren werden Aluminiumverbindungen verwendet, die während des Brennprozesses der Grünfaser durch Phasenumwandlung oder chemische Reaktionen in Korund übergehen. Hierzu werden meist anorganische Aluminiumsalze oder Aluminiumorganyle verwendet [109]. Aus der Spinnmasse kann durch einen geeigneten Spinnprozess, wie z.B. das Trockenspinnen, die Grünfaser erzeugt werden. Um eine kontinuierliche Korund-Keramikfaser zu erhalten, muss die Grünfaser in einem Rohofen gebrannt werden. Bei dem Brennprozess werden die organischen Bestandteile der Grünfaser verbrannt und der Korund entsteht aus den Precursoren. Die so entstandenen Korund-Keramikfasern haben unabhängig von den bei der Optimierung durchgeführten Variationen der Parameter generelle mikrostrukturelle Eigenschaften, die am Ende dieses Kapitels diskutiert werden.

4.1. Die Spinnmassenherstellung

Ein häufig angewendeter Prozess zur Herstellung der Spinnmasse ist der Sol-Gel-Prozess [156, 20, 50], bei dem eine kolloidale Suspension der Edukte hergestellt wird, die dann durch Kondensationsreaktionen ein Netzwerk ausbilden [112]. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Grünfaser ist die Herstellung nach dem Lösungsprozess [109]. Beim Lösungsprozess findet im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozess keine Kondensationsreaktion des Korund-Precursors statt. Technisch noch von Bedeutung ist das Sinterverfahren. Bei diesem Prozess werden Suspensionen von Aluminiumoxid-Pulver hergestellt. Mit Bindern und Spinnhilfsmitteln versehen, können sie eingedickt und zu Grünfasern verarbeitet werden [50]. Es gibt noch andere im Labormaßstab eingesetzte Methoden, wie die Oxidation von Aluminiumchlorid mit CO_2 im H_2 -Strom. Dieser Prozess ist aber technisch unbedeutend [50].

In den letzten Jahren haben sich der Sol-Gel-Prozess und der Lösungsprozess als die geeignetsten und wirtschaftlichsten Prozesse herausgestellt, da bei diesen Prozessen Grünfasern ohne allzu große Kosten- und Energieaufwand produziert werden können.

Beim Sol-Gel-Prozess werden die Precursoren in geeigneten Lösungsmitteln gelöst bzw. kolloidal suspendiert. Als Aluminium-Precursoren eignen sich unterschiedliche Aluminiumsalze (z.B. Aluminiumnitrat, basisches Aluminiumchlorid) oder Aluminiumorganyle (z.B. Aluminiumformiat, -acetat Mischsalze) [112]. Nach der Zugabe der Edukte beginnt abhängig vom pH-Wert die Kondensationsreaktion unter Ausbildung eines Netzwerkes, bei der die Viskosität der Spinnmasse zunimmt [112]. Dieser Prozess wird als Alterung bezeichnet. Oftmals wird die Spinnmasse einige Zeit bei erhöhter Temperatur aufbewahrt, um den Alterungsprozess zu beschleunigen und schneller die zum Trockenspinnen benötigte Viskosität zu erreichen. Typische Alterungsbedingungen sind 80°C und eine Standzeit von 96 h [89] oder 24 h bei 120°C [74].

Die Spinnmasse ist jedoch nicht lange stabil, da der Alterungsprozess nicht gestoppt werden kann. Durch die irreversible Kondensation der Edukte zu Polymeren entsteht ein Gel, das nicht mehr zur Grünfaser gesponnen werden kann. (Abb. 4.1) Daher müssen die Herstellung des Sols und der anschließende Spinnprozess zeitnah

erfolgen, was ein Nachteil für die industrielle Anwendung des Sol-Gel-Prozesses ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass immer der gleiche zeitliche Abstand zwischen der Herstellung des Sols und dem Spinnprozess sein muss, um die Reproduzierbarkeit der Grünfaserherstellung zu gewährleisten.

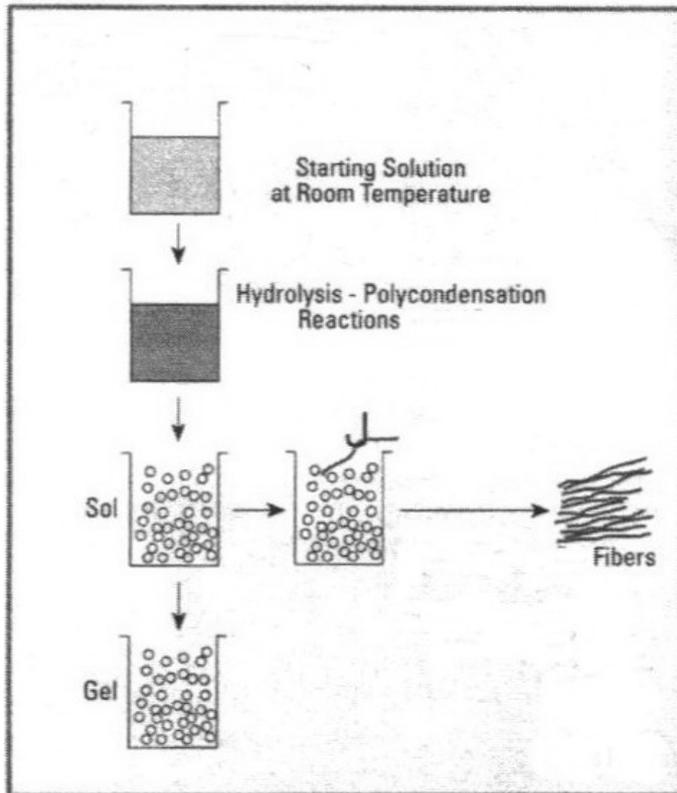


Abb. 4.1: schematische Darstellung zur Herstellung einer Grünfaser nach dem Sol-Gel-Prozess [112].

Beim Lösungsprozess findet, im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozess, keine Kondensationsreaktion der Edukte in der Spinnmasse statt. Um die Spinnmasse spinnfähig zu machen, wird das Lösungsmittel so weit entfernt, bis sie die für den Trockenspinprozess nötige Viskosität hat. Um die Viskosität zu verbessern und die Grünfaser zu stabilisieren, können organische Polymere zugesetzt werden, die während des Sinterns vollständig pyrolysiert werden.

4.1.1. Basisches Aluminiumchlorid als Korund-Precursor

Bei der in dieser Arbeit hergestellten Spinnmasse wird als Korund-Precursor basisches Aluminiumchlorid $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Locron K Firma Clariant) verwendet. Basisches Aluminiumchlorid liegt in wässriger Lösung als dissoziiertes Salz vor. Die Lösung enthält mehrere kationische Spezies, die abhängig von Herstellungsbedingung, Konzentration und Alter der Lösung, in unterschiedlichem Verhältnis zueinander vorliegen [126]. Nachgewiesen werden können monomere $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, dimere $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ und tridecamere $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ Kationen. Aber auch andere Oligomere und Polymere können vorliegen [30].

Wird die Lösung des basischen Aluminiumchlorids soweit eingeeengt, dass beim Keramisieren eine OxidAusbeute von 30 % vorliegt, kann mittels Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, dass die frisch hergestellte Lösung zu 90 % polymere Aluminiumkationen enthält und die restlichen 10 % als monomere und tridecamere Kationen vorliegen. Auch in länger gelagerten Lösungen wird das gleiche Verhältnis der Kationen beobachtet [126].

Viskositätsmessungen ergeben, dass sich die Viskosität der Lösung mit zunehmender Lagerzeit verändert. Die Viskosität nimmt immer mehr zu und auch nach einem Jahr Lagerzeit ist noch kein Gleichgewicht erreicht [30].

Da mittels verschiedener Analysemethoden (IR, ^{27}Al -MAS-NMR) keine Veränderung auf molekulare Ebene festgestellt werden kann, wird davon ausgegangen, dass die Alterungseffekte durch Agglomerat-Bildung verursacht werden [30].

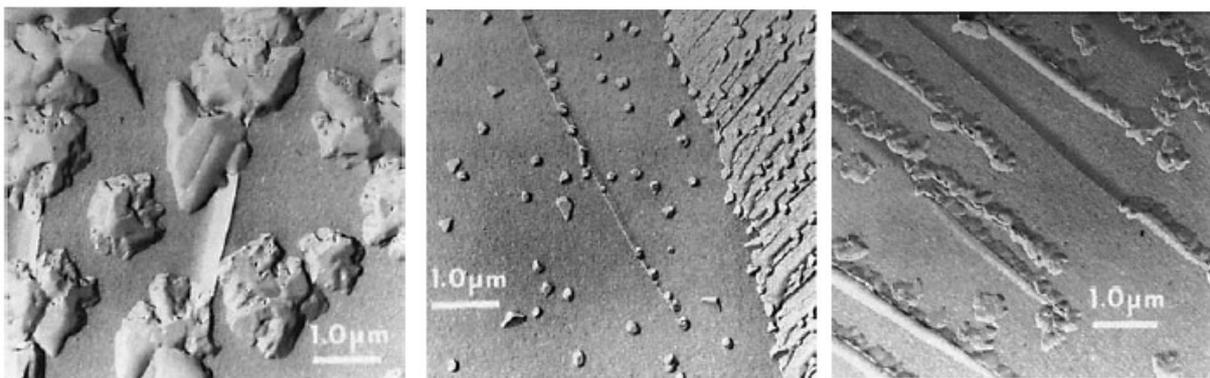


Abb. 4.2: Gefrierbruch der Lösung von basischem Aluminiumchlorid mit 30 % OxidAusbeute: *links*: frisch hergestellt; *Mitte*: nach 7 Tage; *rechts*: nach 2 Monaten [30].

In Abb. 4.2 ist zu erkennen, dass sich je nach Alter der Lösung unterschiedliche Aggregate der Kationen ausbilden. Durch die Lagerung können sich durch Kondensation oder Wasserstoffbrücken verzweigte Aggregate ausbilden, die dann zu einer höheren Viskosität führen [126]. Diese Agglomerate können durch Verdünnen der Lösung wieder zerstört werden, damit ist der Alterungsprozess reversibel.

4.1.2. Herstellung der Spinnmasse nach dem Lösungsprozess

Zur Herstellung der Spinnmasse wird in der vorliegenden Arbeit der Lösungsprozess durchgeführt. Als Lösungsmittel dient Wasser. Dem basischen Aluminiumchlorid, als Korund-Precursor, wird zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Spinnmasse Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Spinnhilfsmittel zugesetzt [126].

Die Zusammensetzung der Lösung wird so gewählt, dass das Polymer-Gesamtoxid-Verhältnis 70:30 beträgt, um eine genügend hohe keramische Ausbeute der Grünfaser zu erhalten. Damit sich die Komponenten in der Lösung homogen vermischen, wird ein Überschuss an Wasser verwendet, der dann nach dem Vermischen im Vakuum entfernt wird.

Vor dem Eindicken der Lösung findet bei den gewählten Konzentrationen der Edukte keine Alterung der Spinnmasse statt. Nach dem Entfernen eines Teils des Lösungsmittels altert die Spinnmasse. In den ersten drei Tagen verändert sich die Viskosität daher stark, danach nur noch geringfügig. [127] Die Geschwindigkeit der Alterung ist von der Viskosität abhängig, je höher die Viskosität der Spinnmasse ist, desto schneller altert sie [142]. Die Alterung nach dem Eindicken ist aber im Gegensatz zum Altern beim Sol-Gel-Prozess reversibel. Eine für den Spinnversuch zu hochviskose Spinnmasse kann mit Wasser wieder verdünnt werden, um die benötigte Viskosität einzustellen.

4.2. Der Spinnprozess

Für die Eigenschaften der Korund-Keramikfasern ist es entscheidend, dass die Grünfasern bereits eine hohe Qualität aufweisen. Die Grünfasern müssen im Filamentbündel gleich dick sein und der Faserquerschnitt darf entlang der Faser nicht schwanken, da sonst die Keramikfaser unregelmäßig dick wird und die mechanischen Eigenschaften der Faser darunter leiden können. Es ist wichtig, dass die Spinnmasse für den Trockenspinprozess die geeigneten Eigenschaften aufweist und die Parameter beim Spinnprozess den gewünschten Eigenschaften der Grünfaser angepasst werden.

4.2.1. Das strukturviskose Verhalten der Spinnmasse

Damit die Spinnmasse zur Herstellung von Grünfasern für Korund-Keramikfasern in einem Trockenspinprozess verspinnbar ist, sollte die Nullviskosität der Spinnmasse zwischen 200 - 300 Pa·s bei 25°C liegen [142]. Außerdem muss die Spinnmasse ein geeignetes strukturviskoses und viskoelastisches Verhalten aufweisen, damit die Spinnmasse optimal verspinnbar ist.

Diese Eigenschaften können mittels rheologischen Untersuchungen nachgewiesen werden.

In den hergestellten Korund-Spinnmassen liegen die Polyvinylpyrrolidon-Makromoleküle in Lösung vor. Makromoleküle liegen in einer Lösung als verschlaufte Knäuel vor, die vom Lösungsmittel durchdrungen werden können. Durch mechanische Beanspruchung, die beim Verspinnen vor allem nach der Spinndüse auftreten, werden die Molekülketten parallel zur Faserachse orientiert.

Analog zur Herstellung von Polymerfasern wird durch das strukturviskose und viskoelastische Verhalten der Spinnmasse die Verspinnbarkeit gewährleistet. Allerdings ist die Orientierung der Makromoleküle nicht relevant für die Struktur der Korund-Keramikfaser, da diese bei der Pyrolyse verbrannt werden.

Um eine Faser zu erhalten, muss ein bestimmtes Verhältnis zwischen viskosen und elastischen Anteile vorliegen. Dieses Verhältnis ist abhängig von der Zusammensetzung der Spinnmasse. Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Korund-Spinnmasse, die ein rheologische Verhalten wie in Abb. 4.3 aufweist, verspinnbar ist.

Bei rheologischen Messungen werden der Speichermodul G' (elastische Anteil), der Verlustmodul G'' (viskose Anteil) und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ bestimmt. Hierzu werden Oszillationsmessungen durchgeführt. Aus den Messungen kann mithilfe des dreiparametrischen Carreau-Näherungsverfahrens die Nullviskosität η berechnet werden.

Die Abb. 4.3 zeigt typisch strukturviskoses Verhalten. Bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten liegt newtonsches Fließverhalten vor. Wenn höhere Deformationsgeschwindigkeiten auf die Spinnmasse einwirken, so macht sich mehr und mehr der elastische Anteil bemerkbar.

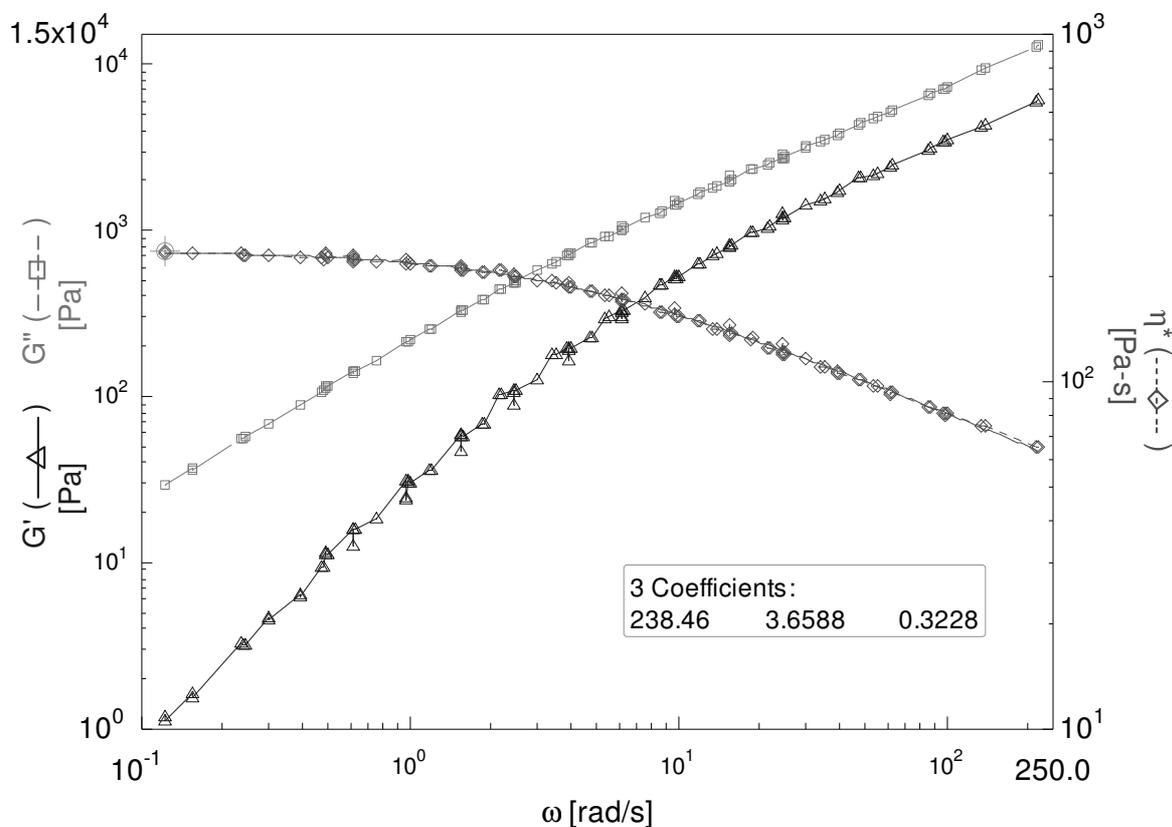


Abb. 4.3: Rheologische Messung: Auftragung der Moduln und der Viskosität gegen die Winkelgeschwindigkeit.

4.2.2. Der Trockenspinnprozess

Beim Trockenspinnprozess wird die Spinnmasse durch eine 90 Filament-Düse mit Lochdurchmessern von 100 μm gepresst. Die Fäden werden in einem beheizten Spinn schacht verstreckt. Die Temperatur im Spinn schacht muss so gewählt werden, dass die Grünfasern verstreckt werden können, aber beim Aufwickeln auf die Spule bereits soweit getrocknet sind, dass sie nicht verkleben. Nicht nur die Temperatur im Spinn schacht hat einen Einfluss auf das Trocknen der Grünfaser im Spinn schacht, sondern auch die Luftfeuchtigkeit. Die Luftfeuchtigkeit darf an der Spinndüse nicht zu hoch sein, da sonst die Grünfasern nach dem Austritt aus der Spinndüse Wasser aufnehmen und sich die Viskosität der Grünfaser verändert. Dadurch kann im Extremfall die Viskosität so gering werden, dass die Grünfaser reißt.

Um dem Verkleben der Grünfasern vorzubeugen, wird das Faserbündel vor dem Aufwickeln mit Spinnpräparation benetzt. Wenn die Grünfasern noch nicht trocken genug sind, verkleben die Filamente. Dadurch werden die Grünfasern beim Brennprozess nicht zu einzelnen Korund-Filamenten gebrannt, sondern es entstehen versinterte Korund-Keramikfasern.

Außerdem muss darauf geachtet werden, dass keine turbulenten Strömungen im Schacht entstehen, da sonst die Filamente eine unregelmäßige Dicke erhalten oder reißen. Die Einzelfilamente der Grünfaser sind ca. 17 μm dick (Abb. 4.4).

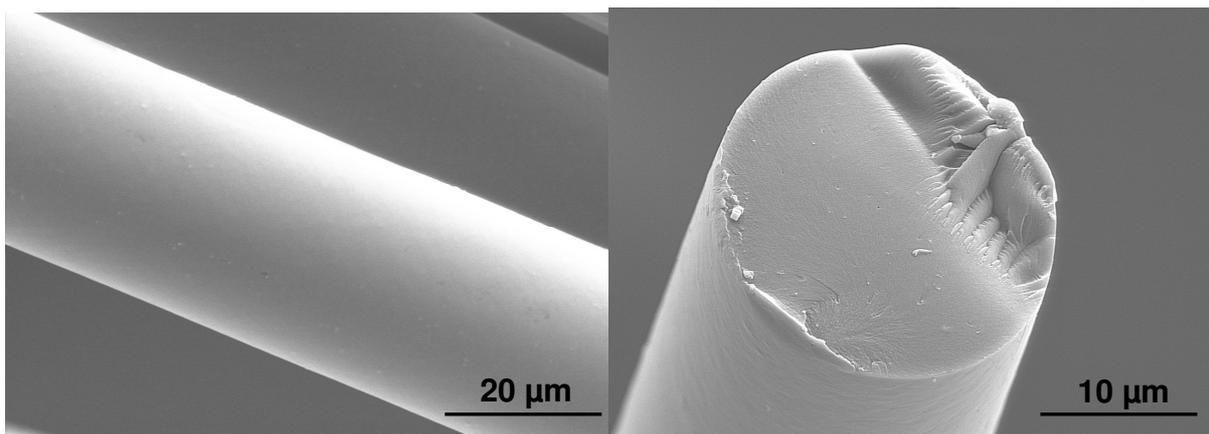


Abb. 4.4: REM-Aufnahme einer Grünfaser.

4.3. Der Brennprozess

Beim Brennprozess wird die Grünfaser in die Korund-Keramikfaser überführt. Dabei werden die organischen Bestandteile der Faser verbrannt und der Korund-Precursor wandelt sich unter Entstehung flüchtiger anorganischer Stoffe in Korund um. Beim Brennen von Grünfasern zu Korund-Keramikfasern ist es wichtig, dass die Fasern während des Sinterns unter Spannung stehen, damit lineare Korund-Keramikfasern erzeugt werden. Bereits eine geringfügige Kräuselung der Keramikfasern führt zu einem starken Festigkeitsverlust. Nicht nur die angelegte Spannung an die Keramikfaser beeinflusst ihre mikrostrukturelle Entwicklung und die daraus resultierenden Eigenschaften, sondern auch die im Brennprozess gewählten Parameter. Um geeignete Parameter beim Brennprozess zu wählen, ist es wichtig das thermische Verhalten der Grünfaser zu kennen. Daher wird die Grünfaser vor dem Brennen thermoanalytisch charakterisiert.

4.3.1. Das thermische Verhalten der Grünfaser

Zur thermischen Analyse der Grünfaser eignet sich die Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Thermogravimetrie (TG).

Die Funktionsweise der DSC ist, dass die Grünfaser mit einer bestimmten Heizrate aufgeheizt wird. Dabei detektiert das Gerät zusätzlich auftretende Wärme (bei exothermen Prozessen) bzw. wenn die Probe bei einem endothermen Prozess Wärme verbraucht. Aus dem so entstandenen Thermogramm kann dann entnommen werden, bei welchen Temperaturen chemische Reaktionen oder Phasenumwandlungen stattfinden. Bei Thermogravimetrie-Messungen wird der Masseverlust der Probe beim Erhitzen bestimmt.

Aus der TG-Kurve (Abb. 4.5) ist ersichtlich, dass ein sehr starker Massenverlust (64 %) bis ca. 600°C auftritt. Ab 600°C bleibt die Masse konstant. Die Prozesse, die den starken Massenverlust verursachen, können mithilfe des Thermogramms genauer charakterisiert werden.

Im Thermogramm sind verschiedene Signale zu beobachten (Abb. 4.5). Bei 120°C liegt ein endothermes Signal vor. Bei dieser Temperatur wird Wasser aus der Faser entfernt. Bei 240°C überlagern sich zwei Signale, zum einen verbrennt die Spinnpräparation an der Faseroberfläche, dabei wird Energie frei und das scharfe

exotherme Signal wird erzeugt. Zum anderen wird Kristallwasser oder Chlorwasserstoff vom basischen Aluminiumchlorid abgespalten.

Alle weiteren in der Grünfaser enthaltenen organischen Verbindungen und der daraus entstandene Kohlenstoff verbrennen bei 420°C bis 600°C. Gleichzeitig wird das basische Aluminiumchlorid in Aluminiumoxid umgewandelt. Die Kristallisation zu einer metastabilen Aluminiumoxid-Phase findet bei 890°C statt. Erst ab 1110°C bildet sich Korund. Welche Prozesse genau ablaufen, wird in Kapitel 5 beschrieben.

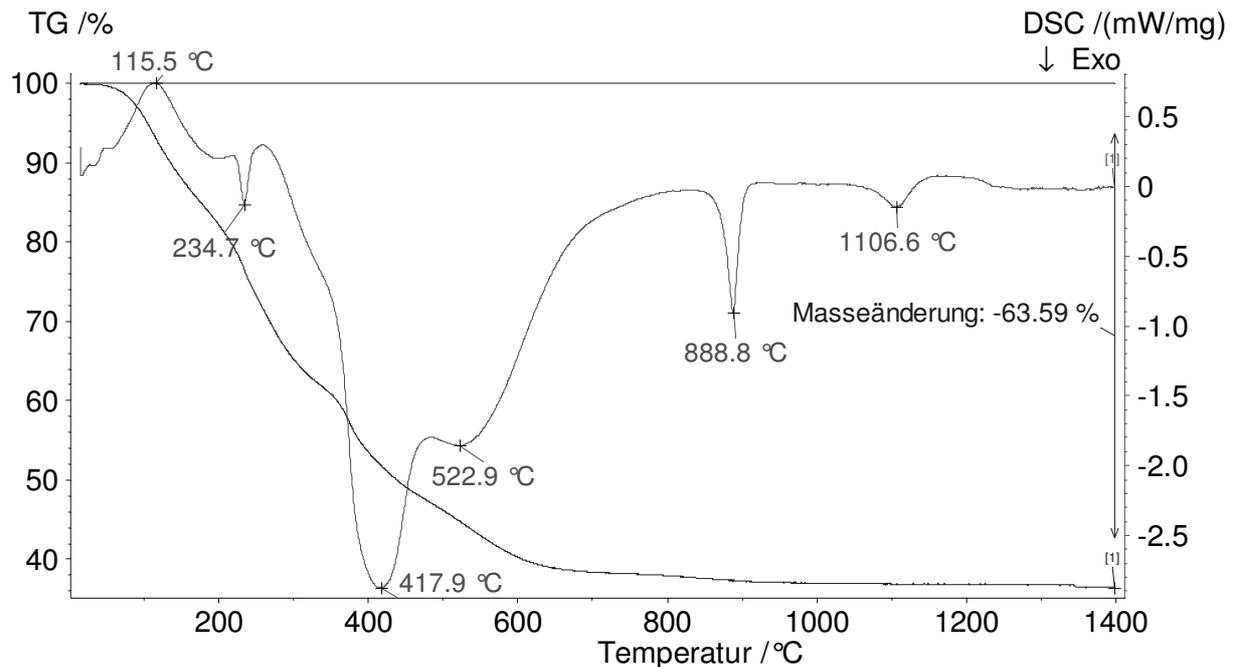


Abb. 4.5: Hochtemperatur-TG und –DSC der Grünfaser.

Aus dieser Charakterisierung lassen sich wichtige Hinweise für den Sinterprozess ableiten: Da bis 600°C der meiste Massenverlust unter Entstehung von Pyrolyseprodukten stattfindet, sollte bis zu dieser Temperatur nicht zu schnell erhitzt werden, da sonst die Pyrolyseprodukte in der Faser in Poren eingeschlossen werden können bzw. die Faser durch Pyrolysegase zerstört wird. Oberhalb von 600°C kann schneller erhitzt werden, da dort kaum Masseverlust mehr auftritt. Um Korund als einzige Aluminiumoxid-Phase vorliegen zu haben, muss die Grünfaser mindestens bis ca. 1150°C erhitzt werden.

4.3.2. Der kontinuierliche Brennprozess

Beim thermischen Verhalten der Grünfaser wird deutlich, dass die Eigenschaften der Korund-Keramikfaser durch den Brennprozess beeinflusst werden können. Daher müssen die Parameter so gewählt werden, dass die Mikrostruktur der Faser positiv beeinflusst wird.

Um eine kontinuierliche Korund-Keramikfaser zu erzeugen, muss auch der Brennprozess kontinuierlich erfolgen. Dafür eignet sich ein Rohrofen. Die Grünfaser wird unter Spannung in den Ofen eingebracht. Da während des Brennens ein starker Längenschrumpf (60 %) auftritt, muss die Abwickelgeschwindigkeit der Grünfaser entsprechend schneller sein, als das Aufwickeln der Korund-Keramikfaser. Um die Faser trotzdem die ganze Zeit unter Spannung zu halten, muss ein Gewicht zwischen Umlenkrollen an der Faser angebracht werden. Die Geschwindigkeit mit der die Faser durch den Rohrofen geführt wird, muss so gewählt werden, dass die thermischen Prozesse in der Grünfaser vollständig stattfinden können. Dies lässt sich dadurch realisieren, dass der Rohrofen in mehreren Heizzonen unterteilt ist, die die Faser langsam bis zur Sintertemperatur erhitzen. Die Faser muss zunächst bei Temperaturen unterhalb der Aluminiumoxid-Bildung behandelt werden, damit die Pyrolyse stattfindet, bevor sich geschlossene Poren ausbilden können, da sonst eingeschlossene Pyrolysegase zur Zerstörung der Faser führen können. Am Ende des Brennprozesses muss die Faser genügend lang oberhalb der Korund-Bildungstemperatur verweilen, damit sich die Kornstruktur der Korund-Keramikfaser ausbilden kann. Diese Vorgänge beim Brennprozess sind sehr komplex. Da hierbei viele Parameter wichtig sind, um die Korund-Keramikfasern zu optimieren, wird im nächsten Kapitel (Kapitel 5) genauer darauf eingegangen. Dort werden die möglichen Optimierungen im Brennprozess genauer beschrieben.

4.4. Generelle Strukturuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse genereller Strukturuntersuchungen zu den Korund-Keramikfasern angeführt. Um die Struktur der polykristallinen Korund-Keramikfasern genauer zu betrachten, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Es wurden Röntgenstrukturanalysen gemacht, um zu untersuchen, ob es sich bei der Korund-Keramikfaser tatsächlich um eine reine Korund-Phase handelt, oder ob sekundäre oder amorphe Phasen vorliegen.

Durch Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen konnte die Kornstruktur und auch die Korngrößenverteilung untersucht werden.

Um die Verteilung der Elemente in der Korund-Keramikfaser zu untersuchen, wurden EDX-Analysen durchgeführt. Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war herauszufinden, ob sich die Fremdatome hauptsächlich an den Korngrenzen anreichern oder ob es zu einer molekularen Vermischung der Sinteradditive und der Korund-Phase kommt. Hierzu wurden auch hochauflösende TEM-Aufnahmen gemacht, um zu sehen, ob sich die Struktur der Korund-Körner an ihren Grenzen durch Gitterdefekte, die durch Fremdatome hervorgerufen werden, vom Korninneren unterscheiden.

4.4.1. Röntgenstrukturuntersuchungen

Es wurden Röntgenstrukturuntersuchungen an zermahlene Korund-Keramikfasern und an Korund-Keramikfasern, die als ganze Fasern parallel zueinander angeordnet auf einen Probenträger fixiert wurden, durchgeführt.

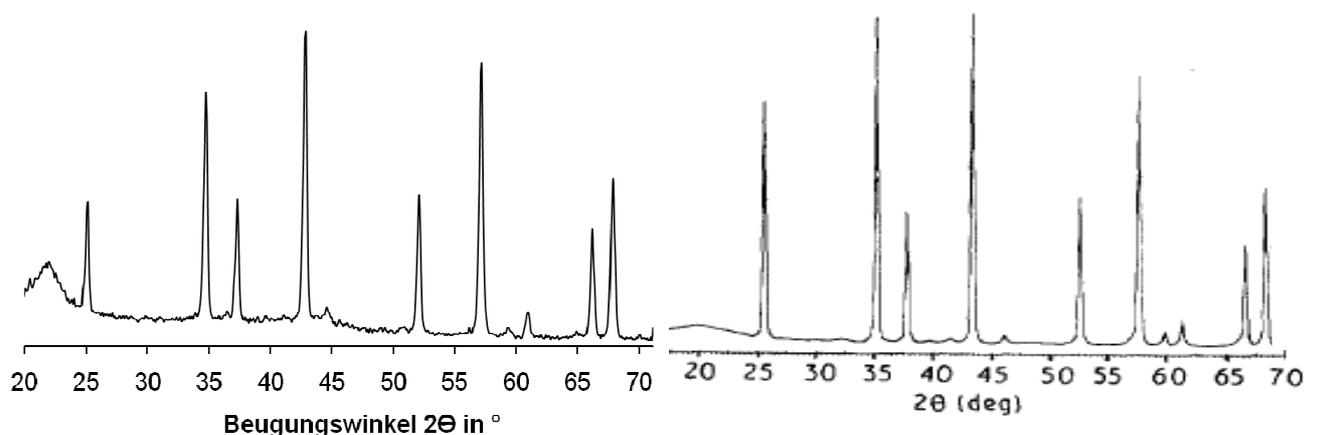


Abb. 4.6: *rechts*: Pulver-Diffraktogramm einer selbst hergestellten Korund-Keramikfaser; *links*: Vergleichsdiffraktogramm von α -Al₂O₃ [157].

Im Pulver-Diffraktogramm werden Signale beobachtet, die eindeutig Korund zugeordnet werden können (Abb. 4.6) Es kann keine weitere kristalline Phase beobachtet werden. Aufgrund der geringen Intensitäten der Signale ist bei 22° im Pulver-Diffraktogramm noch ein starkes amorphes Signal erkennbar. Dieses Signal kann bei den Diffraktogrammen der Fasern nicht beobachtet werden (Abb. 4.7). Vermutlich entsteht dieses Signal durch beim Zermahlen zerstörte Körner.

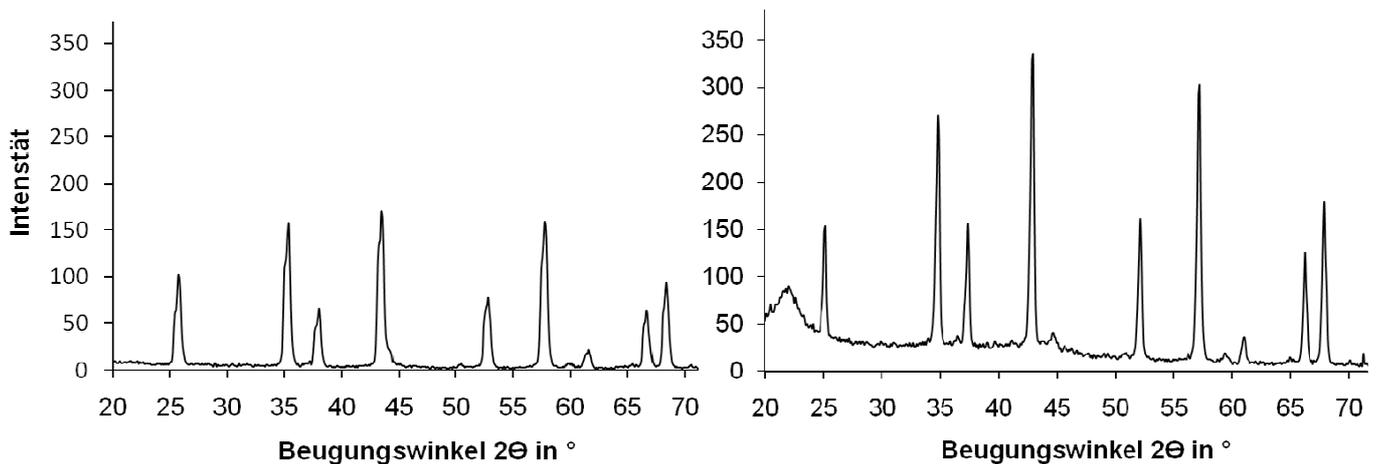


Abb.4.7: *links*: Faser- Diffraktogramm; *rechts*: Pulver-Diffraktogramm der Korund-Keramikfaser.

In Abb. 4.7. ist zu erkennen, dass die Intensität der Signale bei Fasern deutlich geringer ist, als bei den Pulver-Diffraktogrammen. Zudem sind die Signale beim Faser-Diffraktogramm weniger scharf. Da die Diffraktogramme in Reflexion aufgenommen werden, ist es möglich, dass bei den Fasern Oberflächeneffekte die Signalschärfe und Intensität beeinflussen.

Die Diffraktogramme aller untersuchten Korund-Keramikfasern zeigen, dass bei den gewählten Sintertemperaturen zwischen 1350°C und 1450°C eine reine Korund-Keramikfaser entsteht. Es liegen keine kristallinen oder amorphen sekundäre Phasen vor.

Die Korngrößenbestimmung über die Halbwertsbreite der Signale im Diffraktogramm ergeben, abhängig ob Pulver oder Faser gemessen wird, Korngrößen von ca. 30 nm bzw. 20 nm. Die so bestimmten Korngrößen sind um eine Größenordnung zu klein für die in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen erkennbaren Körner (>100 nm) (Abb. 4.8). Es ist unklar, weshalb die Korngröße mittels Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden kann. Daher wurde zur Untersuchung der Kornstruktur die Methode der graphischen Auswertung von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gewählt.

4.4.2. Untersuchung der Kornstruktur

Um die Kornstruktur zu untersuchen und dann die Veränderungen der Mikrostruktur bei Variation der Prozessparameter zu vergleichen, wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Korund-Keramikfasern gemacht (Abb. 4.8). Auf den Aufnahmen ist die Kornstruktur sehr deutlich zu erkennen und es können auch einzelne Körner voneinander unterschieden werden. Da es nicht möglich war die Korngrößen der Korund-Keramikfasern mittels Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen, wurden die Korngrößen aus den REM-Aufnahmen graphisch ermittelt und die Korngrößenverteilung der Körner in der Faser bestimmt. In Abb. 4.8 ist die Kornstruktur einer Korund-Keramikfaser zu erkennen. Die graphische Auswertung ergab einen Mittelwert der Korngrößen von 160 ± 20 nm. Die Auswertung der Einzelmesswerte führt näherungsweise zu einer gauß'schen Verteilungskurve. Die Korngrößen liegen zwischen 100 und 280 nm, wobei die meisten Korngrößen im Bereich zwischen 120 und 220 nm gemessen wurden.

Die große Streuung der Korngrößen ist in der Literatur bekannt, da bei polykristallinen Kornstrukturen nicht alle Körner gleich groß werden. Die Ursache hierfür ist, dass die Kristallisation der Körner nicht bei allen Körnern gleichzeitig stattfindet. Dadurch haben die Körner ein unterschiedliches Alter und damit auch eine unterschiedliche Größe [168]. Abhängig vom gewählten Brennprozess und den Sinteradditiven betragen die mittleren Korngrößen der in dieser Arbeit hergestellten Korund-Keramikfasern 150 nm bis 600 nm.

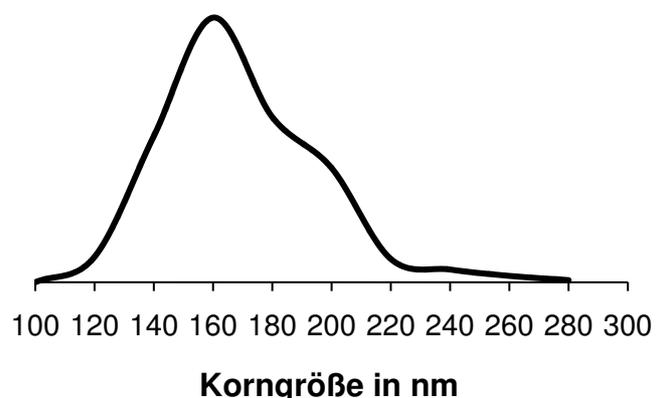
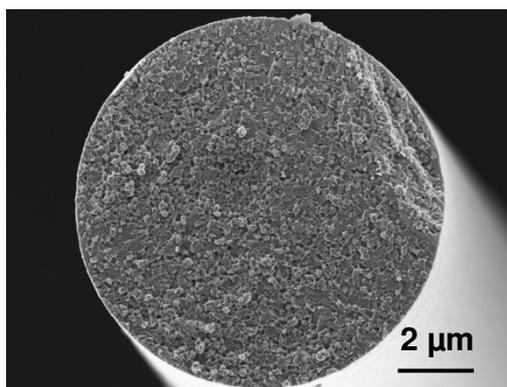


Abb. 4.8: *links*: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Korund-Keramikfaser
rechts: Verteilung der Korngrößen.

4.4.3. Untersuchung der Verteilung der Sinteradditive in der Korund-Keramikfaser

Dillon et al. haben sich sehr ausführlich mit dem Einfluss von Fremdatomen auf die Korngrenzenmobilität in Korund beschäftigt. Dabei haben sie festgestellt, dass die Konzentration der Fremdatome einen starken Einfluss auf die Korngrenze hat und damit auch auf die Hochtemperatureigenschaften der Korund-Keramikfasern. Genauere Ausführungen zum Konzept von Dillon et al. werden in Kapitel 7 erläutert. An dieser Stelle sei es nur erwähnt, da aufgrund dieses Konzeptes Untersuchungen zur Struktur der Korngrenzen durchgeführt wurden, um zu sehen, ob die Sinteradditive Silicium und Magnesium die Gitterstruktur des Korundes an den Korngrenzen beeinflussen. In Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass die Gitterstruktur der Korund-Körner bis an die Korngrenze heranreicht und keine amorphen Bereiche an den Korngrenzen vorliegen, da die Gitterstruktur zweier aneinandergrenzender Körner deutlich zu sehen ist. An den Korngrenzen kommt es lediglich zur Überlagerung der unterschiedlichen Gitterorientierungen der angrenzenden Körner. Zudem ist keine Anreicherung von Fremdatomen an den Korngrenzen erkennbar, da keine durch Fremdatome verursachten Gitterdefekte beobachtet werden konnten.

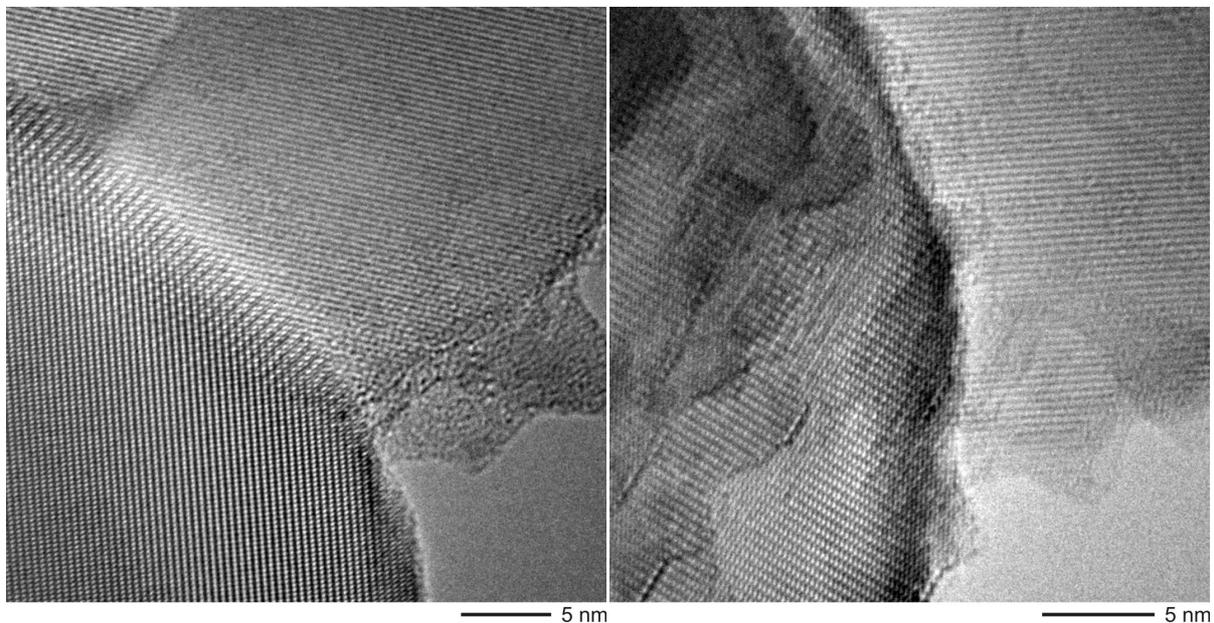


Abb. 4.9: Hochauflösende TEM-Aufnahmen zweier verschiedener Korngrenzen.

EDX-Untersuchungen (Abb. 4.10) lassen ebenfalls den Schluss zu, dass die Sinteradditive nicht an den Korngrenzen angereichert sind. An der Aluminiumverteilung ist zu erkennen, dass das Aluminium in der ganzen Faser gleichmäßig verteilt ist. Es bildet sich keine sekundäre Phase aus und es liegen keine Körner vor, die nicht aus Aluminiumoxid sind. Die Verteilung des Silicium und Magnesium zeigt, dass sich keine Agglomerate der Sinteradditive ausbilden, die mit dieser Messtechnik nachgewiesen werden können. Es ist auch keine Anreicherung der Sinteradditive an den Korngrenzen zu erkennen.

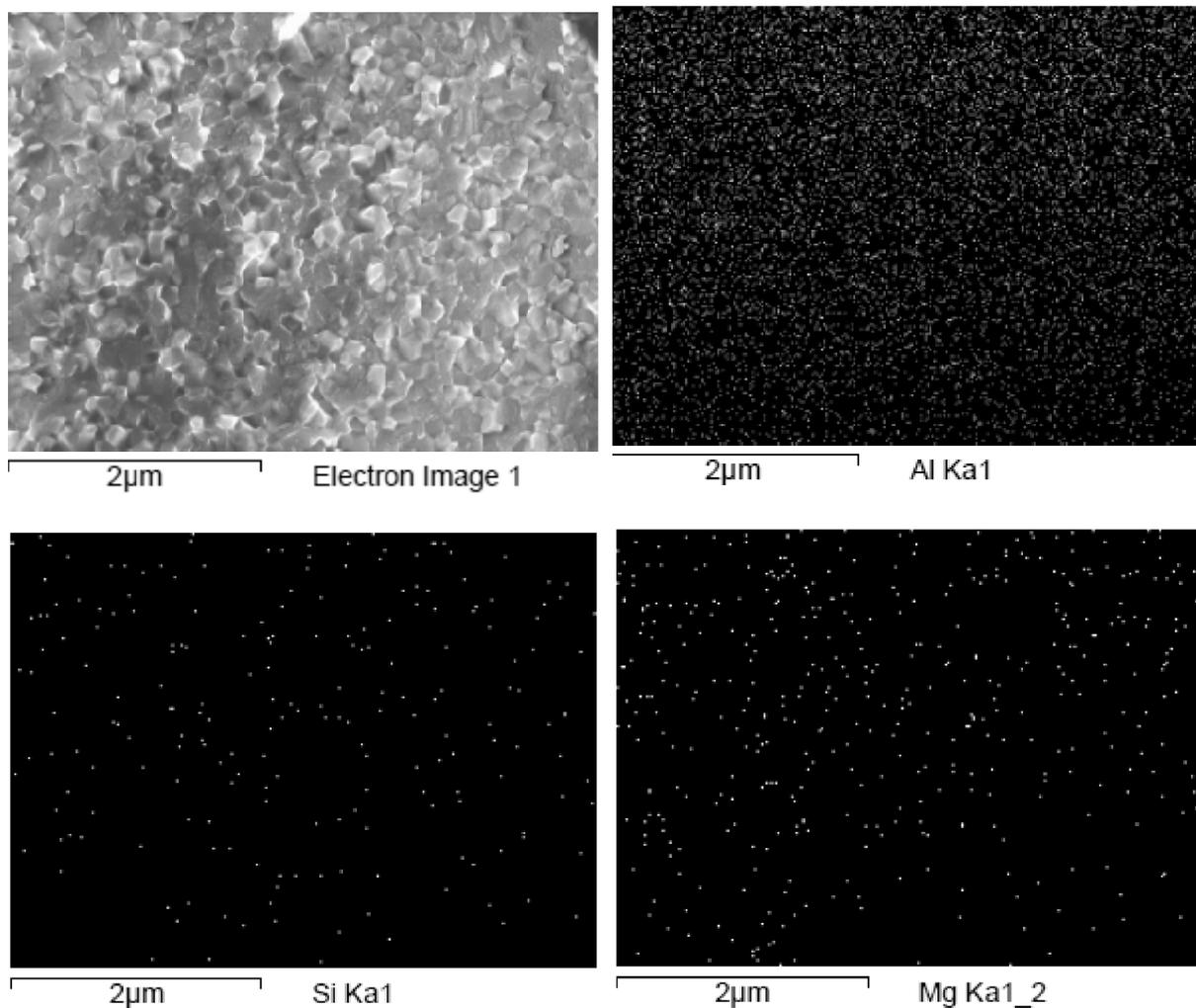


Abb. 4.10: EDX-Mapping: *links oben*: REM-Aufnahme; *rechts oben*: Aluminium-Verteilung; *links unten*: Silicium-Verteilung; *rechts unten*: Magnesium-Verteilung.

Diese Untersuchungen mittels HR-TEM und EDX lassen den Schluss zu, dass die Sinteradditive homogen in der Mikrostruktur verteilt und nicht an den Korngrenzen angereichert sind.

5. Optimierung der Korund-Keramikfasern mit Siliciumdioxid und Magnesiumoxid durch den Brennprozess

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Untersuchungen zur Optimierung, der bisher im Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf hergestellten Korund-Keramikfaser, beschrieben. Zur Optimierung der Korund-Keramikfasern mit SiO_2 und MgO , wurde die Grünfaser, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, hergestellt. Zur Optimierung wurden im Brennprozess einige Parameter variiert. Aus Kapitel 4.3. wird deutlich, dass die Prozessparameter für die Herstellung der Korund-Keramikfasern aus den Grünfasern neben der Wahl des Precursors großen Einfluss auf die Eigenschaften der Korund-Keramikfasern haben. Um festzustellen welchen Einfluss die verschiedenen Parameter beim Brennprozess auf die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern haben, wurden die einzelnen Parameter in verschiedenen Untersuchungen variiert. Dabei wurden der Einfluss der Heizraten in bestimmten Temperaturbereichen, die Haltezeiten bei verschiedenen Behandlungstemperaturen unterhalb der Sintertemperatur und der Einfluss der Sintertemperatur auf die Korund-Keramikfaser untersucht.

5.1. Vorgänge beim Brennen der Grünfaser zur Korund-Keramikfaser

Beim Brennen der Korund-Keramikfasern finden unterschiedliche Prozesse statt. Dabei wandeln sich die Grünfasern im Laufe des Prozesses in die Korund-Keramikfasern um. Welche Einflüsse die Umwandlungen auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern haben, wird deutlich, wenn diese Prozesse genauer betrachtet werden. Beim Brennen der Grünfaser zur Korund-Keramikfaser finden, neben der Pyrolyse der organischen Bestandteile der Grünfaser, die Umwandlung des Precursors in die Aluminiumoxid-Phase und das Verdichten der Faser (Sintern) statt. Um die Einflüsse der einzelnen Parameter bei der Optimierung zu verstehen, ist es wichtig, die Vorgänge beim Brennprozess zu kennen.

Die verschiedenen Prozesse laufen nicht nacheinander ab, sondern können teilweise parallel zueinander stattfinden. Im Folgenden wird darauf eingegangen, was generell beim Brennprozess der Grünfaser zur Korund-Keramikfaser vor sich geht. Dabei werden die Vorgänge der Pyrolyse, der Precursor-Umwandlung und des Sinterns

getrennt voneinander betrachtet, auch wenn sie im realen Prozess nicht getrennt voneinander ablaufen.

5.1.1. Die Pyrolyse der organischen Bestandteile

Bei der Pyrolyse der organischen Bestandteile der Grünfaser wird an der Oberfläche die Spinnpräparation pyrolysiert. Die Spinnpräparation besteht aus Kohlenwasserstoffen, die sich folgendermaßen zersetzen können:



In Gegenwart von wenig Sauerstoff findet die Oxidation zu Kohlenmonoxid (CO) statt (Gl. 5.1). Ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, kann die vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe stattfinden (Gl. 5.2). Da die Oxidation an der Faser-Oberfläche in Luft stattfindet, kann eine vollständige Verbrennung stattfinden. Die Kohlenwasserstoffe werden zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) oxidiert.

Neben den Kohlenwasserstoffen, die nur an der Oberfläche pyrolysiert werden, finden auch in der Grünfaser Pyrolyseprozesse statt. Das Polyvinylpyrrolidon (PVP), das der Grünfaser, zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, zugesetzt wurde, wird während des Brennprozesses ebenfalls thermisch zersetzt. Reines PVP zersetzt sich abhängig vom Polymerisationsgrad, ab 250 - 300°C. Bei 600°C ist es bereits vollständig pyrolysiert [49].

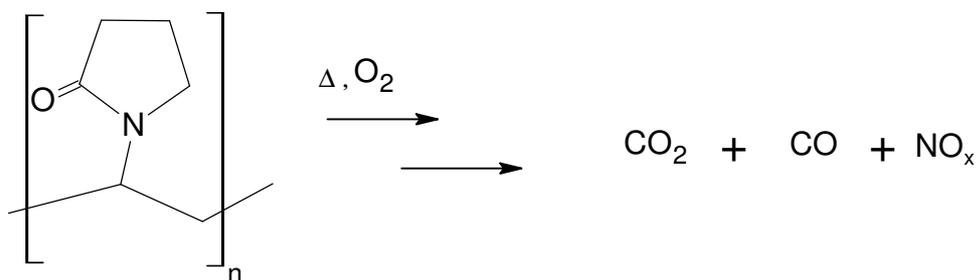


Abb. 5.1: vollständige Pyrolyse von Polyvinylpyrrolidon.

Als Pyrolyseprodukte entstehen die gasförmigen Produkte CO, CO₂ und Stickoxide (Abb. 5.1) [49]. Im Idealfall läuft die Pyrolyse so ab, dass keine Rückstände in der gesinterten Faser verbleiben. Wenn die Pyrolyse durch andere Prozesse in der

Faser beeinflusst wird und teilweise pyrolysiertes PVP, z.B. in Poren, in der Faser eingeschlossen werden, ist es möglich, dass Zwischenprodukte der Pyrolyse stabilisiert werden und keine vollständige Verbrennung stattfinden kann.

Damit die Pyrolyse vollständig abläuft, müssen deshalb die flüchtigen Pyrolyseprodukte die Faser durch Diffusionsprozesse verlassen können, damit sich das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschiebt. Der relativ kleine Faserdurchmesser von max. 17 µm ermöglicht es, dass die Pyrolyseprodukte die Faser sehr schnell verlassen können.

5.1.2. Umwandlung des Korund-Precursors in Korund

Der Korund-Precursor, basisches Aluminiumchlorid, enthält Kristallwasser. Dieses Wasser wird erst während der Zersetzung freigesetzt, da die Aluminiumaqua-Komplexe so stabil sind, dass das Kristallwasser erst bei hohen Temperaturen frei werden kann. Im Thermogramm in Kapitel 4 (Abb. 4.5) ist zu erkennen, dass fester gebundene Wasser (z.B. Kristallwasser) oder HCl erst bei ca. 240°C die Grünfaser verlässt. Bevor das Aluminiumchlorid wasserfrei ist, beginnt bereits die Zersetzung, so dass kein wasserfreies AlCl₃ während des Brennprozesses entsteht [65].

Untersuchungen zu reinem basischem Aluminiumchlorid haben gezeigt, dass bis 600°C die Abspaltung von Wasser beobachtet werden kann. Dabei findet der meiste Wasserverlust bis 400°C statt [16]. Es wird Kristallwasser, Wasser in Poren und Wasser durch Dehydroxylierung abgespalten. Neben der Wasserabspaltung findet die Abspaltung von Chlorwasserstoff statt. Mit steigender Temperatur nimmt die Chlorwasserstoff-Abspaltung ab während weiterhin Wasser abgespalten wird [16]. Ab 400°C findet kaum noch eine Abspaltung von Chlorwasserstoff statt.

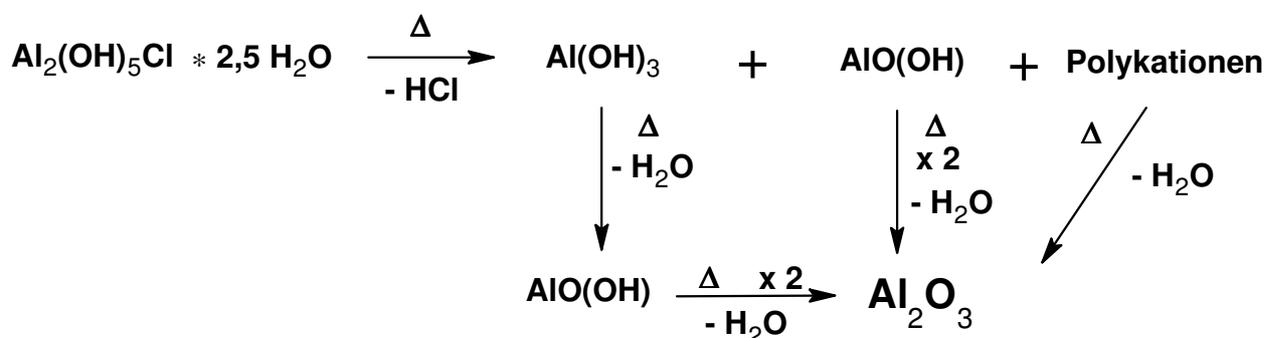


Abb. 5.2: vereinfachter Mechanismus zur Umwandlung von basischem Aluminiumchlorid in Aluminiumoxid.

In Abb. 5.2 ist vereinfacht dargestellt, wie die Umwandlung von basischem Aluminiumchlorid in Aluminiumoxid erfolgen kann. Da das basische Aluminiumchlorid nicht in monomerer Form vorliegt, sondern als Polykationen mit Chlorid als Gegenionen, ist der Mechanismus komplexer als in Abb. 5.2. dargestellt. Durch die HCl-Abspaltung bilden sich zunächst größere Polykationen, neben denen sich bereits Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Aluminiumoxidhydroxid $\text{AlO}(\text{OH})$ ausbilden kann. Durch weitere Wasserabspaltung werden die Polykationen dann in Aluminiumoxid umgewandelt. Dabei kann sich als Zwischenstufe ebenfalls Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxidhydroxid ausbilden.

Ab 400°C kann sich das $\text{Al}(\text{OH})_3$ über die Bildung von $\text{AlO}(\text{OH})$ in Aluminiumoxid (Al_2O_3) umwandeln [65]. Dabei ist die Umwandlungstemperatur davon abhängig in welcher Modifikation das Hydroxid vorliegt. Im Thermogramm (Abb. 4.5) ist zu beobachten, dass sich der Korund-Precursor erst bei ca. 870°C in Aluminiumoxid verwandelt. Die Umwandlung vom Korund-Precursor in $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ findet im gleichen Temperaturbereich wie die Pyrolyse statt. Die Umwandlung ist nur schwach exotherm im Vergleich zur Pyrolyse und kann daher im Thermogramm nicht beobachtet werden. Es können auch keine Aussagen darüber gemacht werden, in welcher Modifikation das Aluminiumhydroxid und das Aluminiumoxidhydroxid vorliegen. Die Hydroxide wandeln sich zunächst in metastabiles Al_2O_3 um. Dieses wird bei 1110°C zu Korund. Um welche metastabile Aluminiumoxid-Phase es sich handelt, kann ebenfalls nicht festgestellt werden. Röntgenstrukturuntersuchungen der metastabilen Al_2O_3 -Phase geben keine klare Auskunft darüber, da die Phase zu feinkristallin ist, um deutliche Signale im Diffraktogramm zu erhalten.

Wie bei der Pyrolyse der organischen Bestandteile der Grünfaser können auch bei der Umwandlung vom Korund-Precursor in Korund die Prozesse von parallel ablaufenden Pyrolyseprozessen beeinflusst werden.

Die Vorgänge in der Grünfaser während der Pyrolyse und der Precursor-Umwandlung können daher nicht exakt nachvollzogen werden. Die Betrachtung der verschiedenen Prozesse während der Pyrolyse und der Precursor-Umwandlung geben aber Anhaltspunkte dafür, was in der Faser während des Brennprozesses bis ca. 850°C vor sich geht. Für den Brennprozess ist wichtig, dass die Faser genügend Verweilzeit bei den Temperaturen bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase hat, damit die Pyrolyseprozesse und die Umwandlung des Korund-Precursors vollständig stattfinden können.

5.1.3. Sintern der Korund-Keramikfaser [122]

Der Sinterprozess ist neben der Wahl der Ausgangsverbindungen der wichtigste Einflussfaktor, der die Beschaffenheit der gesinterten Keramikfaser bestimmt.

Um gezielt Einfluss auf die Mikrostruktur der Faser nehmen zu können, müssen die Vorgänge während des Sinterprozesses bekannt sein [122].

Beim Sintern wird ein poröser Körper durch eine Temperaturbehandlung verdichtet, ohne dass eine Formänderung (außer Schrumpfung) eintritt. Die treibende Kraft für die Verdichtung ist die Reduktion der Oberflächenenergie. Zu Beginn des Sinterprozesses liegen sehr kleine Partikel mit einer hohen Oberflächenenergie vor. Während des Prozesses wachsen die Partikel und vermindern damit ihre Oberflächenenergie. Bei dieser Verfestigung nimmt gegen Ende des Prozesses die Grenzflächenenergie zwischen den Partikeln ab.

Die Partikelumordnung und -deformation erfolgt durch viskoses und plastisches Fließen, Diffusion, Verdampfen und Kondensieren oder Lösen und Wiederausfällen.

Der Sinterprozess kann in unterschiedliche Stadien eingeteilt werden: Das Anfangsstadium, mit einer Schwindung von bis zu 5 %, das Zwischenstadium und das Endstadium, in dem die Kanalporen in geschlossene Poren übergehen. Im Zwischenstadium findet am meisten Schrumpfung statt. Erfahrungen zeigen, dass in diesem Stadium die Porosität mit einigen zehn Prozent auf eine Porosität von nur ca. 5 %, bei monolithischen Keramiken, übergeht [122].

Je nach Beschaffenheit des zu sinternden Materials finden unterschiedliche Prozesse statt. Beim Sintern von Korund können die Vorgänge mit einem vereinfachten 2-Kugel-Modell beschrieben werden.

Im **Anfangsstadium** entsteht zwischen zwei sich berührenden Kugeln ein Hals mit dem Durchmesser $2x$. Die Krümmung des Halses ρ kann durch den Radius der Kugel und den Durchmesser des Halses beschrieben werden:

$$\rho = \frac{x^2}{2r} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

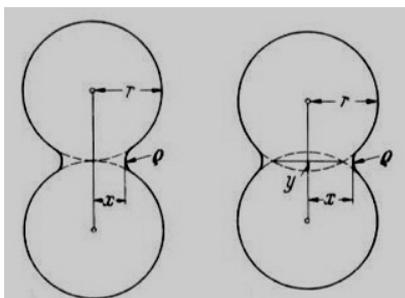


Abb. 5.3: Kugelmodell für das Sintern: *links*: ohne Schwindung; *rechts*: mit Schwindung.

Die Kugeln können sich mit oder ohne Schwindung miteinander verbinden (Abb. 5.3). Der Hals entsteht durch einen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus. An der Kornoberfläche verdampft Substanz und kondensiert am Hals. Durch die Veränderung der Krümmung der Korn- und Halsoberfläche ändert sich der Dampfdruck. Die Änderung des Dampfdruckes kann mit der Kelvin-Gleichung beschrieben werden. Auch die Kondensation der verdampften Teilchen ändert sich während dieses Vorganges. Dies beschreibt die Langmuir Isotherme. Unter Verwendung beider mathematischer Beziehungen kann folgende Gleichung für das Wachstum des Halses aufgestellt werden:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \frac{3\gamma p_0}{r^2 d^2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M}{RT}\right)^{3/2} \cdot t \quad (\text{Gl. 5.4})$$

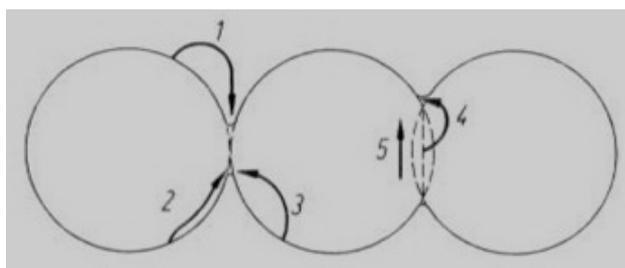
M = Molekulargewicht; p_0 = Dampfdruck; γ = Oberflächenenergie; d = Dichte; r = Radius des Kornes; x = Radius des Halses; R = allgemeine Gaskonstante; T = Temperatur; t = Zeit

Mit steigendem Halsdurchmesser wird das Verhältnis x/r immer kleiner, d.h. dass mit steigender Korngröße das Verhältnis abnimmt. Dabei bleibt das Gesamtvolumen konstant. Die Gestalt der Poren ändert sich aber.

Neben dem Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus findet beim Sintern von Keramiken der Diffusionsmechanismus statt. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional zur Leerstellenkonzentration. Hinter einer konkav gekrümmten Oberfläche reichern sich Leerstellen an. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle der Leerstellen und es findet die Diffusion von Leerstellen statt. In entgegengesetzte Richtung ist ein Materietransport zu beobachten.

Dieser Materietransport ist nur an Kristalloberflächen, Grenzflächen zweier Kristalle oder Fehlstellen im Kristall möglich, d.h. wenn sich das Gitter umorientieren kann.

Es wird deshalb auch von Oberflächen-, Grenzflächen- und Volumendiffusion gesprochen, die sich in ihrer Geschwindigkeit unterscheiden (Abb. 5.4).



1: Verdampfungs-Kondensationsmechanismus

2: Oberflächendiffusion

3: Volumendiffusion von der Oberfläche

4: Volumendiffusion von der Korngrenze

5: Grenzflächendiffusion

1-3 finden ohne Schwindung statt;

4-5: mit Schwindung

Abb. 5.4: Darstellung der möglichen Transportwege von Materie beim Sintern.

Die Diffusion der Leerstellen zur Grenzfläche und damit eine Gegendiffusion von Materie zum Hals verringert den Abstand der Kornzentren, so dass eine Abnahme der Porosität stattfindet.

Das ergibt eine lineare Schwindung $\Delta L/L$:

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^q = K_2 \frac{\gamma a^3 D_s}{kT} r^s t \quad (\text{Gl. 5.5})$$

D_s = Selbstdiffusionskoeffizient; a =Gitterkonstante

Die Exponenten sind für die verschiedenen Diffusionsarten unterschiedlich. Nach Coble [122] betragen sie für die Volumendiffusion $q = 2$, $s = -3$, $K_2 = 2$ und für die Grenzflächendiffusion $q = 3$, $s = -4$ und $K_2 = 3$. Der Exponent s ist immer negativ, da mit steigender Korngröße die Sintergeschwindigkeit abnimmt.

Das 2-Kugel-Modell ist eine starke Vereinfachung, um die Vorgänge vollständig zu beschreiben, deshalb wurde ein 3-Kugel-Modell entwickelt, das zusätzlich die Winkel zwischen den Kugeln berücksichtigt.

Ist der Winkel zwischen den drei Kugeln so groß, dass sich nicht alle drei Kugeln berühren, werden Poren zwischen den Kugeln eingeschlossen. Dadurch sinkt die Schwindungstendenz im Vergleich zum 2-Kugel-Modell. Berühren sich alle drei Kugeln, so steigt die Sintertendenz, da sich die äußeren Kugeln schneller annähern. Dadurch wachsen große Poren und kleine werden immer kleiner.

Die Sintertemperatur hat einen hohen Einfluss auf den Sinterprozess. Von Gl. 5.5 ausgehend könnte angenommen werden, dass die Sintergeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Dieser Einfluss wird aber durch die gegenläufigen Diffusionskoeffizienten aufgehoben. Die Sintergeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Aktivierungsenergie für Oxide bei solchen Sinterprozessen liegt in der Größenordnung von $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Im **Zwischenstadium** ändert sich die Geometrie der Körner. Zunächst besteht das Gefüge aus, in ihrer Form noch erkennbaren, Körnern, die kanalförmig mit Poren durchzogen sind. Im Verlauf des Zwischenstadiums wachsen die Körner und die Poren schwinden, wobei durch Porenvereinigung größere Poren entstehen können. Die immer enger werdenden Kanalporen werden dann instabil und formen sich in isolierte Poren um. Es wurde bei monolithischen Keramiken beobachtet, dass die kritische Porosität, ab der sich isolierte Poren bilden, 8 % beträgt [122]. Es ist zu

beobachten, dass nach dem Ostwaldschen Gesetz die Anzahl der kleinen Körner mit steigender Sinterdauer abnimmt. Die Korngrößenverteilung verbreitert sich dabei.

Im **Endstadium** besitzt das Material eine relative Dichte von mindestens 95 %.

Hat ein Korn (im zweidimensionalen Modell) sechs Seiten, so bilden sich gerade Grenzen aus, bei geringerer Zahl bilden sich konvexe Korngrenzen und bei höherer Zahl konkave. Konkave Oberflächen haben eine niedrigere Energie, als konvexe. Daher wachsen die großen Körner auf Kosten der kleineren (Abb. 5.5).

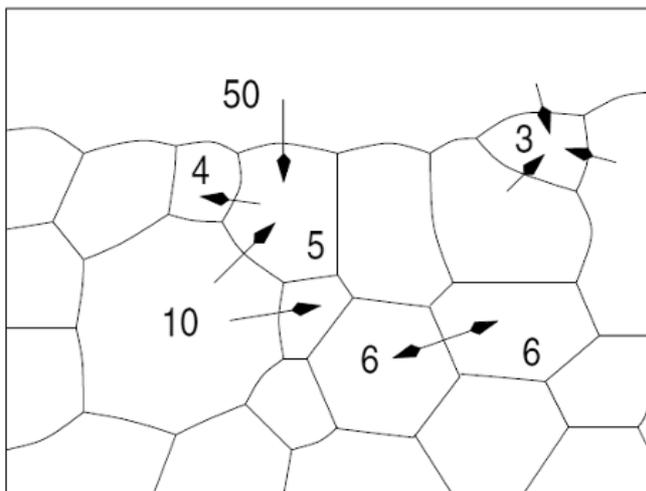


Abb. 5.5: Zweidimensionales Korngefüge. Körner mit mehr als 6 Seiten haben konkave Korngrenzen und Körner mit weniger Seiten konvexe. Die Pfeile geben die Bewegung der Korngrenzen an [168].

Nach langer Sinterzeit wird eine Endkorngröße beobachtet, die zu einem polykristallinen Sinterprodukt führt. Die Endkorngröße wird durch Einschlüsse bestimmt. Wenn beim Wachsen die Korngrenzen auf einen Einschluss treffen, wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, damit weiteres Wachstum stattfinden kann. Diese Energie wird meist nicht aufgebracht. Daher ist das Kornwachstum um so eher beendet, je mehr Einschlüsse vorliegen. Einschlüsse können Verunreinigungen oder Poren sein. Meist kommt das Wachstum zum Stillstand, wenn eine Porosität von 10 Vol.% vorliegt.

In der Praxis wird beobachtet, dass die Endkorngröße nicht bei allen Körnern gleich groß ist, sondern dass einige Körner aufgrund von anomalem Kornwachstum stärker wachsen. Dies findet statt, wenn Körner eine sehr hohe Seitenzahl haben und mit ihrer hohen Oberflächenenergie über Einschlüsse hinaus wachsen. Durch die Wahl feinerer Ausgangsmaterialien können größere Korngrößen erreicht werden.

Zusätzlich kann dieser Effekt verstärkt werden, wenn einige größere Körner dem Ausgangsmaterial beigefügt werden. Die Unterdrückung dieses Effektes kann durch Zumischung von Sinteradditiven erfolgen.

Wenn Poren im Innern eines Kornes eingeschlossen sind, so wirkt die Pore als Leerstellenquelle und die Materie wird zur Grenzfläche der Pore transportiert. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit hoch genug, nehmen die Poren im Innern der Körner ab. In den Poren entstehen zumeist Gase. Dadurch kann in kleinen Poren sehr hoher Druck entstehen. Wenn die Möglichkeit besteht, dass die Gase durch den Festkörper hindurch in große Poren diffundieren, nimmt der Gasdruck ab und die großen Poren werden stabilisiert. Dadurch ist es möglich, dass die Poren wachsen. An Tripelpunkten ist ebenfalls eine Porenvergrößerung möglich. Es ist auch möglich, dass das Gas nicht aus den Poren entweicht und der Gasdruck so hoch wird, dass er die Oberflächenenergie kompensiert und es zum Wachstumsstillstand kommt.

Die benötigte Sintertemperatur ist von der Bindungsstärke im Festkörper abhängig. Je höher die Bindungsenergie ist, desto höher muss auch die Sintertemperatur gewählt werden.

5.2. Pyrolyse-Prozesse

Das thermische Verhalten der Grünfaser zeigt, dass beim Brennprozess nach dem Verlust des in der Faser enthaltenen Wassers die Pyrolyse der organischen Bestandteile der Faser stattfindet. Alle organischen Bestandteile reagieren mit dem Luftsauerstoff. Wird der Brennprozess während der Phase der Pyrolyse unterbrochen, so liegt eine hellgelb bis schwarz verfärbte Faser vor. Diese Verfärbung lässt sich auf bei der Pyrolyse entstandenen Kohlenstoff zurückführen, der bei weiterem Erhitzen zu CO bzw. bei vollständiger Verbrennung zu CO₂ verbrannt wird und die Faser als flüchtige Verbindung verlässt. Neben CO₂ entstehen noch andere Pyrolyseprodukte, die abhängig vom Zersetzungsmechanismus des eingesetzten Polymers sind.

Der Korund-Precursor kann in dieser Phase des Brennprozesses ebenfalls zersetzt werden, dabei können flüchtige anorganische Verbindungen die Faser verlassen. Bei dem eingesetzten basischen Aluminiumchlorid wird Wasser abgespalten und es entsteht Chlorwasserstoff.

Alle flüchtigen Verbindungen müssen vom Faserinneren bis zur Oberfläche diffundieren. Mit 6,5 - 8,5 µm Radius haben die Grünfasern nur eine geringe Strecke, welche die Pyrolyseprodukte bis zur Oberfläche zurücklegen müssen. So können kurze Verweilzeiten bei den Pyrolysetemperaturen bereits ausreichend sein, um in der Faser keine Rückstände mehr zu haben. Dennoch bedarf es genaueren Untersuchungen, um dies zu verifizieren. Daher wurden thermogravimetrische Untersuchungen und Analysen des Restchlorgehalts durchgeführt.

5.2.1. *Das thermische Verhalten der pyrolysierten Faser*

Im DSC/TG der Grünfaser (Abb. 4.5) ist zu erkennen, dass bis 600°C die organischen Bestandteile der Grünfaser pyrolysiert werden. Die Pyrolyseprodukte verlassen die Faser als flüchtige Verbindungen, die eine gewisse Zeit brauchen, um vom Innern der Faser an die Oberfläche zu diffundieren.

Daher wurden Untersuchungen durchgeführt, ob die Pyrolyseprodukte bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ bis 900°C die Faser verlassen, bevor sich geschlossene Poren ausbilden, in denen die Pyrolyseprodukte eingeschlossen werden.

Es wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Haltezeiten bei 600°C durchgeführt. Die Haltezeiten betragen 0 min, 30 min, 60 min und 120 min. Die auf

600 °C erhitzten Fasern wurden anschließend ohne Unterbrechung des Heizvorgangs ebenfalls mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C erhitzt und 10 min belassen. Diese so behandelten Fasern wurden im TG mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 1400 °C erhitzt. Abb. 5.6 zeigt, dass die Massenabnahmen sich im Rahmen der Messgenauigkeiten ($\pm 1 \%$) bei Haltezeiten bis zu 120 min nicht signifikant unterscheiden. Daraus lässt sich schließen, dass die Haltezeit bei 600 °C keinen Einfluss darauf hat, wie viel Massenverlust bei nochmaligem Erhitzen auftritt. Der hauptsächliche Massenverlust findet nach der thermischen Vorbehandlung bis 200 °C statt. Dieser Massenverlust wird durch Wasser, das an der Faseroberfläche adsorbiert ist, verursacht. Beim Erhitzen wird es desorbiert. Die verbleibenden ca. 1 % Massenverlust liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Eine mögliche Ursache für diesen fast zu vernachlässigenden Massenverlust sind geringe Mengen an Pyrolyseprodukten, die in der Faser eingeschlossen werden können und beim wiederholten Erhitzen die Faser verlassen.

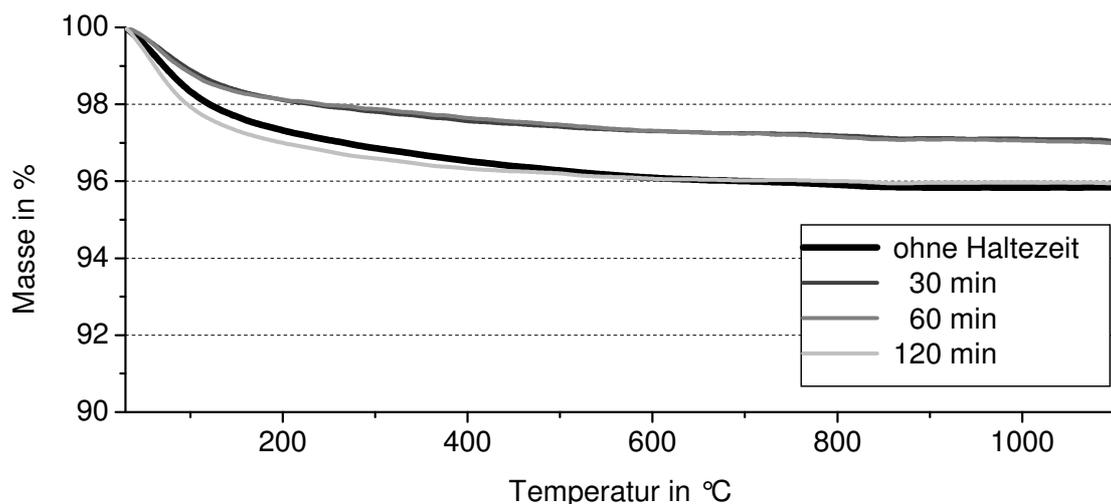


Abb. 5.6: Massenabnahme nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 600 °C.

5.2.2. Chlorgehalt nach der Pyrolyse

Gleichzeitig zur Verbrennung der organischen Bestandteile der Grünfaser bei der Pyrolyse bis 900°C, wird auch der Korund-Precursor umgewandelt. Das basische Aluminiumchlorid wird zu Aluminiumoxid.

In Kapitel 5.1.2. wird ausführlich beschrieben welche Prozesse stattfinden können.

Es besteht die Möglichkeit, dass bei der Umwandlung des Korund-Precursors in Korund nicht alle Chloratome in Form von HCl abgespalten werden, daher wurden Untersuchungen zum Chlorgehalt der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO gemacht. Es wurde untersucht, ob bei 900°C behandelte Grünfasern und die entsprechenden Korund-Keramikfasern noch einen nachweisbaren Chlorgehalt aufweisen. Während Chlor bei der Keimbildung von Korund-Kristallen hilfreich ist [138], kann es bei höheren Temperaturen negativen Einfluss auf die Eigenschaften von Korund haben, da in das Korund-Gitter eingebaute Chloratome, bei hohen Temperaturen, Riesenkornwachstum induzieren können [34, 119].

Die Analyse hat gezeigt, dass die Chlormenge bereits bei der bei 900°C behandelten Grünfaser an der Nachweisgrenze von 0,02 Gew.% liegt. Das basische Aluminiumchlorid wird bis 900°C in Al₂O₃ umgewandelt, da die bei diesen Untersuchungen ermittelte Chlormenge an der Nachweisgrenze liegt, ist es möglich, dass geringe Mengen an Chlor in der Faser verbleiben. Diese eventuell in der Faser verbleibenden Chloratome werden ins Korund-Gitter eingebaut und verbleiben in der Korund-Keramikfaser. Es ist aber auch möglich, dass kein Chlor mehr in der Faser enthalten ist.

Bei der Verwendung von basischem Aluminiumchlorid als Korund-Precursor wird die Keimbildung der Aluminiumoxid-Phase durch das Chlor unterstützt [138]. Dadurch kann sich die Kornstruktur gut ausbilden. Das Chlor verlässt dann bis 900°C die Faser. Die geringen Mengen an Chlor, die in der Faser verbleiben können, beeinflussen die Hochtemperatureigenschaften nicht negativ. Es kann die positive Auswirkung des Chlors auf die Kornstruktur genutzt werden, ohne dass dabei die Hochtemperatureigenschaften verschlechtert werden.

Da sich bei den durchgeführten Untersuchungen der Chlorgehalt mit < 10 ppm bereits an der Nachweisgrenze befindet, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt inwiefern sich der Chlorgehalt verändert, wenn die Prozessparameter variiert werden.

5.3. Brennen der Faser bis zur Bildung von Aluminiumoxid

Im Thermogramm (Abb. 4.5) der Grünfaser ist zu erkennen, dass die Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase bei 850 - 950 °C stattfindet. Bei höheren Temperaturen findet bei thermischer Behandlung nur noch die Umwandlung in Korund statt. Mit der Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase wird die Ausgangsbedingung für die Bildung der Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser festgelegt, da die Phasenumwandlung auf Basis der Strukturierung der metastabilen Phase geschieht. Es ist daher wichtig zu untersuchen, welchen Einfluss die Prozessparameter bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase auf ihre Struktur und damit auf die Struktur und Eigenschaften der Korund-Keramikfasern haben.

Bei den folgenden Untersuchungen wurden die Heizrate, die Haltezeit und Haltetemperatur variiert. Dabei lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Einfluss der Parameter auf das thermische Verhalten (Massenabnahme und Veränderungen im Thermogramm) der Faser im weiteren Brennprozess, auf die Mikrostruktur der metastabilen Al_2O_3 -Phase und der Einfluss auf die Eigenschaften der Korund-Keramikfasern.

5.3.1. Variation der Heizrate

Bis ca. 600 °C findet beim Brennen der Grünfaser der meiste Massenverlust statt. Da der Massenverlust ca. 65 Gew.% beträgt, ist es wichtig, dass die Faser nicht zu schnell erhitzt wird, damit das Wasser und die Pyrolyseprodukte die Faser verlassen können, bevor sich eine geschlossene Porosität in der Faser ausbildet. Da dies nur bei sehr niedrigen Heizraten möglich ist und frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass eine Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ausreichend niedrig ist, um gute Fasereigenschaften zu erzielen, wurde untersucht, ob eine langsamere Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ zu einer weiteren Verbesserung der Fasereigenschaften führt und ob durch die unterschiedlichen Heizraten ein Einfluss auf die Mikrostruktur erkennbar ist.

5.3.1.1. Einfluss auf das thermische Verhalten im weiteren Verlauf des Brennprozesses

In Abb. 5.7. ist der Massenverlust der bei 900°C thermisch vorbehandelten Grünfasern abgebildet. Die Massenabnahme bei beiden Heizraten ist mit $7 \pm 1 \%$ ($2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) bzw. $8 \pm 1 \%$ ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß. Es kann daher kein Einfluss der Heizrate auf den Massenverlust der thermisch behandelten Grünfaser festgestellt werden. In Kapitel 5.2.1. wurde bereits ausgeführt, dass der Massenverlust nach der thermischen Vorbehandlung hauptsächlich durch adsorbiertes Wasser an der Faseroberfläche und in offenen Poren verursacht wird, das beim Erhitzen der Faser desorbiert. Daraus lässt sich schließen, dass die unterschiedlichen Heizraten keinen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften und die offene Porosität der Faser haben. Dennoch kann die Heizrate einen Einfluss auf das thermische Verhalten und die Ausbildung der Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser haben. Um festzustellen ob eine Beeinflussung des thermischen Verhaltens vorliegt, wurden Thermogramme der mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900°C erhitzten Grünfasern aufgenommen.

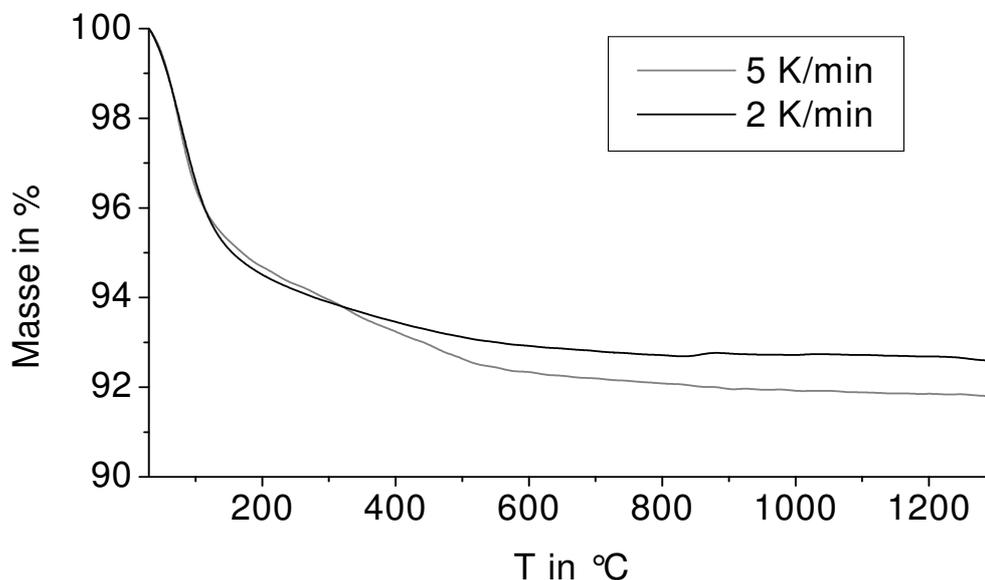


Abb. 5.7: Massenverlust der mit unterschiedlichen Heizraten bis 900°C thermisch behandelten Grünfasern.

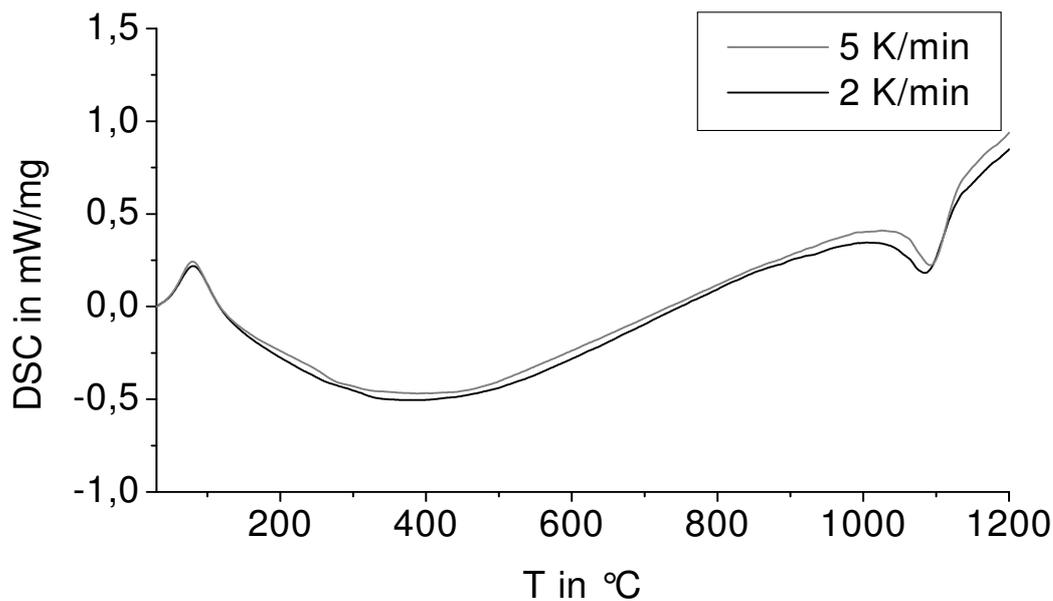


Abb.

5.8: Thermogramm der mit unterschiedlichen Heizraten bis 900°C behandelten Grünfasern.

Auch im Thermogramm (Abb. 5.8) ist zu erkennen, dass die verschiedenen Heizraten keinen Einfluss auf die thermischen Prozesse der Grünfaser haben. Bei beiden Heizraten ist bei ca. 100°C ein endothermes Signal zu erkennen, welches der Desorption von Wasser zuzuordnen ist. Bei der bei 900°C thermisch behandelten Grünfaser ist der Korund-Precursor bereits in die metastabile Aluminiumoxid-Phase umgewandelt. Daher ist im Thermogramm nur noch die exotherme Phasenumwandlung zu Korund bei ca. 1100°C zu beobachten.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Heizrate $\leq 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ zeigen, dass eine Heizrate, die $< 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ist, keine Veränderung des thermischen Verhaltens der thermisch vorbehandelten Grünfaser erzeugt. Die geringere Heizrate hat keinen Einfluss auf den Massenverlust nach der thermischen Vorbehandlung und auch keinen Einfluss auf das thermische Verhalten der thermisch vorbehandelten Grünfaser. Daher kann von diesem Gesichtspunkt her eine Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt werden, weil diese Heizrate langsam genug ist, um eine vollständige Pyrolyse der organischen Bestandteile der Grünfaser bis 900°C zu erreichen.

5.3.1.2. Einfluss auf die Struktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase

Mit verschiedenen Heizraten bildet sich die metastabile Aluminiumoxid-Phase unterschiedlich aus. Bei der thermischen Behandlung der Grünfaser bis 900°C und einer Haltezeit von 20 min ist zu erkennen, dass bei einer Heizrate von 2 K·min⁻¹ eine weniger körnige Mikrostruktur vorliegt, als bei 5 K·min⁻¹ (Abb. 5.9). Derselbe Effekt tritt auch bei anderen Versuchspaaren auf (Abb. 5.10). Die Mikrostruktur der thermisch behandelten Faser ist bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ gröber und die Kornstruktur schon deutlicher ausgeprägt, als bei der langsameren Heizrate von 2 K·min⁻¹.

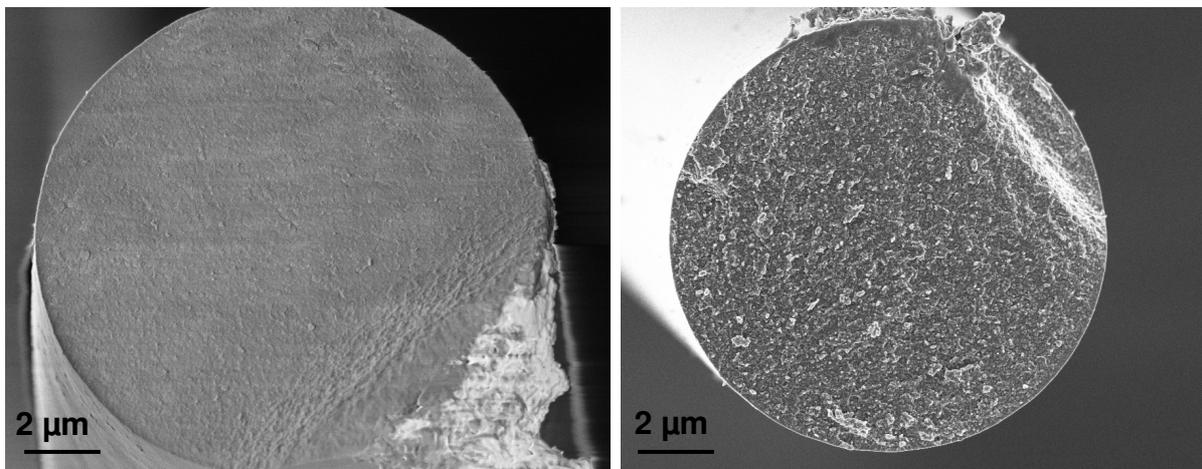


Abb. 5.9: Thermisch vorbehandelte Grünfasern bei 900°C und 20 min Haltezeit mit einer Heizrate von: *links*: 2 K·min⁻¹; *rechts*: 5 K·min⁻¹.

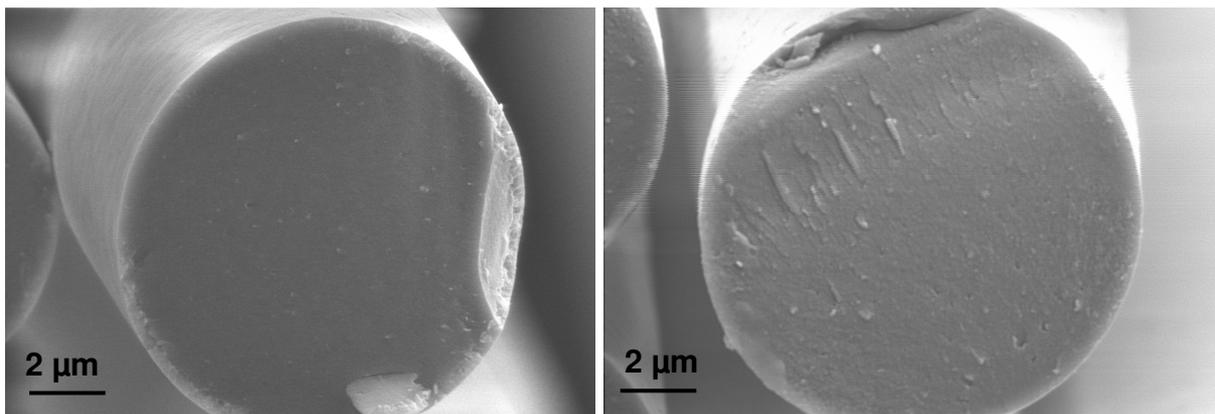


Abb. 5.10: Thermisch vorbehandelte Grünfasern bei 850°C und 10 min Haltezeit mit einer Heizrate von: *links*: 2 K·min⁻¹; *rechts*: 5 K·min⁻¹.

Beim Vergleich der Abbildungen 5.9 und 5.10 wird deutlich, dass nicht nur die Heizrate Einfluss auf die Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase hat, sondern auch die Temperatur und die Haltezeit. Auf diese beiden Parameter wird in

den folgenden Kapiteln (Kap.5.3.2) näher eingegangen. Es ist jedoch klar zu erkennen, dass die langsamere Heizrate zu einer amorphen bis sehr feinkörnigen Struktur führt und die schnellere Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ zu einer deutlich größeren Mikrostruktur.

Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass sich bei einer langsameren Heizrate mehr Kristallisationskeime bilden können und dadurch viele sehr kleine Körner entstehen. Beim Abbruch des Brennprozesses bei 850°C bzw. 900°C sind die vielen kleinen Körner noch nicht stark gewachsen. Da die kleinen Körner ein langsames Kornwachstum haben als die größeren Körner, findet bei einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ zunächst langsames Wachstum statt, bis die Körner eine gewisse Größe haben und dann schneller wachsen können [46]. Die bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entstandenen Körner haben durch die geringere Kristallisationskeim-Dichte ein etwas schnelleres Kornwachstum. Daher ist die Struktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase gröber und die Körner sind im Vergleich zur Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ deutlicher ausgeprägt. Über die genauen Vorgänge beim Kornwachstum wird in Kapitel 7 diskutiert, da es dort um die Untersuchung des Kornwachstums bei hohen Temperaturen geht. Inwiefern die Unterschiede in der Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser beeinflusst und dadurch die mechanischen Eigenschaften, wird im nachfolgenden Kapitel besprochen.

5.3.1.3. Einfluss auf die Korund-Keramikfaser

Die Unterschiede in der Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase können Einfluss auf die Mikrostruktur und Eigenschaften der Korund-Keramikfasern haben. Deshalb wurde die Mikrostruktur der nach der thermischen Vorbehandlung weiter behandelten Korund-Keramikfasern untersucht. Die REM-Aufnahmen (Abb. 5.11) zeigen, dass sich die Korund-Keramikfasern in ihrer Mikrostruktur unterscheiden. Die bei $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C erhitzte Korund-Keramikfaser zeigt eine feinere und etwas weniger dichte Struktur als die mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 850°C erhitzte Korund-Keramikfaser. Die mittleren Korngrößen sind mit $230 \pm 20 \text{ nm}$ (bei $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) und $260 \pm 20 \text{ nm}$ (bei $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) nicht sehr unterschiedlich, aber es ist ein deutlicher Unterschied in der Mikrostruktur erkennbar. Während die Körner der mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C erhitzten Korund-Keramikfaser eher facettiert und isolierter wirken, sind die Körner der mit 5

$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzten Korund-Keramikfaser dichter gesintert und die Faser wirkt weniger porös.

Der Unterschied in der Mikrostruktur, der bereits bei der metastabilen Aluminiumoxid-Phase zu beobachten war, ist auch in der Korund-Kornstruktur erkennbar. Das Sintern der Korund-Keramikfaser bis zu 1350°C bewirkt nicht, dass sich die gleiche Kornstruktur ausbildet. Die Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase ist demnach dafür entscheidend, wie sich die Mikrostruktur der Korund-Phase ausbildet. Die feinere metastabile Aluminiumoxid-Phase bewirkt, dass die Korund-Keramikfaser weniger dicht gesintert ist, als die vergleichbare Korund-Keramikfaser, die in der metastabilen Aluminiumoxid-Phase eine gröbere Mikrostruktur hat.

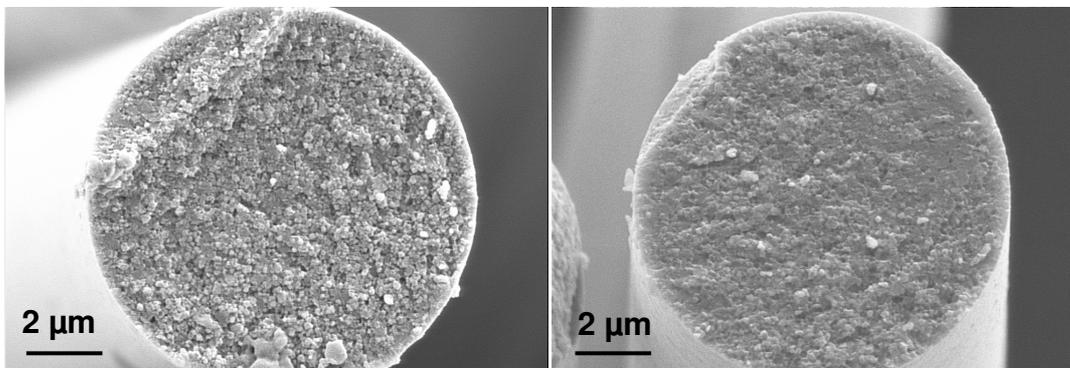


Abb. 5.11: *links*: mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, *rechts*: mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C erhitzt und anschließend mit gleichen Parametern bis 1350°C gesintert.

Die Unterschiede in der Mikrostruktur können die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser beeinflussen. Deshalb wurde der Einfluss der Heizrate bis 850°C bzw. 900°C auf den mittleren E-Modul und die mittlere Festigkeit untersucht. Die mittleren E-Moduln aller in diesen Versuchsreihen hergestellten Korund-Keramikfasern liegen zwischen 220 GPa und 260 GPa. Die Heizrate scheint keinen erkennbaren Einfluss auf die mittleren E-Moduln zu haben.

Untersuchungen zum Einfluss auf die mittleren Festigkeiten hingegen zeigen, dass diese durch die Heizrate beeinflusst werden können. Die mittleren Festigkeiten der mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C bzw. 900°C behandelten Fasern nehmen tendenziell mit zunehmender Sintertemperatur zu (Abb. 5.12). Bei der entsprechenden Versuchsreihe mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ kann bei 1375°C ein Maximum in der mittleren Festigkeit beobachtet werden. Höhere Sintertemperaturen bewirken, dass die mittlere Festigkeit tendenziell wieder abnimmt.

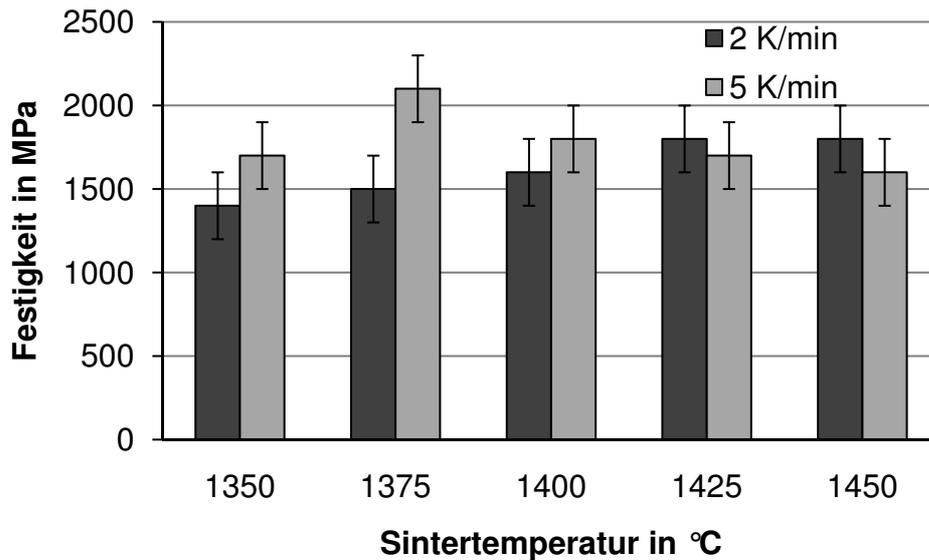


Abb. 5.12: Abhängigkeit der Festigkeit von der Sintertemperatur der Versuchsreihen mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C und anschließend mit gleichen Parametern bis zur entsprechenden Sintertemperatur erhitzt.

Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich, dass bei der mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C behandelte Korund-Keramikfaser die Dichte der Korund-Keramikfaser mit zunehmender Sintertemperatur zunimmt, da die Mikrostruktur bei 1350°C noch offener ist und die Körner dadurch weniger miteinander wechselwirken können. Mit zunehmender Sintertemperatur werden die Wechselwirkungen zwischen den Körnern etwas stärker und die Festigkeit steigt tendenziell. Bei der Versuchsreihe mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 850°C ist bereits bei 1350°C eine starke Wechselwirkung zwischen den Körnern vorhanden und bei 1375°C scheint sich eine optimale Wechselwirkung in der Mikrostruktur auszubilden, die ein Maximum in der Faserfestigkeit bewirkt. Bei höheren Sintertemperaturen werden die Körner größer (bei 1450°C $310 \pm 20 \text{ nm}$). Die zunehmende Korngröße kann sich negativ auf die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser auswirken. Bei einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ nehmen die Korngrößen mit zunehmender Endtemperatur ebenfalls zu. Die Verdichtung der Mikrostruktur scheint aber den negativen Einfluss, den die zunehmende Korngröße auf die mittlere Festigkeit hat, zu kompensieren und eine Verbesserung der Festigkeit zu ermöglichen.

Die Untersuchungen zur Variation der Heizrate zeigen, dass mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bei niedrigeren Sintertemperaturen eine höhere Dichte der Korund-Keramikfaser erzielt werden kann, die mit besseren mechanischen Eigenschaften einhergeht.

5.3.2. Variation der Haltezeit bei 850 °C, 900 °C und 950 °C

Die metastabile Aluminiumoxid-Phase bildet sich bei ca. 890 °C (Abb. 4.5). Die Untersuchungen zur Variation der Haltezeit bei 850 - 950 °C sollen zeigen, inwiefern die Temperatur und Haltezeit in dieser Prozessphase einen Einfluss auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Fasereigenschaften haben. Bei 850 °C beginnt sich die metastabile Aluminiumoxid-Phase auszubilden, bei 900 °C ist die Phasenumwandlung bereits fast vollständig erfolgt und bei 950 °C ist die Phasenumwandlung komplett abgeschlossen. Die unterschiedlichen Stadien der Phasenumwandlung können durch die Versuchsreihen sichtbar gemacht und deren Einfluss auf die Korund-Keramikfaser beschrieben werden. Es wurden bei 850 °C, 900 °C, 950 °C jeweils Versuchsreihen mit 0 min, 10 min, 20 min und 30 min Haltezeit durchgeführt.

5.3.2.1. Einfluss auf das thermische Verhalten im weiteren Verlauf des Brennprozesses

Das thermische Verhalten der bei 850 - 950 °C thermisch behandelten Grünfasern ist abhängig von der Behandlungstemperatur. Es kann ein Einfluss auf die Massenabnahme im weiteren Verlauf des Brennprozesses beobachtet werden. Während in den Thermogrammen kein Einfluss auf die Umwandlung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase zu Korund beobachtet werden kann.

Tabelle 5.1: Massenabnahme der thermisch vorbehandelten Grünfaser bei 1000 °C

	Massenabnahme in %		
t in min	bei 850 °C	bei 900 °C	bei 950 °C
0	8	5	3
10	8	5	3
20	7	4	2
30	7	4	1

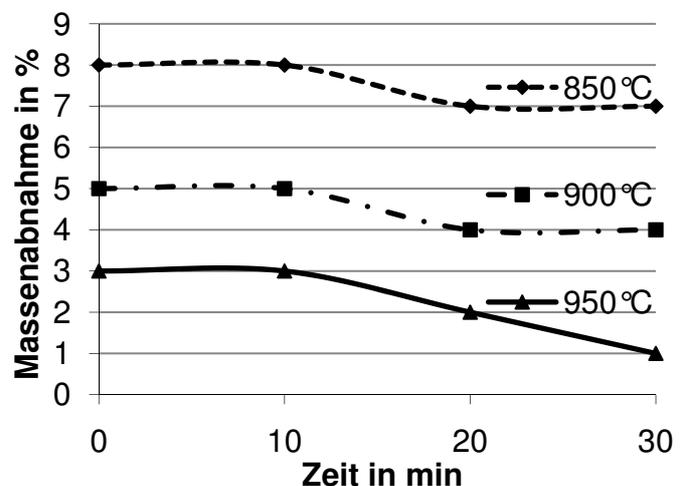


Abb. 5.13: Graphische Darstellung der Massenabnahme beim Erhitzen bis 1000 °C.

In Tabelle 5.1 ist die Massenabnahme der thermisch behandelten Grünfasern bis 1000 °C in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und -temperatur eingetragen. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den Behandlungstemperaturen zu erkennen. Bei 850 °C ist die Massenabnahme mit 8 % am höchsten. Mit zunehmender Behandlungstemperatur wird die Massenabnahme mit 5 % bei 900 °C und 3 % bei 950 °C geringer.

Die Haltezeit bei der Behandlungstemperatur scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen (Abb. 5.13). So werden die Massenabnahmen bei längerer Haltezeit etwas geringer, bei 850 °C und 900 °C liegen die Werte im Bereich der Messgenauigkeit. Es kann beobachtet werden, dass längere Haltezeiten tendenziell zu einer geringeren Massenabnahme beim wiederholten Erhitzen führen.

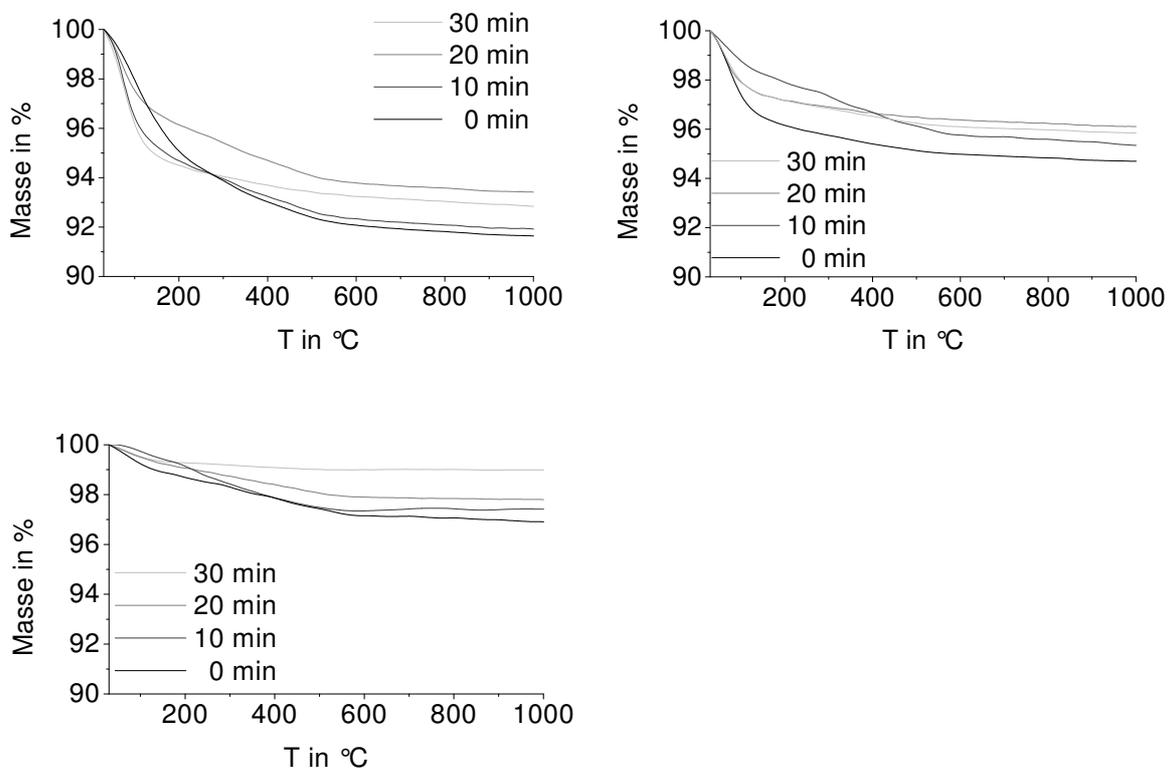


Abb. 5.14: Massenabnahmen bei *links oben*: 850 °C; *rechts oben*: 900 °C; *unten*: 950 °C thermisch vorbehandelten Grünfasern.

Der meiste Massenverlust findet nach allen Behandlungstemperaturen bis zu einer Temperatur von 200 °C statt (Abb. 5.14). Bei der thermischen Vorbehandlung mit 850 °C und 900 °C ist dies deutlich zu erkennen. Da der Massenverlust bei 950 °C nur noch gering ist, ist dies nicht mehr so deutlich zu beobachten. Wie bei den

Untersuchungen zur Pyrolyse (Kap. 5.2.) lässt sich dieser Massenverlust auf das an der Faser adsorbierte Wasser zurückführen.

Zwischen 200°C bis 600°C kann bei diesen Untersuchungen teilweise ein Massenverlust festgestellt werden. Während bei 850°C und 900°C die Massenabnahme in diesem Temperaturbereich nur noch gering ist, kann sie bei 950°C nicht beobachtet werden.

Diese Masseabnahme kann, wie bei den Pyrolyseversuchen gezeigt wurde, durch die in der Faser eingeschlossene Pyrolyseprodukte, welche die Faser beim wiederholten Erhitzen verlassen, verursacht werden. Dabei zeigt sich: Je höher die Faser bereits erhitzt wurde, desto weniger Pyrolyseprodukte sind noch in der Faser verblieben. Die Menge der in der Faser verbliebenen Pyrolyseprodukte ist bereits bei 850°C so geringfügig, dass die thermische Vorbehandlung bei 850°C ausreichend ist, um die organischen Bestandteile der Faser während des weiteren Verlaufes des Brennprozesses vollständig aus der Korund-Keramikfaser zu entfernen.

Anhand der Massenabnahme bis 200°C wird deutlich, dass je höher die Faser erhitzt wurde, vor der Masseverlustbestimmung, desto weniger Wasser wird an der Faser adsorbiert. Diese Beobachtung deckt sich mit bereits bekannten Beobachtungen bei metastabilem Aluminiumoxid [65]. Erst ab Behandlungstemperaturen bei denen die Faser in Korund übergeht ist sie nicht mehr hygroskopisch und die Faser adsorbiert kein Wasser mehr.

Da das Wasser beim Brennen zum Korund bereits bis 200°C wieder desorbiert, beeinflusst es wohl kaum den weiteren Verlauf des Brennprozesses bis zur Korund-Umwandlung. Auch die geringen Mengen an Pyrolyseprodukte, die noch in der thermisch vorbehandelten Faser enthalten sind, dürften keinen großen Einfluss auf das Sinterverhalten der Korund-Keramikfaser haben.

5.3.2.2. Einfluss auf die Aluminiumoxid-Phase

Wie die Heizrate hat die Haltezeit und die Behandlungstemperatur einen Einfluss auf die Bildung der Aluminiumoxid-Phase. Zur Untersuchung des Einflusses wurde die Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase mittels REM-Aufnahmen untersucht.

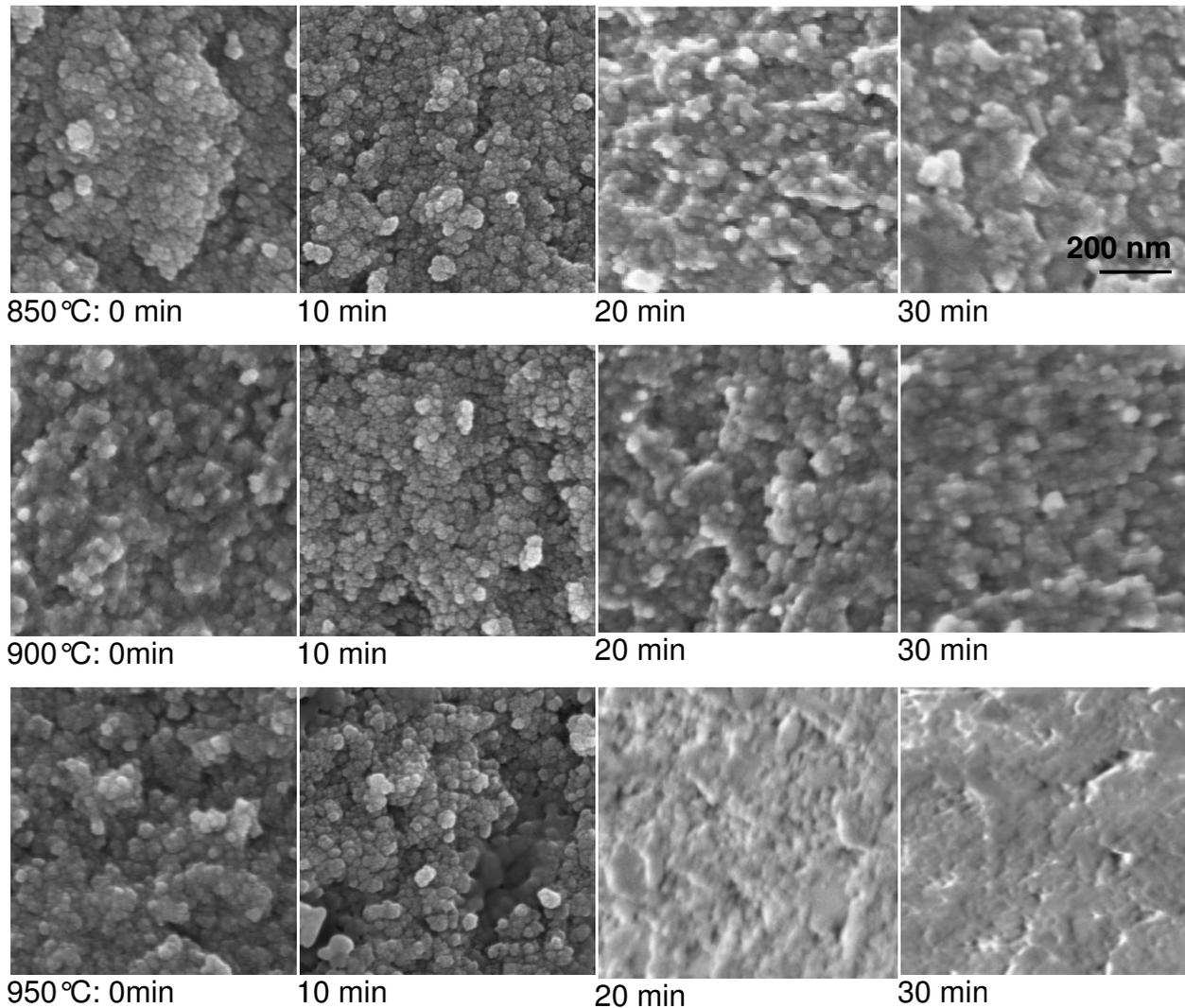


Abb. 5.15: Mikrostruktur der bei 850°C, 900°C und 950°C thermisch behandelten Grünfaser mit unterschiedlicher Haltezeit. (Der rechts oben angegebene Maßstab gilt für alle abgebildeten Mikrostrukturen.)

In Abb. 5.15 ist zu erkennen, dass die Kornstruktur mit zunehmender Haltezeit bei allen untersuchten Temperaturen gröber wird. Bei 0 min Haltezeit ist die Kornstruktur nur schwach ausgeprägt und die einzelnen Körner sind schwer zu erkennen. Die Körner hatten noch nicht genügend Zeit sich aus der amorphen Phase klar auszubilden. Bei 10 min Haltezeit sind die Körner bei allen Temperaturen sehr

deutlich erkennbar. Die feinen Körner können als einzelne Strukturelemente erkannt werden. Die Struktur wirkt daher weniger dicht als bei 0 min Haltezeit. Bei 20 min sind die Körner erkennbar, aber sie sind nicht mehr so stark isoliert wie bei 10 min. Sie sind größer als mit 10 min Haltezeit bei der gleichen Temperatur. Bei einer noch längeren Haltezeit von 30 min sind die Körner weiter gewachsen und die Körner sind noch schwieriger voneinander zu differenzieren. Besonders deutlich wird dies bei 950 °C. Hier ist zu erkennen, dass ab einer Haltezeit von 20 min der Sinterprozess nicht nur zu Kornwachstum führt, sondern die Körner auch miteinander zu verwachsen beginnen. Dabei wird die Mikrostruktur der Faser deutlich verdichtet. Wird die Mikrostruktur der thermisch behandelten Faser bei den unterschiedlichen Behandlungstemperaturen mit gleicher Haltezeit verglichen, so ist zu erkennen, dass die Mikrostruktur bei zunehmender Behandlungstemperatur gröber wird. Die Körner werden größer und die Faser dichter. Mit 30 min Haltezeit ist bei allen Behandlungstemperaturen bereits ein deutliches Fortschreiten des Sinterprozesses zu beobachten. Es kommt zu einer Verdichtung der Aluminiumoxid-Phase bevor sie sich in Korund umwandeln kann. Inwiefern dies die Eigenschaften der vollständig gesinterten Korund-Keramikfaser beeinflusst, wird im nächsten Kapitel diskutiert. Interessant ist, dass nur bei 10 min Haltezeit die Körner sehr deutlich zu erkennen sind und das Verschmelzen der Körner miteinander noch nicht begonnen hat. Bei 10 min Haltezeit hat sich aus der amorphen Phase eine deutliche Kornstruktur entwickelt, die sich aber durch den Sinterprozess noch nicht verdichtet hat. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, dass die Behandlungstemperatur und Haltezeit der Grünfaser im Bereich der Bildung einer metastabilen Aluminiumoxid-Phase die Ausbildung der Mikrostruktur beeinflusst. Inwiefern sich dieser Einfluss bei der Korund-Keramikfaser bemerkbar macht, zeigt sich an weitergehende Untersuchungen der vollständig gesinterten Korund-Keramikfasern

5.3.2.3. Einfluss auf die Korund-Keramikfaser

Die Untersuchungen der Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase haben gezeigt, dass die Prozessparameter Einfluss auf die Bildung der Kornstruktur haben. Dieser Einfluss bewirkt, dass bei der fertig gesinterten Korund-Keramikfaser auch Unterschiede in der Mikrostruktur vorliegen.

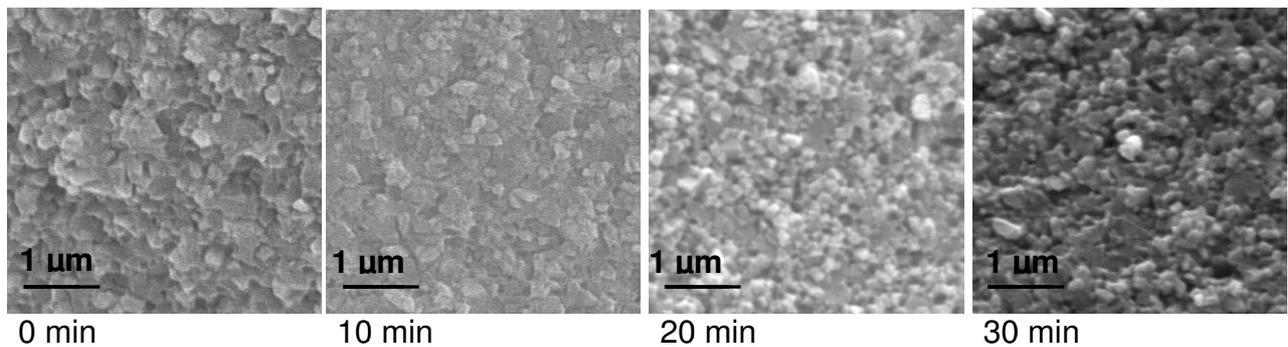


Abb. 5.16: Bei 1400 °C gesinterte Korund-Keramikfaser nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 850 °C.

In Abb. 5.16 ist beispielhaft die Reihe der bei 1400 °C gesinterten Korund-Keramikfasern, die unterschiedlich lang bei 850 °C vorbehandelt wurden, abgebildet. Die Kornmorphologie ist bei allen verschiedenen Korund-Keramikfasern gleich. Die Körner sind facettiert und unregelmäßig geformt. Die Korngrößen liegen zwischen 250 und 300 nm. Es ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Korngröße und den Haltezeiten erkennbar. Die Mikrostruktur erscheint unterschiedlich dicht. Während die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser bei 0 min Haltezeit sehr offen wirkt, sind die Körner bei den anderen Haltezeiten dichter gepackt. Allerdings erscheint die Struktur bei 10 min Haltezeit am dichtesten. Bei den Untersuchungen der Mikrostruktur der thermisch behandelten Grünfasern wurde festgestellt, dass bei allen Behandlungstemperaturen mit 10 min Haltezeit die Kornstruktur am deutlichsten ausgeprägt ist (Kap.5.3.2.2.). Diese deutlich ausgeprägte Kornstruktur bewirkt beim weiteren Sintern der Fasern, dass sich eine sehr dichte Korund-Kornstruktur ausbilden kann. Bei 0 min erscheint die Kornstruktur noch nicht ausreichend gesintert, um eine dichte Kornstruktur zu erhalten. Die längeren Haltezeiten bei 20 und 30 min bewirken hingegen, dass die Struktur bei 850 °C (bzw. 900 °C und 950 °C) bereits verdichtet ist. Die verdichtete Struktur bei der Korund-Umwandlung führt zu einer weniger dicht gesinterten Kornstruktur der fertigen Korund-Keramikfaser. Dies wird vermutlich dadurch verursacht, dass bei der dichten

metastabilen Aluminiumoxid-Phase beim Umwandeln in Korund zunächst geschlossene Poren entstehen. Die genauen Ursachen werden in Kapitel 5.4. diskutiert.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Festigkeiten der Korund-Keramikfasern abhängig von der thermischen Vorbehandlung und der Sintertemperatur (Werte in MPa).

T_{Sintern} $T_{\text{Vorbehandlung}}$ $/t_{\text{Vorbehandlung}}$	1350°C	1375°C	1400°C	1425°C	1450°C
850°C/ 0min	1500	1700	1600	1700	1600
850°C/10min	1800	2100	1800	1600	1700
850°C/20min	1500	1600	1700	1600	1700
850°C/30min	1700	1600	1900	1700	1500
900°C/ 0min	1400	1400	1600	1700	1500
900°C/10min	1400	1600	1900	1600	1700
900°C/20min	1300	1400	1300	1500	1400
900°C/30min	1200	1400	1500	1500	1600
950°C/ 0min	1200	1100	1300	1100	1100
950°C/10min	1200	1400	1500	1100	1100
950°C/20min	700	800	900	1200	1500
950°C/30min	700	800	800	900	1200

Die thermische Behandlung bis zur Bildung des Aluminiumoxides hat nicht nur Einfluss auf die Mikrostruktur, sondern auch auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern. Die bei 850°C thermisch behandelten Grünfasern haben bei fast allen vergleichbaren Versuchen mit den bei 900°C und 950°C thermisch behandelten Grünfasern höhere mittlere Festigkeiten (Tabelle 5.2). Während die mittleren Festigkeiten der bei 850°C thermisch behandelten Grünfasern zwischen 1500 MPa - 2100 MPa liegen, sind die mittleren Festigkeiten der bei 950°C behandelten Grünfasern zwischen 700 MPa - 1500 MPa. Die mittleren Festigkeiten der bei 900°C behandelten Grünfasern liegen mit 1200 MPa - 1900 MPa dazwischen. Die mittleren E-Moduln der Korund-Keramikfasern sind bei den mit 850°C und 900°C thermisch vorbehandelten Grünfasern > 200 GPa. Bei den mit 950°C thermisch vorbehandelten Grünfasern liegen die mittleren E-Moduln bei vielen Versuchen unterhalb von 200 GPa. Es zeigt sich, dass die thermische Vorbehandlung bei 950°C deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften der

Korund-Keramikfasern bewirkt, als bei 900 °C und 850 °C. Es können die in dieser Arbeit angestrebten mittleren E-Moduln von > 200 GPa bei weniger als der Hälfte der Versuche (bei 950 °C thermisch vorbehandelter Fasern) erreicht werden. Die mittleren Festigkeiten der bei 950 °C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikfasern sind mit maximal 1500 MPa sehr gering für die Verwendung in CMCs. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Haltezeit bei 950 °C die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern mit gleichen Sinterbedingungen bei Sintertemperaturen bis 1400 °C tendenziell abnehmen. Bei Sintertemperaturen, die höher sind als 1400 °C sind die mechanischen Eigenschaften nicht mehr so stark abhängig von der Dauer der Haltezeit bei der Vorbehandlungstemperatur von 950 °C. Bei 850 °C und 900 °C können keine solchen Tendenzen in Abhängigkeit von der Haltezeit beobachtet werden. Bei gleichen Sinterbedingungen sind die mittleren Festigkeitswerte im Rahmen der Messgenauigkeit bei allen Haltezeiten bis auf wenige Ausnahmen gleich. Es gibt bei 850 °C mit 10 min Haltezeit ein starkes Maximum der mittleren Festigkeit bei einer Sintertemperatur von 1375 °C. Die mittlere Festigkeit liegt bei 2100 ± 200 MPa und ist der höchste mittlere Festigkeitswert der im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden konnte. Bei gleichen Sinterbedingungen mit anderen Vorbehandlungszeiten und Temperaturen liegen die mittleren Festigkeiten zwischen 800 MPa und 1700 MPa. Die thermische Vorbehandlung mit 850 °C und 10 min Haltezeit erzielt ein deutliches Maximum in der mittleren Festigkeit. Ein etwas weniger stark ausgeprägtes Maximum ist bei 900 °C und 20 min Haltezeit und einer Sintertemperatur von 1400 °C zu erkennen. Im Vergleich zu anderen Haltezeiten bei 900 °C Vorbehandlungstemperatur ist der Wert mit 1900 ± 200 MPa um mehr als 300 MPa höher. Dieser Wert ist nur im Vergleich zu den bei 900 °C vorbehandelten und bei 1400 °C gesinterten Korund-Keramikfasern ein Maximum, da die mittleren Festigkeiten der bei 850 °C behandelten und bei 1400 °C gesinterten Korund-Keramikfasern zwischen 1600 MPa und 1900 MPa liegen.

Es kann kein direkter Zusammenhang zwischen der Korngröße und den mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern hergestellt werden, wie er bisher in der Literatur festgestellt wurde ($F \propto d^{-1/2}$) [134]. Es scheint aber so zu sein, dass durch das Zusammenwirken der intergranularen Wechselwirkungen mit der Korngröße ein Optimum der mittleren Festigkeit (2100 ± 200 MPa) erreicht werden kann. Dabei beträgt die mittlere Korngröße 190 ± 20 nm und es liegt einer relativ dichte Struktur mit starken intergranularen Wechselwirkungen vor.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die thermische Vorbehandlung der Grünfaser einen Einfluss auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften der Korund-Keramikfaser hat. Dabei hat die Vorbehandlungstemperatur mehr Einfluss, als die Haltezeit. Dies wird durch deutlich niedrigere Festigkeiten bei einer Vorbehandlungstemperatur von 950°C im Vergleich zu 850°C ersichtlich. Die Haltezeit ist insofern wichtig, dass sie die Optimierung verfeinert. Dadurch können die hohen mittleren Festigkeitswerte bei 850°C und 900°C bei einzelnen Sinterversuchen verbessert werden. Dabei sind die mittleren Festigkeiten nicht nur abhängig von den Vorbehandlungsbedingungen, sondern auch von den Sinterbedingungen. Welchen Einfluss die Sinterbedingungen auf die Optimierung der Korund-Keramikfasern haben, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

5.4. Korund-Bildung und Sintern der Faser

Die metastabile Aluminiumoxid-Phase ist bei 950°C noch sehr feinkörnig. Mit zunehmender Temperatur im Brennprozess wachsen die Körner und verdichten sich durch Sinterprozesse. Bei 1110°C wandelt sich während des Sinterprozesses die metastabile Aluminiumoxid-Phase in Korund um. Nach der Umwandlung findet im Sinterprozess nur noch Kornwachstum und die Verdichtung der Korund-Keramikfaser durch das Kornwachstum statt. In Kapitel 5.1.3. wird deutlich, dass beim Sintern zur Verdichtung der Struktur vor allem Diffusionsprozesse wichtig sind. Die Diffusionsprozesse können durch die Sinterbedingungen beeinflusst werden. Welchen Einfluss die verschiedenen Parameter beim Sintern auf die Mikrostruktur der gesinterten Korund-Keramikfaser haben, wird im Folgenden beschrieben.

5.4.1. Variation der Heizrate

Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Heizrate auf die Korund-Bildung und den Sinterprozess hat, wurde die Heizrate ab 600°C variiert. Bis 600°C findet der hauptsächlichste Massenverlust der Grünfaser statt. Die meisten Pyrolyseprodukte haben die Faser verlassen und das Verdichten der Faser beginnt. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Heizrate zwischen 2 K·min⁻¹ und 20 K·min⁻¹ variieren. Die Korund-Keramikfasern wurden bis 1350°C gesintert und 5 min bei dieser Sintertemperatur belassen.

5.4.1.1. Einfluss auf die Mikrostruktur

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) zeigen, dass mit zunehmender Heizrate die Dichte der Korund-Keramikfasern zunimmt (Abb. 5.17). Bei $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ erscheint die Korund-Keramikfaser am wenigsten verdichtet. Bis zu einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sind die Körner nicht so dicht gepackt und die Struktur erscheint etwas poröser. Ab $12 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ wirkt die Struktur geringfügig dichter, die Korngrenzen sind weniger deutlich erkennbar. Mit zunehmender Heizrate nimmt die intergranulare Porosität bis $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ab.

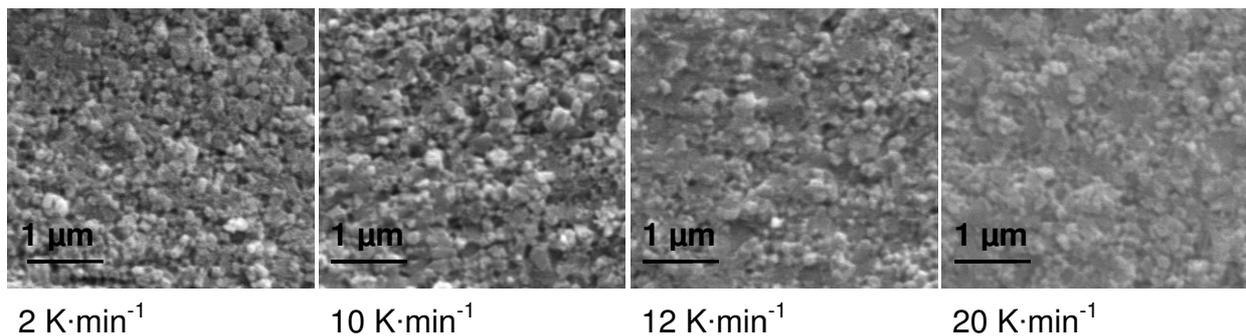


Abb. 5.17: Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern mit unterschiedlichen Heizraten von 600°C bis 1350°C .

Die Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass eine höhere Heizrate eine geringere intergranulare Porosität der Korund-Keramikfaser bewirkt. Die Verdichtung des Gefüges mit zunehmender Heizrate ist relativ gering, aber dennoch erkennbar. Es ist aber auch denkbar, dass die Dichte der Korund-Keramikfaser insgesamt gleich bleibt, auch wenn das Gefüge bei $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dichter erscheint: Bei langsamen Heizraten ist der Sinterprozess etwas langsamer und die vielen kleinen Poren können durch Diffusionsprozesse zu größeren Poren zusammenwachsen. Die großen Poren können anschließend durch Diffusionsprozesse verkleinert werden. Wird eine schnellere Heizrate gewählt, können die Diffusionsprozesse nicht schnell genug dazu führen, dass kleine Poren sich zu größeren Poren zusammenfinden und die Poren werden eingeschlossen. Dadurch können intragranulare Poren entstehen, die bei den REM-Aufnahmen einer Bruchfläche nicht zu erkennen sind. Über die Dichte der Korund-Keramikfaser kann daher keine exakte Aussage gemacht werden. Aus den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass durch die Verdichtung des Gefüges die Kontaktflächen der Körner, und damit die intergranularen Wechselwirkungen der Körner, mit steigender Heizrate zunehmen.

Entgegen der Erwartung sind die Korngrößen in der Korund-Keramikfaser unabhängig von der Heizrate. In Abb. 5.18 ist zu erkennen, dass die Korngrößen bei allen Heizraten zwischen 240 nm und 270 nm schwanken. Die Schwankungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit.

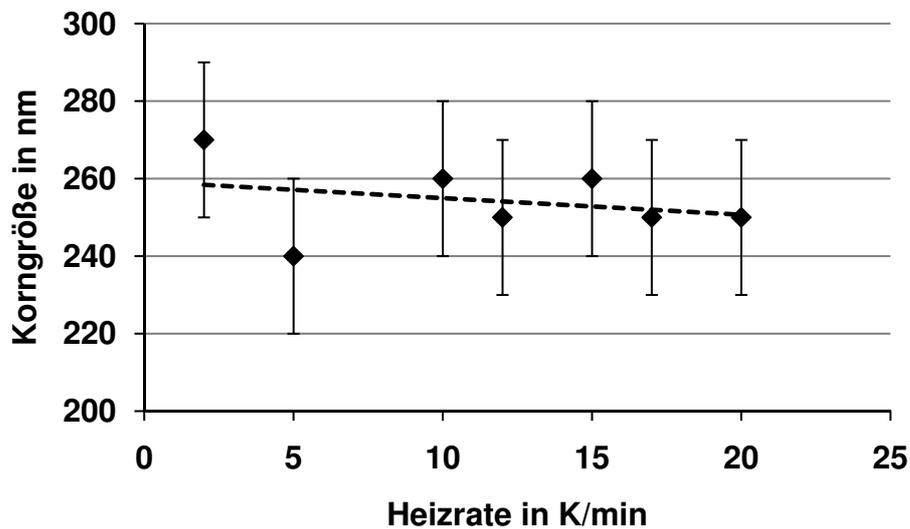


Abb. 5.18: Abhängigkeit der Korngrößen von der Heizrate beim Sintern.

Die Heizrate beim Sintern der Korund-Keramikfaser beeinflusst die Korngröße nicht. Für das Kornwachstum ist die gewählte Heizrate somit nicht entscheidend. Es können zum Sintern der Korund-Keramikfaser hohe Heizraten gewählt werden, ohne dass die Korngröße beeinflusst wird.

5.4.1.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern wird durch die Heizrate kaum beeinflusst. Nur die Kontaktflächen zwischen den Körnern, und damit die intergranularen Wechselwirkungen der Korund-Körner, nehmen mit steigender Heizrate etwas zu. Daher ist es nicht erstaunlich, dass die Heizraten keinen Einfluss auf die Festigkeit der Korund-Keramikfaser haben. Die mittleren Festigkeiten liegen zwischen 1300 ± 200 MPa und 1600 ± 200 MPa (Abb. 5.19).

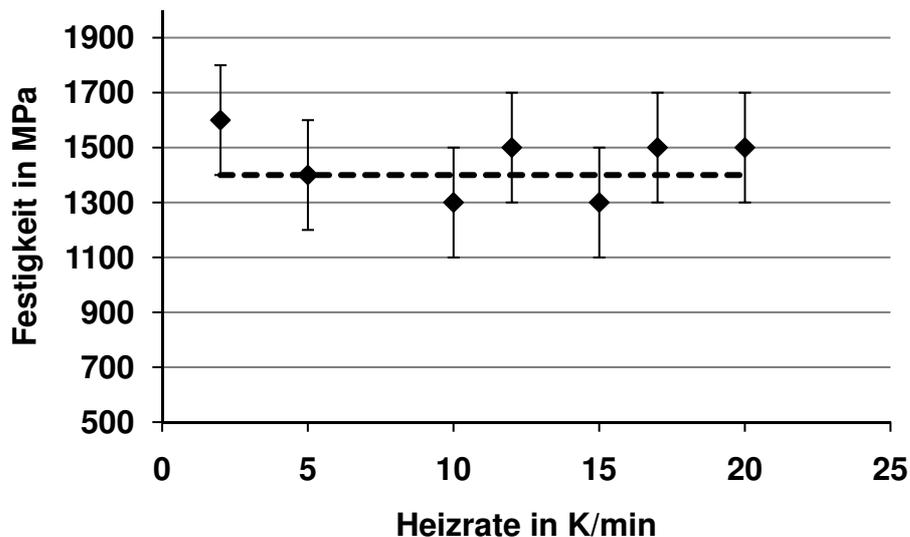


Abb. 5.19: Abhängigkeit der mittleren Festigkeit der Korund-Keramikfaser von der Heizrate beim Sintern.

Die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser hängt unter anderem von der Korngröße, der Kornmorphologie und den intergranularen Wechselwirkungen der Körner ab. Bei der Variation der Heizrate kann nur eine geringe Veränderung in der intergranularen Porosität beobachtet werden. Die Kontaktflächen zwischen den Körnern nehmen dadurch zu. Die Korngröße und Kornmorphologie bleiben gleich, deshalb wird die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser nicht beeinflusst. Es ist möglich, dass die zunehmenden intergranularen Wechselwirkungen eine Zunahme der mittleren Festigkeit bewirken, da diese aber evtl. mit abnehmenden intragranularen Wechselwirkungen einhergeht, könnte es sein, dass diese Effekte sich gegenseitig kompensieren und dadurch zu gleichbleibenden mittleren Festigkeiten der Korund-Keramikfasern führen.

5.4.2. Variation der Sintertemperatur

Aus der Literatur ist bekannt, dass höhere Sintertemperaturen zu einer Erhöhung der Dichte der polykristallinen Mikrostruktur von monolithischen Korund-Keramiken führt [46, 122]. Bei der Untersuchung des Einflusses der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften, wurde untersucht, inwieweit die bei monolithischen Keramiken festgestellten Einflüsse auch bei Korund-Keramikfasern zu beobachten sind.

5.4.2.1. Einfluss auf die Mikrostruktur

In Abb. 5.20 ist die Korngröße in Abhängigkeit von der Sintertemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Korngröße (d) mit zunehmender Sintertemperatur (T) steigt. Dabei kann die Temperaturabhängigkeit der Korngröße in einen exponentiellen Zusammenhang gebracht werden. Die Messwerte können mit einem exponentiellen Wachstumsgesetz gefittet werden. Die Konstanten a und b sind abhängig von der thermischen Vorbehandlung der Grünfaser.

Allgemein gilt $d = a \cdot e^{bT}$ ($b = 0,0048 - 0,0057$)

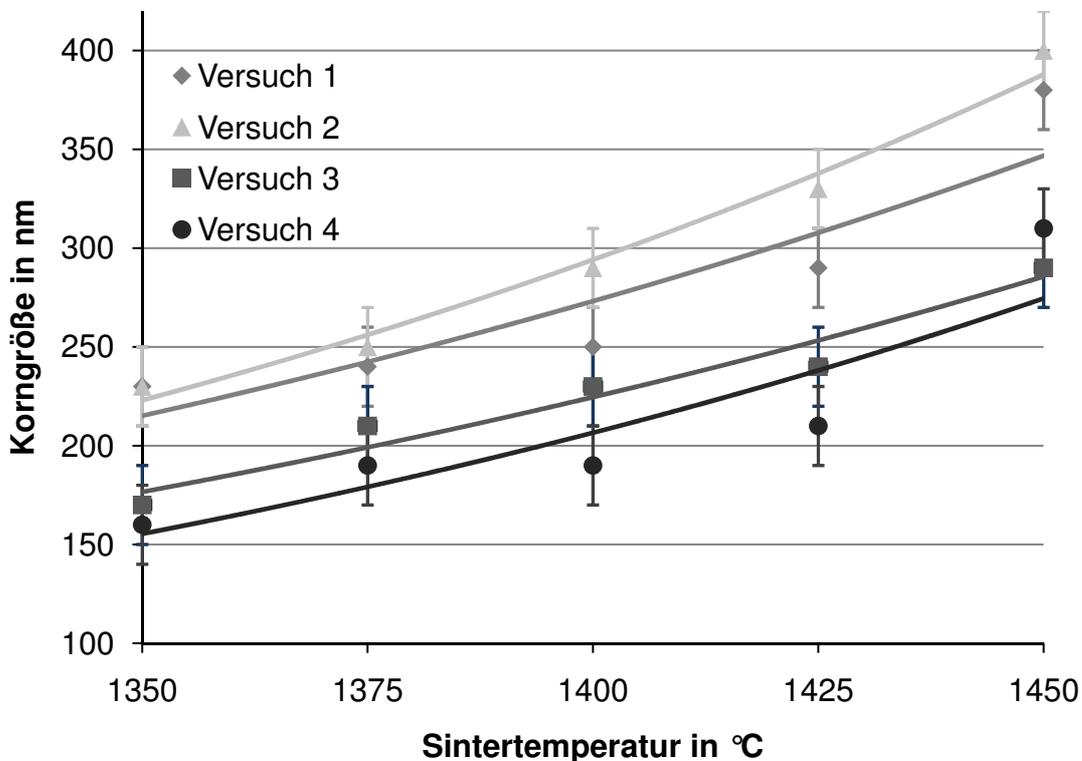


Abb. 5.20: Abhängigkeit der Korngröße von der Sintertemperatur bei mit 850°C und 900°C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikfasern.

Mit zunehmender Sintertertemperatur nimmt auch die Verdichtung der Mikrostruktur zu. In Abb. 5.21 sind die Mikrostrukturen der bei 850°C 10 min vorbehandelten Korund-Keramikfasern bei unterschiedlichen Sintertemperaturen abgebildet. Während die Körner bei 1350°C weniger dicht gepackt erscheinen, wirkt die Struktur bei 1375°C dichter. Bei 1400°C scheinen die Körner noch höhere Wechselwirkungen durch mehr Kontaktflächen zu haben. Aber es sind auch intragranulare Poren entstanden, die vermutlich durch das Zusammenwachsen von ähnlich orientierten Körnern zustande kommen. Mit zunehmender Sintertertemperatur wird die Kornstruktur dichter und die Porosität der Korund-Keramikfaser nimmt weiter ab. Mit der zunehmenden Dichte geht auch eine Zunahme der Korngrößen einher.

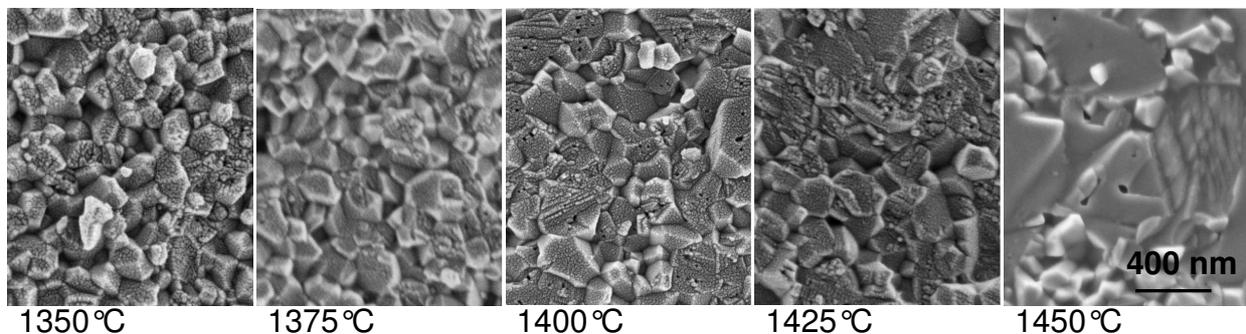
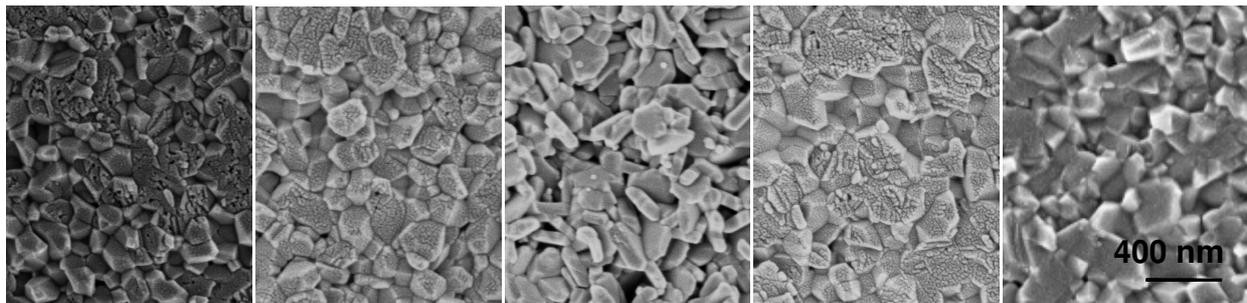


Abb. 5.21: Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern mit unterschiedlichen Sintertemperaturen. Die Korund-Keramikfasern wurden 10 min bei 850°C thermisch vorbehandelt. (Der rechts angegebene Maßstab gilt für alle abgebildeten Mikrostrukturen.)

Auch bei der analogen Versuchsreihe bei 900°C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikfasern (Abb. 5.22) ist eine Kornvergrößerung mit zunehmender Sintertertemperatur zu beobachten. Allerdings ist diese nicht so signifikant wie bei der Versuchsreihe mit 850°C. Die Dichte der Korund-Keramikfaser nimmt ebenfalls mit zunehmender Sintertertemperatur tendenziell zu, wobei die Dichte bei 1400°C geringer zu sein scheint, als bei den anderen Temperaturen, da die Kornmorphologie bei dieser Sintertertemperatur plättchenförmig ist, im Gegensatz zu den eher globularen Körnern bei allen anderen Sintertemperaturen. Diese plättchenförmige Kornmorphologie ist auch teilweise bei der Versuchsreihe bei 950°C zu beobachten (Abb. 5.23). Bei 1350°C ist sie stark ausgeprägt und nimmt mit zunehmender Sintertertemperatur ab, bis die Körner bei 1450°C globular sind. Mit der Veränderung in der Kornmorphologie geht ebenfalls eine Verdichtung der Mikrostruktur einher. Da

sich die Kornmorphologie ändert, wachsen die Körner nicht isotrop. Die schmalen Plättchen werden mit zunehmender Sintertemperatur dicker, der Durchmesser bleibt aber mit ca. 200 nm gleich. Die Dicke nimmt immer weiter zu, bis die Körner bei 1450 °C globular sind. Vermutlich würde bei höheren Temperaturen ein isotropes Wachstum auftreten. Durch das anisotrope Wachstum der Körner wird die Mikrostruktur verdichtet.



1350 °C

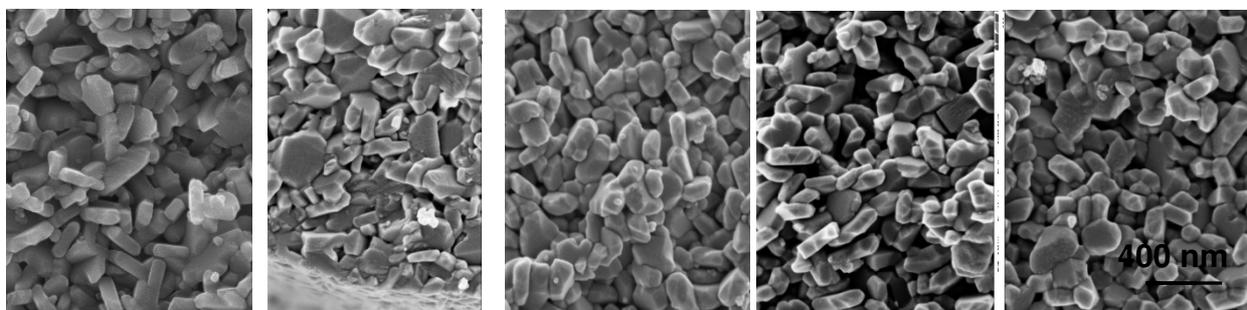
1375 °C

1400 °C

1425 °C

1450 °C

Abb. 5.22: Mikrostruktur der Korund-Keramikkfasern mit unterschiedlichen Sintertemperaturen. Die Korund-Keramikkfasern wurden 10 min bei 900 °C thermisch vorbehandelt. (Der rechts angegebene Maßstab gilt für alle abgebildeten Mikrostrukturen.)



1350 °C

1375 °C

1400 °C

1425 °C

1450 °C

Abb. 5.23: Mikrostruktur der Korund-Keramikkfasern mit unterschiedlichen Sintertemperaturen. Die Korund-Keramikkfasern wurden 10 min bei 950 °C thermisch vorbehandelt. (Der rechts angegebene Maßstab gilt für alle abgebildeten Mikrostrukturen.)

Warum durch verschiedene thermische Vorbehandlungen unterschiedliche Kornmorphologien entstehen ist unklar, da sich in der Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase diese Unterschiede nicht abzeichnen. Besonders, dass die Korund-Keramikkfaser, die bei 900 °C thermisch vorbehandelt wurde, bei 1400 °C eine

andere Kornmorphologie aufweist als alle anderen entsprechend vorbehandelten Korund-Keramikfasern, ist unerwartet.

Eine mögliche Erklärung für die plättchenförmigen Körner ist, dass bei der thermischen Vorbehandlung ein anisotropes Kornwachstum induziert wird. Das induzierte anisotrope Kornwachstum tritt bei 1400°C bei einer thermischen Vorbehandlung von 900°C auf. Auch bei thermischer Vorbehandlung von 950°C ist das induzierte anisotrope Kornwachstum bei Temperaturen < 1450°C zu beobachten. Inwiefern die Änderung der Kornmorphologie die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser beeinflusst, wird im Folgenden beschrieben.

5.4.2.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Sintertemperatur hat Einfluss auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern. Daher ist es naheliegend, dass auch die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern beeinflusst werden. In Kapitel 5.3.2.3. (Tabelle 5.2) wurde festgestellt, dass die Vorbehandlungstemperatur und Haltezeit die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser beeinflussen. Deshalb kann der Einfluss der Sintertemperatur nicht unabhängig davon betrachtet werden. Da die mittleren Festigkeiten stark von der thermischen Vorbehandlung abhängig sind, kann kein allgemeiner Trend in der mittleren Festigkeit festgestellt werden, der direkt von der Sintertemperatur abhängt. Daher werden die durchgeführten Versuchsreihen bei den unterschiedlichen Sintertemperaturen auch in Abhängigkeit der Vorbehandlung betrachtet.

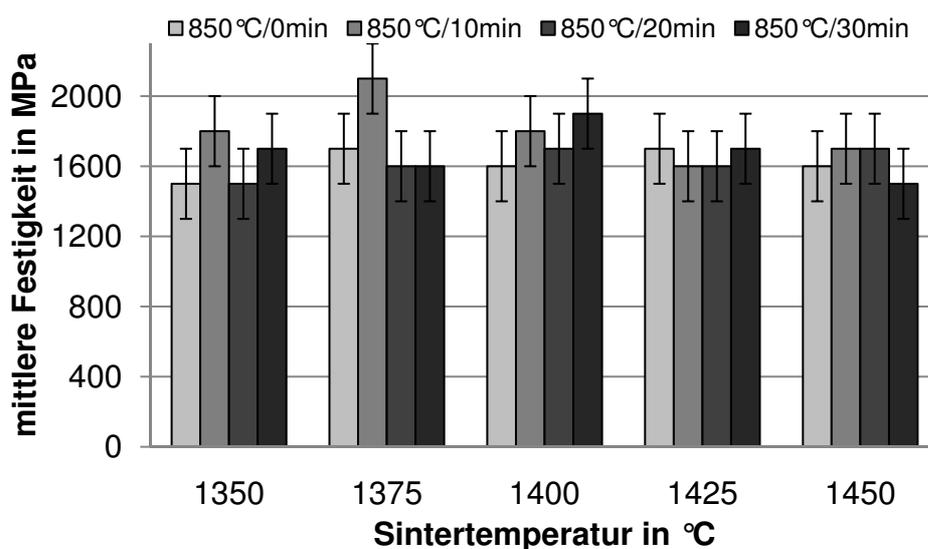


Abb. 5.24: Mittlere Festigkeiten der bei 850°C thermisch vorbehandelte Korund-Keramikfasern in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

In Abb. 5.24 sind die Versuchsreihen zur Sintertemperatur mit der Behandlungstemperatur von 850°C dargestellt. Bei 0 min und 20 min Haltezeit hat die Sintertemperatur keinen Einfluss auf die mittlere Festigkeit. Sie liegt bei allen untersuchten Sintertemperaturen zwischen 1500 MPa und 1700 MPa. Die mittleren Festigkeiten bei 10 min und 30 min unterliegen größeren Schwankungen und bedürfen daher einer genaueren Betrachtung.

Die Versuchsreihe mit 10 min Haltezeit bei 850°C hat bei 1375°C ein Maximum der mittleren Festigkeit. Mit 2100 ± 200 MPa hat diese Korund-Keramikfaser die höchste Festigkeit, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurde. Bei dieser Korund-Keramikfaser scheint ein Optimum in der Mikrostruktur erreicht zu sein. Die relativ kleine Korngröße mit 190 ± 20 nm und eine hohe intergranulare Wechselwirkung bewirken, dass die Faser bei dieser Mikrostruktur die besten mechanischen Eigenschaften aufweist.

Da die Festigkeit der Korund-Keramikfaser nicht im direkten Zusammenhang mit der Korngröße steht muss auch die intergranulare Wechselwirkung bei dieser Faser hoch sein. Die hohe mittlere Festigkeit kann durch den synergetischen Effekt der Korngröße und der intergranularen Wechselwirkung der Körner erzeugt werden.

Auch die Versuchsreihe mit 30 min Haltezeit bei 850°C hat ein Maximum. Dieses Maximum liegt bei 1400°C. Es ist aber weniger stark ausgeprägt als bei der Versuchsreihe mit 10 min bei 850°C. Vermutlich ist es hier ähnlich wie bei der Versuchsreihe mit 10 min Haltezeit bei 850°C, dass es ein synergetischer Effekt aus Korngröße und intergranularen Wechselwirkungen ist, der die hohe mittlere Festigkeit erzeugt. Allerdings ist der synergetische Effekt bei 30 min Haltezeit nicht so stark wie bei 10 min und deshalb ist das Maximum nur wenig ausgeprägt.

Bei 900°C Vorbehandlungstemperatur kann ebenfalls kein allgemeiner Trend in Abhängigkeit von der Sintertemperatur beobachtet werden (Abb. 5.25). Bei 1425°C bzw. 1400°C kann bei der Haltezeit von 0 min bzw. 10 min ein Maximum der mittleren Festigkeit (1700 MPa bzw. 1900 MPa) erreicht werden. Bei 20 min betragen die mittleren Festigkeiten alle ca. 1400 MPa. Wird eine 30 minütige Haltezeit bei 900°C gewählt, nimmt die mittlere Festigkeit bei zunehmender Sintertemperatur leicht zu. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass nach einer thermischen Vorbehandlung von 30 min bei 900°C die metastabile Aluminiumoxid-Phase bereits etwas stärker verdichtet ist. Deshalb benötigt die Korund-Keramikfaser höhere Temperaturen, um gute intergranulare Wechselwirkungen ausbilden zu können. Bei der

Phasenumwandlung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase zu Korund nimmt das Volumen der Körner ab, da die hcp-Struktur der Korund-Körner ein geringeres Volumen hat als die metastabile Aluminiumoxid-Phase. Dadurch entstehen zunächst mehr Poren in der Faser, die mit zunehmender Sintertemperatur verringert werden.

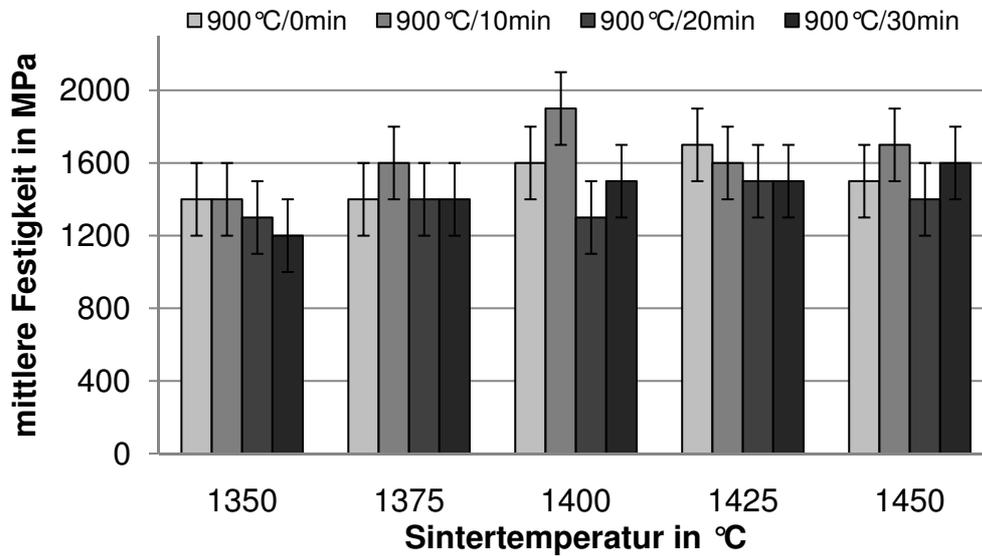


Abb. 5.25: Mittlere Festigkeiten der bei 900°C thermisch vorbehandelte Korund-Keramikfasern in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

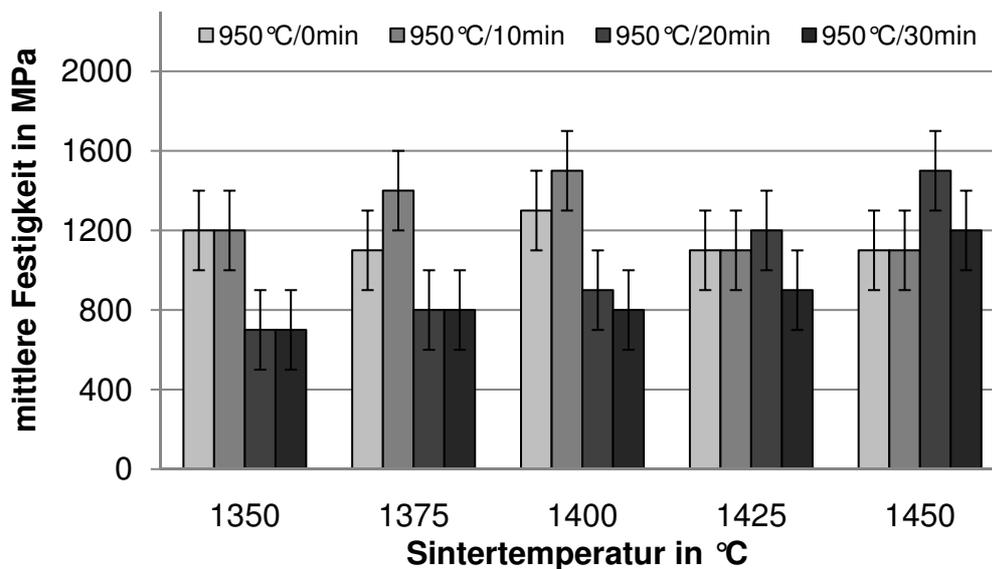
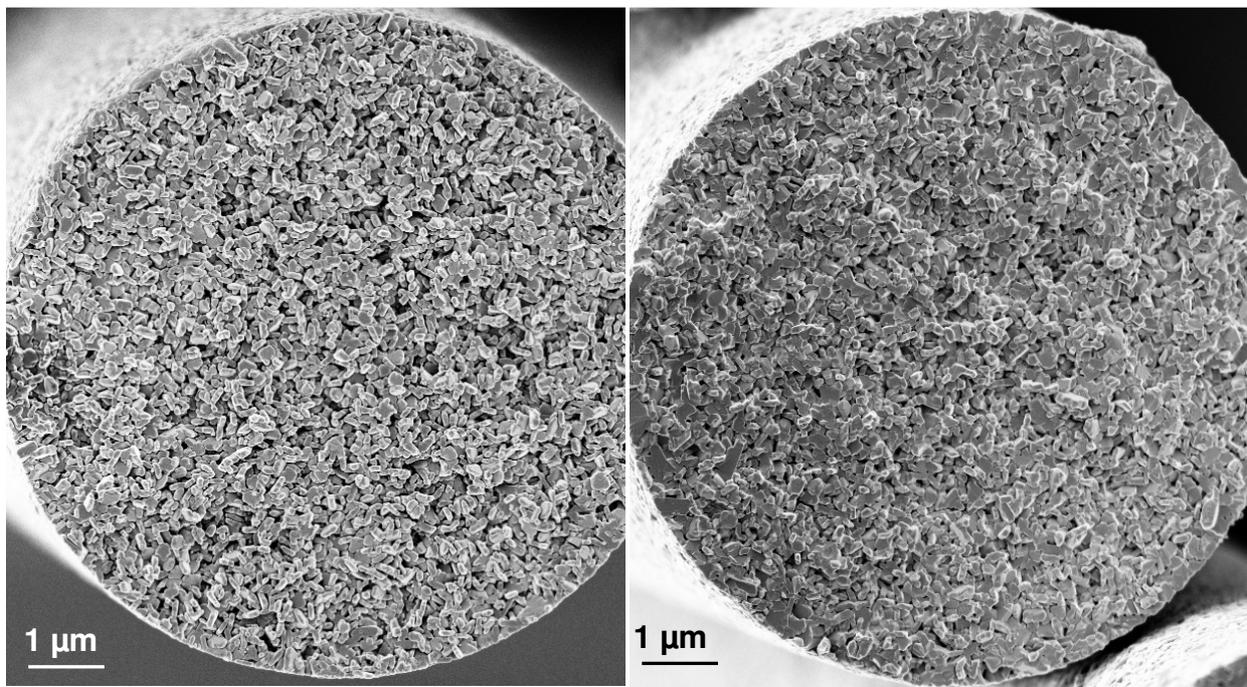


Abb. 5.26: Mittlere Festigkeiten der bei 950°C thermisch vorbehandelte Korund-Keramikfasern in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Die bei 950 °C vorbehandelten Korund-Keramikfasern (Abb. 5.26) zeigen generell eine geringere mittlere Festigkeit als die bei 850 °C und 900 °C vorbehandelten. Bei kürzerer Behandlungsdauer (0 min und 10 min) nimmt die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfasern bis 1400 °C zu (1300 MPa und 1500 MPa). Danach sind die mittleren Festigkeiten deutlich niedriger bei nur noch 1100 MPa. Die REM-Aufnahmen (Abb. 5.23) lassen die Vermutung zu, dass bei 1400 °C ein Maximum der intergranularen Wechselwirkung der Versuchsreihe mit 10 min Haltezeit bei 950 °C entsteht, da die Körner am dichtesten gepackt erscheinen. Da sich die Korngrößen nicht unterscheiden, wird das Maximum der Festigkeit der beiden Reihen bei 0 min und 10 min Haltezeit bei 950 °C durch hohe intergranulare Wechselwirkungen erzeugt.



Sintertemperatur:

1350 °C

1450 °C

Abb. 5.27: Mikrostruktur der 20 min bei 950 °C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikfaser.

Die längeren Haltezeiten bei 20 min und 30 min bewirken ein ganz anderes Verhalten. Bei diesen Versuchsreihen nimmt die Festigkeit mit steigender Sintertemperatur zu. Dieses Verhalten kann direkt auf den Einfluss, den die Behandlungsdauer bei 950 °C auf die Bildung der Aluminiumoxid-Phase hat, zurückgeführt werden. In Abb. 5.15 ist ihre Mikrostruktur abgebildet. Es ist zu erkennen, dass ab 20 min Haltezeit bei 950 °C die Fasern bereits eine Verdichtung

der Mikrostruktur aufweisen, bevor sie sich in die Korund-Phase umwandeln. Dadurch wird die Festigkeit der gesinterten Korund-Keramikfaser bei niedrigeren Sintertemperaturen verschlechtert. Erst durch hohe Sintertemperaturen kann die Festigkeit der Korund-Keramikfasern verbessert werden, da bei der Korund-Umwandlung wie bei der thermischen Behandlung mit 30 min bei 900°C eine geschlossene Porosität entstehen kann. Diese Poren bewirken geringere mechanische Wechselwirkungen zwischen den Korund-Körnern und dadurch geringere mittlere Festigkeiten (Abb. 5.27). Bei höheren Sintertemperaturen können die geschlossenen Poren durch Diffusionsprozesse reduziert werden und die Festigkeit der Korund-Keramikfasern steigt.

Mit diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser stark abhängig von der Mikrostruktur ist. Dabei zeigt sich, dass nicht nur die Sintertemperatur und Sinterdauer wichtig sind, sondern dass die Prozessführung ab dem Moment entscheidend ist, ab dem sich die metastabile Aluminiumoxid-Phase ausbildet, denn mit der Ausbildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase wird die mikrostrukturelle Entwicklung bis zur Sintertemperatur induziert.

5.4.3. Variation der Haltezeit

Inwiefern die Haltezeit bei der Sintertemperatur die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser beeinflussen, wird in diesem Kapitel untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit zunehmender Haltezeit bei gleicher Sintertemperatur die Körner größer werden [132]. Zur Untersuchung des Einflusses der Haltezeit wurden die Korund-Keramikfasern zwischen 5 min und 30 min bei 1350°C gesintert. Aus apparativen Gründen wurden diese Versuche nicht kontinuierlich durchgeführt, sondern es wurden die Grünfasern unter Spannung in einem Kammerofen gesintert. Deshalb können die Ergebnisse nicht direkt mit anderen Versuchsreihen verglichen werden. Die Einflüsse der Haltezeit können aber auf den kontinuierlichen Prozess übertragen werden.

5.4.3.1. Einfluss auf die Mikrostruktur

Die Haltezeit bei 1350°C wurde zwischen 5 min und 30 min variiert. Dabei wurde kein Einfluss der Haltezeit auf die Korngröße beobachtet. Die Korngrößen liegen bei allen durchgeführten Untersuchungen zur Haltezeit zwischen 200 nm und 230 nm (Abb. 5.28). Diese Korngrößenschwankungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Körner mit zunehmender Haltezeit bei hohen Temperaturen Kornwachstum unterliegen [122, 42]. Dies wird in Kapitel 7 näher untersucht und ausgeführt.

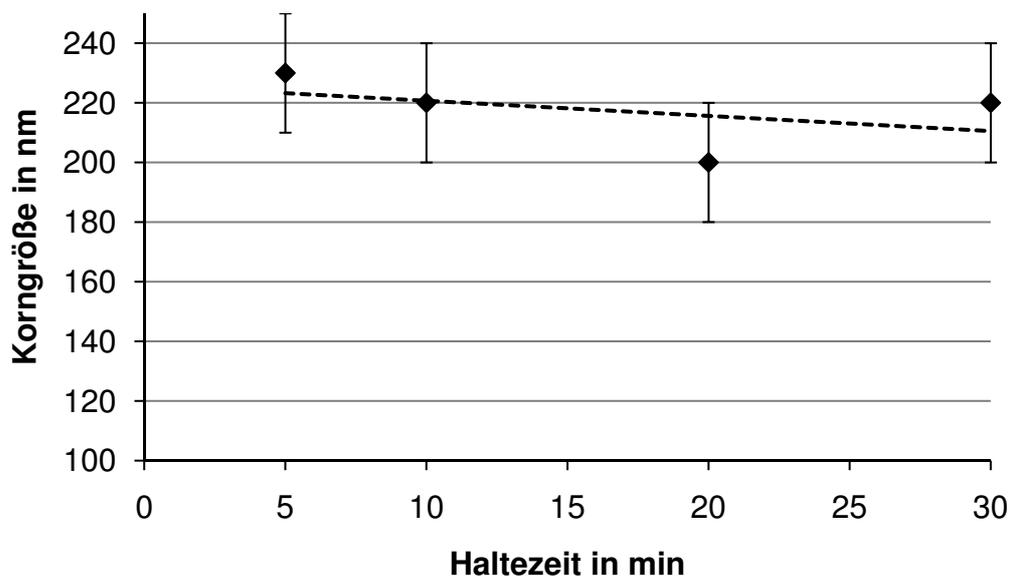


Abb. 5.28: Abhängigkeit der Korngröße von der Haltezeit bei 1350°C.

Bei den zur Haltezeit durchgeführten Untersuchungen wurden nur kurze Haltezeiten bis 30 min gewählt, bei denen das Kornwachstum nicht beobachtet werden kann. Vermutlich ist die Verweilzeit zu kurz, um signifikantes Kornwachstum beobachten zu können. Längere Haltezeiten wurden nicht untersucht, da zu lange Haltezeiten den Sinterprozess der Korund-Keramikfaser unwirtschaftlich machen und keinen Vorteil für die Anwendung in CMCs bringen. Langzeit Auslagerungsversuche bei verschiedenen Temperaturen wurden in Kapitel 7 untersucht.

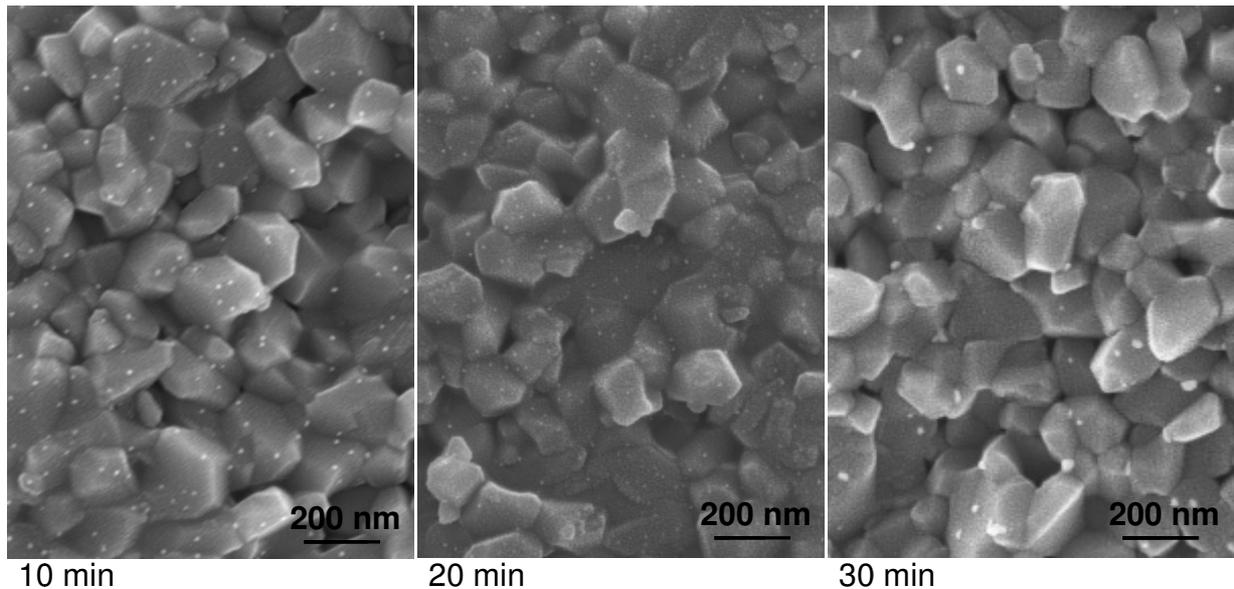


Abb. 5.29: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der bei 1350°C unterschiedlich lang gesinterten Korund-Keramikfasern.

In Abb. 5.29 sind die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der 10 min, 20 min und 30 min bei 1350°C gesinterten Korund-Keramikfasern abgebildet. (Die hellen Punkte auf den Körnern sind Artefakte, die durch die Präparation der Fasern für die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen entstehen.) Die Morphologie der Körner und Dichte der Korund-Keramikfasern unterscheiden sich nicht. Die Haltezeit der Korund-Keramikfaser bei der Sintertemperatur bis zu 30 min hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Mikrostruktur.

5.4.3.2. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Da bei den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen keinen Einfluss der Haltezeit auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser zu beobachten ist, wäre zu erwarten, dass die mittleren Festigkeiten ebenfalls nicht beeinflusst werden. Die Festigkeitsmessungen ergeben allerdings, dass die mittleren Festigkeiten der Korund-Keramikfasern bei 20 min und 30 min im Vergleich zu den kürzer gesinterten Korund-Keramikfasern deutlich niedriger sind (Abb. 5.30). Während die mittleren Festigkeiten der 5 - 10 min gesinterten Korund-Keramikfasern bei 1500 MPa bis 1800 MPa liegen, betragen die mittleren Festigkeiten bei 20 min bzw. 30 min 1300 MPa bzw. 1200 MPa. Die Festigkeiten der Korund-Keramikfasern nehmen ab 10 min Haltezeit bei der Sintertemperatur ab. Da es für die Festigkeitsabnahme keine mikrostrukturelle Ursache gibt, ist es möglich, dass sie durch Oberflächendefekte

verursacht wird. Längere Verweilzeiten bei der Sintertemperatur können nebeneinander liegende Korund-Keramikfasern, die sich an den Oberflächen berühren, miteinander versintern. Wenn eine Faser aus dem Faserbündel zur Einzelfaser-Festigkeitsmessung entnommen wird, entstehen durch das Ablösen der teilweise versinterten Korund-Keramikfasern Oberflächendefekte. Diese Oberflächendefekte sind dann Sollbruchstellen, an denen die Korund-Keramikfasern brechen und dadurch eine geringere mittlere Festigkeit haben.

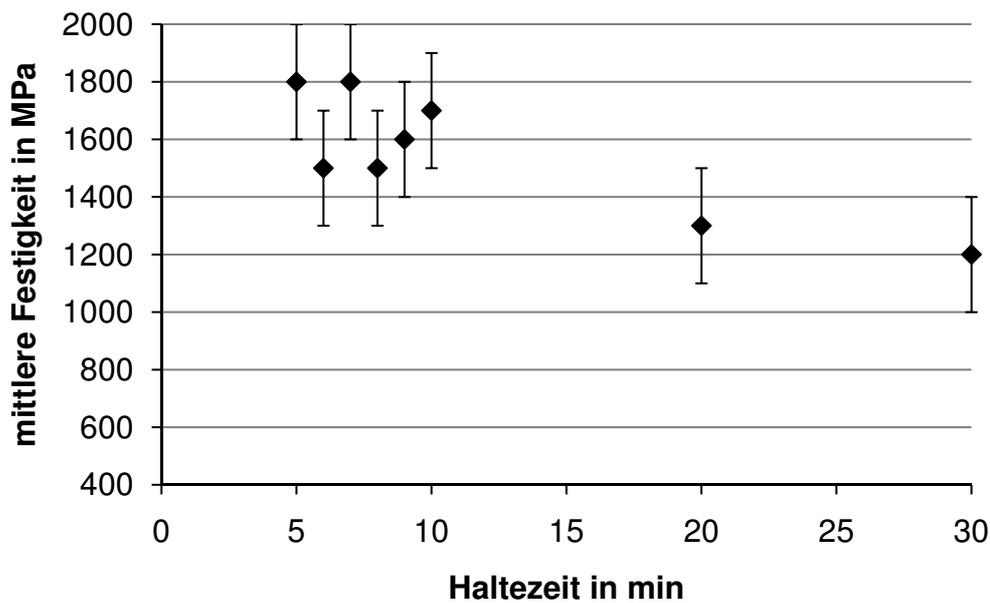


Abb. 5.30: Abhängigkeit der mittleren Festigkeit von der Haltezeit bei 1350 °C.

Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es von Vorteil die Korund-Keramikfasern nicht länger als 10 min bei der Sintertemperatur zu belassen, um möglichst hohe mittlere Festigkeiten zu erzielen. Da sich die mittleren Festigkeiten bei Haltezeiten zwischen 5 min und 10 min im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheiden, ist es ausreichend die Korund-Keramikfaser bei 1350 °C 5 min zu sintern, um die besten mittleren Festigkeiten bei unterschiedlichen Haltezeiten zu erreichen.

6. Optimierung der Korund-Keramikfaser durch Sinteradditive

Die Optimierung der Mikrostruktur von Korund-Keramikfasern kann neben der Optimierung durch den Brennprozess auch durch die Wahl der Edukte erfolgen. Bei polykristallinen Keramiken haben bereits geringe Mengen an Verunreinigungen bzw. zugesetzten Sinteradditiven einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur und deren Hochtemperaturverhalten [7]. Durch die Zugabe von Sinteradditiven kann die Korngröße und die Kornmorphologie verändert werden. Die Sinteradditive beeinflussen aber auch die Dichte und die intergranularen Wechselwirkungen [9, 97]. Im Hochtemperaturbereich können zugesetzte Sinteradditive anomales Kornwachstum reduzieren oder verstärken. Ob ein Sinteradditiv die Hochtemperatureigenschaften der Korund-Keramikfasern verbessert oder verschlechtert, ist davon abhängig, um welche Art es sich handelt und in welcher Menge es zugegeben wird. Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Sinteradditiven auf Korund-Keramikfasern wurden bisher nicht publiziert. In der Literatur wurden lediglich die kommerziell erhältlichen Korund-Keramikfasern, die Sinteradditive enthalten, diskutiert [20, 153]. Mit Sicherheit haben die Firmen, die Korund-Keramikfasern vermarkten, einige Untersuchungen durchgeführt, diese aber nicht publiziert.

Da keine Literatur zum Einfluss von Sinteradditiven auf Korund-Keramikfasern vorliegt, wird auf die Literatur über den Einfluss von Sinteradditiven auf monolithische Korund-Keramik zurückgegriffen. Im Bereich monolithischer Korund-Keramiken wurden zahlreiche Untersuchungen publiziert. Allerdings können die daraus gewonnenen Erkenntnisse nicht direkt auf Korund-Keramikfasern übertragen werden, da die Korngrößen in monolithischen Keramiken meist einige Mikrometer betragen, wohingegen die Körner in Korund-Keramikfasern zwischen 150-600 nm groß sind. Ein weiterer Unterschied zur monolithischen Keramik besteht im Herstellungsprozess. Monolithische Keramiken werden zumeist durch Sintern von Korund-Pulvern, denen die Sinteradditive zugesetzt werden, hergestellt [9, 97]. Dadurch kann keine molekulare Vermischung der Sinteradditive mit Korund stattfinden. Bei der Herstellung von Korund-Keramikfasern findet durch den Lösungsprozess und die Zugabe der Sinteradditive zum Aluminiumoxid-Precursor eine molekulare Vermischung statt. Daher können die Aussagen über die Mengen,

ab denen Abscheidungen an den Korngrenzen stattfinden, nicht direkt auf die in dieser Arbeit hergestellten Korund-Keramikfasern übertragen werden. Die qualitativen Aussagen hingegen können auf Korund-Keramikfasern übertragen werden.

6.1. Sinteradditive bei Korund

Als Sinteradditive für Korund können prinzipiell alle oxidbildenden Metalle und Halbmetalle zugesetzt werden. In der Praxis werden meist Metalle der 2. Hauptgruppe, Silicium, Yttrium, Übergangsmetalle der 4. Periode und Lanthanoide verwendet.

Odaka et al. haben untersucht, welchen Einfluss zweiwertige Kationen (Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Ca, Sr, Cu) auf die Phasentransformation von metastabilem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu Korund haben und wie sie die mikrostrukturelle Entwicklung beeinflussen. Sie haben festgestellt, dass bereits kleine Mengen der Kationen ausreichen, um die Bildung der α -Phase zu unterdrücken. Werden größere Mengen eines Sinteradditives zugegeben, so steigt mit zunehmender Menge an Fremdatomen die Phasenumwandlungstemperatur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu Korund. Eine Ausnahme bildet Kupfer als Sinteradditiv, bei dem mit steigendem Kupfergehalt, nach einer Zunahme der Umwandlungstemperatur, wieder eine Abnahme auftritt. Die untersuchten zweiwertigen Kationen können in drei Gruppen eingeteilt werden: Kationen, die zu einer geringen Verlangsamung der Phasenumwandlung führen (Mg, Mn, Co, Ni, Zn); Kationen, die zu einer starken Verlangsamung führen (Ca, Sr); und die, die eine geringe Beschleunigung hervorrufen (Cu). Dabei ist ein Zusammenhang mit dem Ionenradius erkennbar: Größere Ionenradien im Vergleich zu Aluminium hemmen die Phasenumwandlung und kleinere beschleunigen sie. Die Korngröße ist ebenfalls abhängig vom Ionenradius der Sinteradditive und es wird vermutet, dass ähnliche Mechanismen wie bei der Phasenumwandlung dazu führen, dass mit zunehmendem Ionenradius die Korngröße abnimmt, da bei größeren Ionenradien der Kationen der Ionencharakter des Sauerstoffanions erhöht und dadurch die Diffusion gehemmt wird [106]. Wie Odaka et al. beobachteten Sumita et al., dass einige der untersuchten Sinteradditive das Kornwachstum inhibieren (Si, Mg und Ca) und andere es beschleunigen (Ti und Fe) [143].

Neben dem Einfluss auf die Phasenumwandlung und Korngröße haben die Sinteradditive auch Einfluss auf die Dichte des Korundes.

Sinteradditive wie TiO_2 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 können zu einer höheren Dichte des Gefüges im Korund führen, andere Sinteradditive (CaO , ZnO , SiO_2) hingegen zu einer geringeren [143].

Um eine optimale Struktur der Korund-Keramikfaser zu erhalten, ist es wichtig möglichst dichte Fasern mit Körnern, die deutlich kleiner sind als der Faserdurchmesser (max. 1000 nm), zu erhalten. Genau hierin liegt das Problem, denn je dichter eine Struktur ist, desto größer werden meist die Körner [143]. Sinteradditive, die eine hohe Dichte der Korund-Keramik bewirken, erhöhen die Diffusionsrate und Korngrenzenmobilität, da nur so eine dichtere Struktur bei gleichem Herstellungsprozess entstehen kann. Eine hohe Diffusionsrate und Korngrenzenmobilität bewirkt aber stärkeres Kornwachstum und dadurch größere Körner.

Bei der Optimierung von Korund-Keramikfasern mittels Sinteradditiven muss also die Balance gefunden werden zwischen ausreichender Dichte und nicht zu großen Körnern, um gute mechanische und Hochtemperatur-Eigenschaften der Faser zu erzielen.

Im Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf (ITCF) wurden bisher Korund-Keramikfasern hergestellt, die Silicium und Magnesium als Sinteradditive enthalten (Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO). Die Entscheidung, Silicium und Magnesium dem Korund als Sinteradditive zuzusetzen, wurde getroffen, da aus der Literatur bekannt ist, dass diese beiden Sinteradditive positiven Einfluss auf die Eigenschaften von Korund nehmen können [34]. Daher wurde in dieser Arbeit untersucht welchen Einfluss diese beiden Sinteradditive tatsächlich auf die Fasereigenschaften haben und ob die bisher im ITCF hergestellte Korund-Keramikfaser durch das Variieren der Sinteradditive Silicium und Magnesium optimiert werden kann.

6.1.1. Silicium als Sinteradditiv

Bereits geringe Mengen ($< 100\text{ppm}$) an Silicium haben Einfluss auf das Sinterverhalten von Korund [92]. Dabei ist der Einfluss von der Menge und Verteilung des zugesetzten SiO_2 abhängig [91]. Die Löslichkeit von SiO_2 in Korund beträgt ca. 250 ppm in monolithischen Keramiken, die aus Pulvern hergestellt wurden [77, 159].

Silicium als Sinteradditiv bei Korund beeinflusst zum einen die Dichte und zum anderen das Kornwachstum des Korundes. Bei gleichen Sinterbedingungen wird bei hochreinem Korund eine deutlich höhere Dichte erreicht, als bei Korund, der mit SiO_2 versetzt wurde (500 - 2000 ppm). Dabei nimmt die Dichte des Korundes mit steigendem SiO_2 -Gehalt ab [91]. Die Ursache für die Verlangsamung des Sinterprozesses ist eine geringere Korngrenzenmobilität des dotierten Korundes.

Die geringere Korngrenzenmobilität macht sich bei der Verdichtung von Korund ab 1200°C bemerkbar [91], da sich zwischen 1200°C und 1400°C das Silicium an den Korngrenzen löst. Das gelöste Silicium hat Einfluss auf die Konzentration der Punktdefekte an den Korngrenzen. Es bewirkt eine Abnahme der Konzentration von Al^{3+} -Zwischengitterplätzen und verringert die Konzentration der O^{2-} - Leerstellen im Korund-Gitter [91]. Durch die Abnahme der Punktdefekte wird die Korngrenze kinetisch stabilisiert. Die somit reduzierte Korngrenzenmobilität bewirkt, dass die Diffusionsprozesse gegen Ende des Anfangsstadiums und im Zwischenstadium des Sinterprozesses gehemmt werden [91]. In diesen Stadien findet die Verdichtung der Faser durch Veränderung der Kornmorphologie und der damit einhergehenden Abnahme der Porosität statt. Die Vorgänge beim Sintern einer Keramik wurden bereits in Kapitel 5 genauer beschrieben und werden daher an dieser Stelle nicht weiter erläutert. Es kann auch bei hohen Sintertemperaturen und langen Auslagerungszeiten nur eine geringere Dichte als bei hochreinem Korund erzielt werden. Dadurch ist eine geringere Schrumpfrate des Korundes bis 1400°C zu beobachten [91].

Wird beim Dotieren des Korundes mit Silicium als Sinteradditiv keine molekulare Vermischung vorgenommen, indem die Precursoren beider Oxide miteinander vermischt werden, so wird Silicium in der Korund-Keramik nur an den Korngrenzen und bis max. 10 nm im Korninneren gefunden [91]. Geringe Mengen an SiO_2 unterhalb der Sättigung des Korundes mit SiO_2 (100 ppm) bewirken eine engere Korngrößenverteilung der Korund-Körner [77]. Wenn das Silicium nicht vollständig im Korund gelöst werden kann, ist es möglich, dass sich eine sekundäre amorphe SiO_2 -

Phase ausbildet, die ungleichmäßig verteilt ist [92]. Es kann sich ein dünner SiO_2 -Film an den Korngrenzen ausbilden [54, 55]. Dabei ist die Konzentration des SiO_2 -Films an den Korngrenzen unabhängig von der Länge der Korngrenze und dem Volumen des Kornes. Es bildet sich eine Gleichgewichtskonzentration zwischen dem SiO_2 -Film und der Korngrenze aus [55]. Wird mehr SiO_2 abgeschieden, als der Gleichgewichtskonzentration entspricht, können sich in einigen Tripelpunkten, zwischen aneinandergrenzenden Korund-Körnern amorphe SiO_2 -Taschen ausbilden, die als SiO_2 Senken fungieren. Auch Porenwände können solche Senken sein [55]. Bei hohen Temperaturen können zwar Al^{3+} -Ionen in diese Silicium-Senken diffundieren, es kann sich aber keine kristalline Al_2O_3 - SiO_2 -Mischphase ausbilden und sie bleiben amorph. Beim Abkühlen erstarren sie zu einer amorphen Glasphase [91].

Diese ungleichmäßige Verteilung von Silicium an den Korngrenzen im Korund führt bei hohen Temperaturen zu anomalem Kornwachstum [54, 159]. Unterhalb von 1580°C sind die Körner mit steigendem SiO_2 -Gehalt kleiner, da die feste Lösung an den Korngrenzen die Korngrenzenmigrationsrate verringert und damit kleinere Körner bewirkt. Bei der punktuellen Anreicherung von SiO_2 kann sich bei 1580°C ein Eutektikum ausbilden, das dann beim Abkühlen zu einem amorphen Film an den Korngrenzen führt. Dadurch verdichtet sich die Probe und die Mikrostruktur wird inhomogen [91]. Beim Erhitzen oberhalb des eutektischen Punktes findet anomales Kornwachstum statt, wobei lange anisotrope Riesenkörner entstehen. In den Riesenkörnern befinden sich intragranulare Poren, da die Porenmigration langsamer ist als die Korngrenzenmigration [91]. Ursache hierfür ist, dass manche Korngrenzen durch die Anreicherung von Silicium kinetisch gehemmt werden, andere hingegen enthalten kein oder wenig Silicium und sind dadurch nicht gehemmt. Die ungehemmten Korngrenzen migrieren im Vergleich zu den gehemmt schneller, diese Körner wachsen dann unverhältnismäßig schnell und es entstehen Riesenkörner. Dabei wird das anomale Kornwachstum mit höherem Gehalt an Silicium als Sinteradditiv verstärkt, da es ein Inhomogenitätseffekt ist [92]. Da das Kornwachstum bei Auslagerungen der untersuchten Fasern eine große Rolle spielt, wird es in Kapitel 7 genauer betrachtet.

Neben dem Kornwachstum bei hohen Auslagerungstemperaturen ist das Kriechen ein weiterer wichtiger Aspekt für die Hochtemperatureigenschaften von Korund, was ebenfalls in Kapitel 7 genauer besprochen wird (Kapitel 7.2.). Silicium bewirkt, dass

die Kriechrate von Korund deutlich herabgesetzt wird. So ist die Kriechrate bei einem Anteil von 1 mol% SiO₂ bei 1250 °C und 50 MPa um einen Faktor von mehr als 100 kleiner als bei hochreinem Korund [161].

6.1.2. Magnesium als Sinteradditiv

1957 entdeckte Coble, dass Magnesium einen außerordentlich positiven Einfluss auf das Sinterverhalten von Korund hat [97]. Seitdem wurden viele Untersuchungen über den Einfluss von Magnesium auf das Sinterverhalten von Korund gemacht. Bei diesen Untersuchungen wurden zumeist die Beobachtungen nur phänomenologisch erklärt, so dass keine genauen Kenntnisse über die exakten chemischen Vorgänge und physikalischen Wechselwirkungen bei Korund, der mit Magnesium dotiert ist, vorliegen [43].

Es gibt verschiedene, zum Teil auch widersprüchliche, Ansichten über den Einfluss von Magnesium als Sinteradditiv in Korund. Radonjic et al. haben die allgemeinen Ansichten in vier Punkte zusammengefasst [115]:

(a) MgO erhöht die Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen, wodurch eine Verdichtung der Mikrostruktur erzeugt wird. Dadurch wird die Korngröße beeinflusst und anomales Kornwachstum verhindert [58].

(b) MgO erhöht die Porenmobilität, was zu größeren Körnern und Poren bei gleicher Dichte führt [61].

(c) MgO verringert das Kornwachstum, da es die Oberflächendiffusion herabsetzt [58, 18].

(d) MgO setzt die Korngrenzenmobilität herab [12].

Allgemein anerkannt ist, dass MgO die Bindung von Poren an die angrenzenden Körner erhöht und anomales Kornwachstum verhindert. Nach welchen Mechanismen dies abläuft ist unklar [115].

Daher gibt es Uneinigkeit darüber, inwiefern Magnesium die Dichte von Korund beeinflusst. Hochreiner Korund kann nur eine maximale theoretische Dichte von 97 % erreichen und während des Sinterns werden die Poren so klein, dass sie die Korngrenzen nicht mehr pinnen können [92]. Beim Pinnen der Korngrenzen setzen Poren oder Fremdatome die Korngrenzenmobilität herab. Dadurch kann das Kornwachstum verlangsamt bzw. verhindert werden. Wenn die Poren zu klein sind, können sie die Korngrenzenmobilität nicht mehr verlangsamen und es kommt zu stärkerem Kornwachstum.

Geringe Mengen an MgO können das Erhöhen der theoretischen Dichte von Korund bewirken, ohne dass dabei anomales Kornwachstum auftritt und Poren in den Körnern eingeschlossen werden [97]. Werden hingegen größere Mengen an Magnesium (1000 ppm) zugesetzt, wird die Dichte des Korundes offenbar verringert [70]. Kim et al. beobachten dagegen, dass sich mit zunehmender Menge an Magnesium im Korund die Dichte erhöht [75]. Eine mögliche Erklärung für diese widersprüchlichen Beobachtungen ist, dass Ikegami et al. Korund mit einer Dichte von nur ca. 55 % der theoretischen Dichte hergestellt und untersucht haben, Magnesium aber möglicherweise erst im späteren Stadium des Sinterns einen Anstieg der Dichte bewirkt. Möglich ist auch, dass bei der Dichtemessung die geschlossenen Poren nicht mit berücksichtigt wurden und daher nur die Skelettdichte des Korundes bestimmt wurde, die beim hochreinen Korund im Vergleich zu mit MgO dotiertem Korund höher ist.

Fang et al. beobachten, dass die Porosität des mit Magnesium dotierten Korundes bis zur kritischen Dichte offen ist, was zu einer niedrigeren Skelettdichte führt [47]. Die offene Porosität führen sie auf eine erhöhte Oberflächendiffusion der Poren zurück [47]. Dadurch bilden sich keine geschlossenen Poren aus, die die Dichte des Korundes verringern können.

Es herrscht hingegen Einigkeit darüber, dass mit zunehmendem MgO-Gehalt die Korngröße der Korund-Körner abnimmt, die Korngrößenverteilung enger wird [97, 70] und bereits kleine Mengen MgO ausreichen, um das Kornwachstum bei Auslagerungen bei hohen Temperaturen zu hemmen [9].

Im Gegensatz zu Silicium als Sinteradditiv bildet sich bei Magnesium keine sekundäre amorphe Glasphase aus. Ist die Löslichkeit an Magnesium im Korund überschritten, was bereits bei 250 ppm der Fall ist, bildet sich eine Spinell-Phase (MgAl_2O_4) an den Korngrenzen aus [9, 97, 54]. Bei großer Menge an MgAl_2O_4 -Spinell wird der Spinell, wie die amorphe Glasphase bei Silicium, in den Tripelpunkten angereichert, ansonsten bildet sich ein dünner Film an den Korngrenzen [9, 55]. Die Magnesium-Abscheidung entlang der Korngrenzen steigt mit zunehmender Korngröße, da die Oberfläche der Körner im Vergleich zum Volumen kleiner wird [55]. An manchen Korngrenzen ist mehr Magnesium zu beobachten als an anderen. Diese Anreicherung an Magnesium führt dazu, dass sich an diesen Stellen die Spinell-Phase ausbilden kann [55].

Magnesium als Sinteradditiv hat ähnlich wie Silicium einen Einfluss auf das Hochtemperaturverhalten von Korund. Allerdings bewirkt es andere Effekte. Durch das Ausbilden der Spinell-Phase wird bei Temperaturen bis 1800°C das Kornwachstum abhängig von der Magnesium-Konzentration gehemmt oder sogar unterbunden, da die Spinell-Phase die Mobilität der Korund-Korngrenzen hemmt [9, 97]. Der Konzentrationsgradient zwischen den Bereichen, in denen kein Mg vorliegt und der Spinell-Phase kontrolliert das Kornwachstum. Dabei gilt, dass bei höheren Magnesium-Konzentrationen bis hin zur Sättigung (Spinell-Phase) mit zunehmendem MgO-Gehalt das Kornwachstum verlangsamt wird [9]. Dies gilt allerdings nur, wenn nicht genug Magnesium im Korund gelöst werden konnte, wenn z.B. keine molekulare Mischung der Precursoren vorlag oder der Brennprozess so gewählt wurde, dass keine Vermischung stattfinden konnte. Ist genug Magnesium im Korund gelöst, so wird durch die hohe Magnesiumkonzentration die Korngrenzenmobilität ebenfalls herabgesetzt und das Kornwachstum gehemmt, ohne dass eine Spinell-Phase vorhanden ist [9]. Die Anwesenheit der $MgAl_2O_4$ -Spinell-Phase ist also nicht notwendig für die Hemmung des Kornwachstums, aber von Vorteil, um als Reservoir für Mg-Ionen zu dienen, die das Kornwachstum hemmen [9].

Liegt eine molekulare Mischung des Magnesiums mit dem Korund-Precursor via Sol-Gel-Prozess vor [115], so hat Magnesium Einfluss auf die Bildung und Stabilität der metastabilen γ - Al_2O_3 -Phase und die Verdichtung des Aluminiumoxides. Mit steigendem Magnesiumgehalt nimmt die Dichte bei gleicher Sinterzeit zu. Dies lässt den Schluss zu, dass Magnesium den Diffusionskoeffizienten vermutlich durch Defektchemie ändert, bei der die durch Magnesium verursachten Defekte geschwindigkeitsbestimmend sind [115]. Beim Sintern bewirkt Magnesium, dass sich zunächst bis 1100°C sehr feine gleichmäßige Körner ausbilden, die mit einer hohen Sinterrate verdichtet werden. Durch die enge Korngrößenverteilung wird die kritische Größe für anomales Kornwachstum erhöht, so dass anomales Kornwachstum erst bei höheren Temperaturen auftreten kann, dieses aber nicht unbedingt unterdrückt wird [115].

Neben dem Pinnen der Korngrenzen, bei dem Magnesium die Korngrenzenmobilität herabsetzt, hat Magnesium aber auch einen negativen Effekt auf die Hochtemperatureigenschaften von Korund. Die Kriechrate wird im Vergleich zum hochreinen Korund bei 1250°C und 50 MPa Belastung um einen Faktor 3 erhöht [161]. Ursache dafür ist, dass Magnesium an den Korngrenzen der Korund-Körner

als Quelle und Senke von Gitterdefekten dient. Da die Korngrenzen das Kriechverhalten beeinflussen, bewirkt die Anwesenheit von Magnesium, dass die Fehlordnung der Korngrenzen erhöht wird und dadurch auch die Korngrenzenmobilität, was zu einer höheren Kriechrate führt [85]. Die genauen Vorgänge beim Kriechen werden im Kapitel 7 beschrieben.

Magnesium erhöht außerdem die Korrosionsbeständigkeit von Korund bei Hochtemperaturanwendungen, was für Bauteile, die in korrosiven Medien eingesetzt werden, von Vorteil ist [54].

6.1.3. Die Kombination von Silicium und Magnesium als Sinteradditive

In den vorhergehenden Kapiteln ist beschrieben, dass sowohl Silicium als auch Magnesium als Sinteradditive Vor- und Nachteile auf die Hochtemperatureigenschaften von Korund haben. So bewirkt Silicium eine Verringerung der Kriechrate, fördert aber das anomale Kornwachstum. Magnesium hingegen hemmt das Kornwachstum, steigert aber die Kriechrate. Es gibt kein anderes Oxid als Sinteradditiv, das nur Vorteile für die Hochtemperatureigenschaften von Korund hat. Daher ist es nur möglich durch die Kombination verschiedener Sinteradditive die Eigenschaften von Korund zu verbessern. Allerdings ist es dabei nicht so, dass durch gegenläufige Effekte der einzelnen Sinteradditive bei der Kombination wie in einer mathematischen Gleichung der stärkere Effekt am Ende übrig bleibt, sondern dass durch die Kombination sehr komplexe Systeme entstehen, die sich von den Effekten des einzelnen Sinteradditives stark unterscheiden können.

Korund, der mit Silicium (500 ppm) und Magnesium (1000 ppm) dotiert ist, zeigt bei einer Sintertemperatur von 1650 °C längliche anomale Körner, analog dem mit Silicium dotierte Korund [54]. Die anomalen Körner können abhängig von der Sintertemperatur 50 - 400 nm groß werden [48]. Ob anomales Kornwachstum auftritt, ist abhängig vom Verhältnis Si/Mg. Ist dieses Verhältnis kleiner eins, tritt kein anomales Kornwachstum auf, ist es größer eins, dann gibt es anomales Kornwachstum. Ist das Si/Mg-Verhältnis genau eins, so kann zwar anomales Kornwachstum auftreten, es sind aber nur wenige anomal große Körner (Riesenkörner) zu beobachten [55].

Beim Zusatz von nur Magnesium oder nur Silicium kommt es zur Anreicherung oder Abscheidung der Sinteradditive an den Korngrenzen. In der Kombination der beiden Sinteradditive ist die Tendenz zur Anreicherung und Abscheidung geringer [54], da durch die Kombination die Löslichkeit der Fremdkationen verbessert wird. In der Kornmitte der Korund-Körner kann daher die 17-fache Konzentration von Magnesium gefunden werden. Auch Silicium kann im Kornzentrum gefunden werden, wobei MgO bewirkt, dass sich Silicium besser im Aluminiumgitter löst [54]. MgO bewirkt, dass die Bildung eines Films des glasbildenden SiO_2 verhindert und dadurch die Löslichkeit von SiO_2 im Korund verbessert wird. Es bilden sich Magnesium-Silicium-Defektkomplexe, deren Löslichkeit im Gitter hauptsächlich durch die damit verbundene Gitterverzerrung begrenzt wird. Die Defektkomplexe bestehen aus der gleichen Anzahl (n) an Si^{4+} - und Mg^{2+} -Kationen, die Gitterplätze von $2n \text{ Al}^{3+}$ einnehmen. Durch die Kombination der vierfach und zweifach positiven Ladung ist der Komplex im Gitter „neutral“, da im Mittelwert jedes Kations die Ladung drei hat. Die „neutralen“ Komplexe haben ein anderes chemisches Potential als die einzelnen Fremdkationen und führen dadurch weniger zur Abscheidung als diese [54, 55]. Beide Sinteradditive lösen sich besser im Korund.

Die Korrosionsbeständigkeit des Korundes wird durch Silicium verschlechtert, aber durch Magnesium verbessert. In der Kombination wird die Korrosion mit steigendem Siliciumgehalt größer, aber Magnesium kann dem entgegenwirken, da bei gleicher Menge an Silicium die Korrosion geringer ist als ohne Magnesium [54].

Allerdings nimmt die über BET ermittelte spezifische Oberfläche des Korundes sowohl mit steigendem Silicium-Gehalt (19 - 63 ppm) als auch Magnesium-Gehalt (500 - 1650 ppm) zu [48]. Bei diesen Untersuchungen wurde nicht geklärt, ob dieser Effekt ein synergetischer ist oder nur von einem der beiden Sinteradditiven verursacht wird. Es ist naheliegend, dass Silicium die geringere Dichte hervorruft. Da die höhere Löslichkeit von Silicium im Korund durch die Bildung von Defektkomplexen mit Magnesium einhergeht, ist keine differenzierte Untersuchung möglich.

6.2. Korund-Keramikfasern mit unterschiedlicher Menge an Silicium und Magnesium als Sinteradditive

Bei den Untersuchungen von Korund-Keramikfasern, mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive, wurden vier verschiedene Korund-Keramikfaser-Typen untersucht. In Tabelle 6.1 sind die Mengen an Silicium und Magnesium der einzelnen Korund-Typen angegeben.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Zusammensetzung der Korund-Typen

Korund-Typ	Magnesium	Silicium
Hochreiner Korund	-	< 20 ppm
Si-armer Korund	-	94 ppm
Korund mit MgO	0,5 % MgO	94 ppm
Korund mit SiO ₂ und MgO*	0,5 % MgO	0,7 % SiO ₂

* Diese Korund-Zusammensetzung wurde bisher im Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf für die Herstellung von Korund-Keramikfasern gewählt.

Die Grünfasern wurden alle wie in Kapitel 4 beschrieben, hergestellt. Nach der Herstellung der Grünfasern wurden diese auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Auch der Einfluss der Sinteradditive auf die Vorgänge beim Brennprozess, die Mikrostruktur und die Eigenschaften der Korund-Keramikfaser wurden betrachtet. Hierzu wurden von jedem Korund-Typ zehn Keramikfasern hergestellt. Diese wurden charakterisiert. Die Unterschiede im thermischen Verhalten, der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften werden in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

6.2.1. Das thermische Verhalten der Grünfasern

Die Grünfasern wurden mittels DSC/TG charakterisiert. In Abb. 6.1 ist zu erkennen, dass sich die Grünfasern bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase gleich verhalten. Bei allen Fasern ist zunächst bei ca. 120°C ein endothermes Signal, das von dem die Faser verlassenden Wasser verursacht wird, zu beobachten. Bei 250°C überlagern sich zwei Signale: zum einen ein weiterer endothermer Wasser-Peak, der von fester gebundenem Kristallwasser oder der Entstehung von HCl herrührt und zum anderen das exotherme Signal, das durch die Verbrennung der Spinnpräparation erzeugt wird. Bei 400 - 600°C findet die Pyrolyse der organischen Bestandteile der Grünfaser statt. Erst ab ca. 800°C unterscheidet sich das thermische Verhalten der Grünfasern und es bedarf einer genaueren Betrachtung.

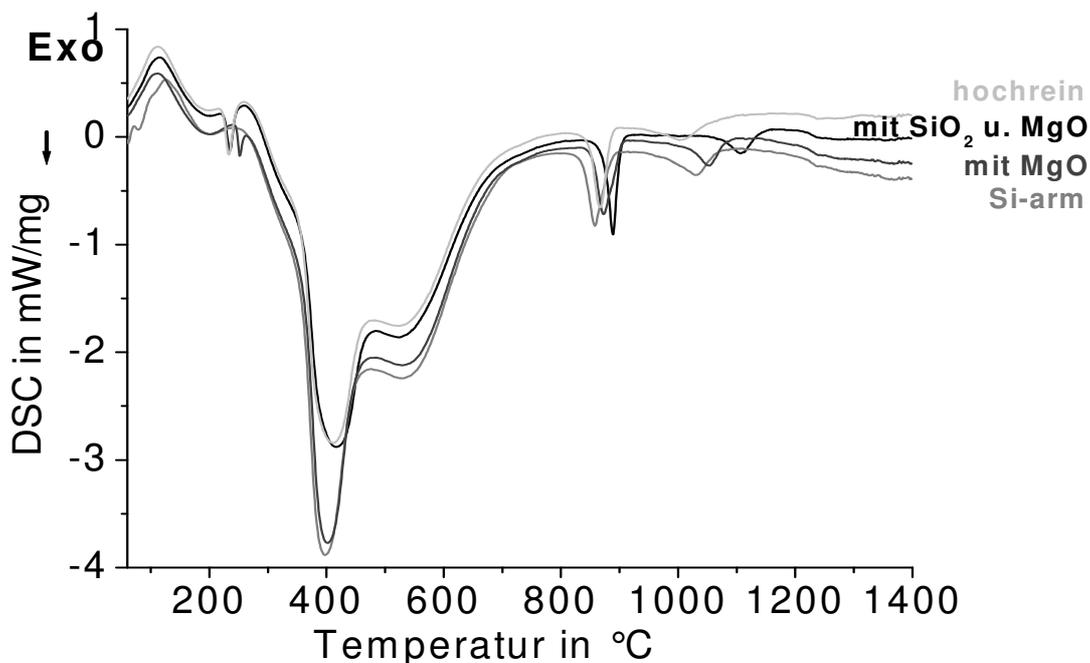


Abb. 6.1: Thermogramme der Grünfasern mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive.

In Abb. 6.2 ist der Ausschnitt des Thermogrammes von 800°C bis 1200°C zu sehen, da hier die entscheidenden Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Korund-Typen zu erkennen sind. Die scharfen Signale bei 850°C bis 900°C sind der Bildung einer metastabilen Al₂O₃-Phase zuzuordnen, die sich bei höheren Temperaturen in Korund umwandelt. In Tabelle 6.2 sind die Temperaturen der Signal-Maxima aufgelistet.

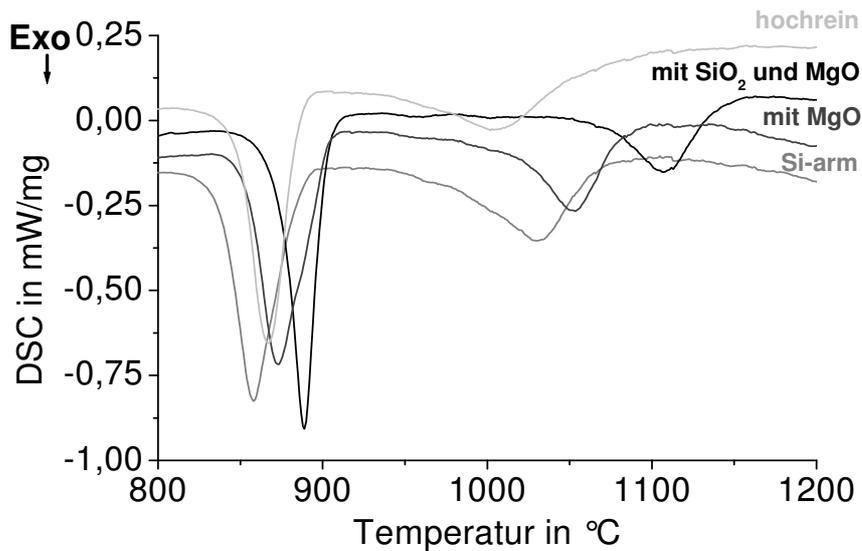


Abb. 6.2: Vergrößerung der Thermogramme der Grünfasern mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium im Bereich zwischen 800 °C und 1200 °C.

Tabelle 6.2: Maxima der Signale der Grünfasern im Thermogramm

Signal	metastabiles Al_2O_3	Korund
Hochreiner Korund	$870 \pm 5^\circ\text{C}$	$1000 \pm 5^\circ\text{C}$
Si-armer Korund	$860 \pm 5^\circ\text{C}$	$1030 \pm 5^\circ\text{C}$
Korund mit MgO	$870 \pm 5^\circ\text{C}$	$1050 \pm 5^\circ\text{C}$
Korund SiO_2 und MgO	$890 \pm 5^\circ\text{C}$	$1110 \pm 5^\circ\text{C}$

Die Si-arme Korund-Keramikfaser bildet als erstes die metastabile Al_2O_3 -Phase aus ($860 \pm 5^\circ\text{C}$; Abb. 6.2), dann folgen mit $870 \pm 5^\circ\text{C}$ die hochreine und die MgO-haltige Faser. Als letztes bildet sich die metastabile Al_2O_3 -Phase bei der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO. Interessanterweise ist nicht die gleiche Abfolge bei der Korund-Bildung zu beobachten. Je mehr Sinteradditive im Korund enthalten sind, desto später bildet sich der Korund aus. Die Verunreinigungen scheinen die metastabile Al_2O_3 -Phase zu stabilisieren [106]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die metastabile Phase (defekte Spinell-Struktur) weniger geordnet ist, als die hcp-Struktur (hexagonal dichteste Kugelpackung) der Sauerstoffatome in der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase [65]. Durch mehr Fremdatome werden die Defekte in der Struktur stabilisiert,

dadurch wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, um die metastabile Phase in die höher geordnete hcp-Struktur des Korundes zu überführen.

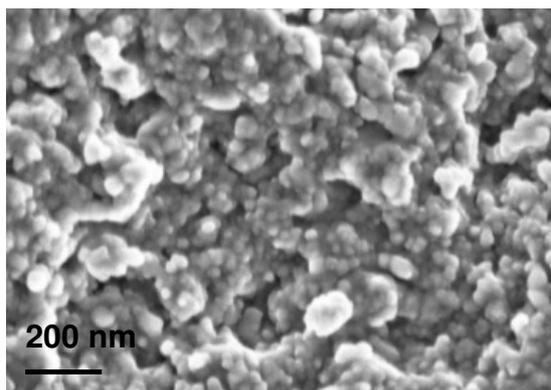
6.2.2. Einfluss auf die Aluminiumoxid-Bildung

Beim thermischen Verhalten der verschiedenen Korund-Typen (Kapitel 7.2.1.) ist zu erkennen, dass sich die metastabile Aluminiumoxid-Phase erst ab Temperaturen von über 850 °C ausbildet. Die Bildungstemperaturen sind abhängig von der Menge der Sinteradditive. Zur Untersuchung welchen Einfluss die Sinteradditive auf die Bildung des Aluminiumoxides haben, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Grünfasern jeweils 10 min bei 850 °C bzw. 900 °C belassen wurden.

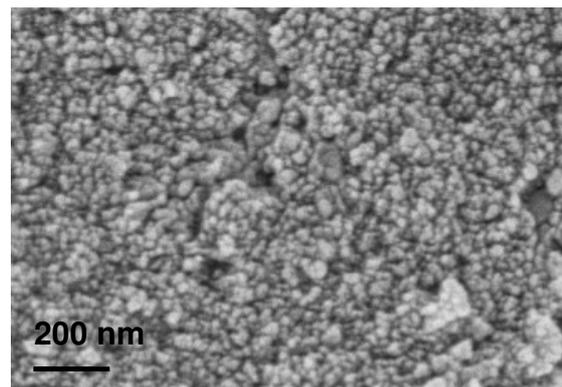
Auf den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchflächen der bei 850 °C behandelten Fasern sind Unterschiede zwischen den Korund-Typen zu erkennen (Abb. 6.3). Es ist zu beobachten, dass sich bei allen Korund-Typen nach 10 min bei 850 °C eine polykristalline Phase ausgebildet hat. Bei der hochreinen Faser ist bereits eine deutliche Kornstruktur erkennbar, wobei die Körner zwischen 50 - 150 nm groß sind. Die Korngrenzen sind verschwommen und die Körner sind schwer voneinander zu unterscheiden. Die Struktur ist vermutlich noch nicht sehr dicht gesintert. Bei der Si-armen Faser ist die Struktur sehr feinkörnig (< 50 nm). Die Körner können klar voneinander unterschieden werden. Die kleinen Körner sind nicht sehr dicht gepackt und dadurch erscheint die Struktur etwas weniger dicht, als bei der hochreinen Faser. Die Faser mit MgO hat etwas größere Körner als die Si-arme Faser und die Struktur wirkt sehr dicht. Die Körner sind durch den Sinterprozess schon etwas miteinander verwachsen, so dass Agglomerate der Körner beobachtet werden können, die bei höheren Temperaturen vermutlich zu großen Körnern zusammenwachsen können. Die Faser mit SiO₂ und MgO hat wie die Faser mit MgO eine sehr dichte Mikrostruktur und die Körner sind mit bis zu 50 nm noch relativ klein. Die Körner haben sich ebenfalls zu Agglomeraten zusammengelagert. Der Sinterprozess scheint schon etwas weiter fortgeschritten zu sein als bei der Faser mit MgO, da die Körner schon stärker miteinander verwachsen sind.

Es wurde kein Zusammenhang zwischen der Größe der Körner und der Bildungstemperatur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase der unterschiedlichen Korund-Typen festgestellt. Nach 10 min Haltezeit bei 850 °C konnte sich bei allen Korund-Typen die polykristalline Aluminiumoxid-Phase ausbilden, die sich bei höheren Temperaturen in Korund umwandelt und weiter verdichtet.

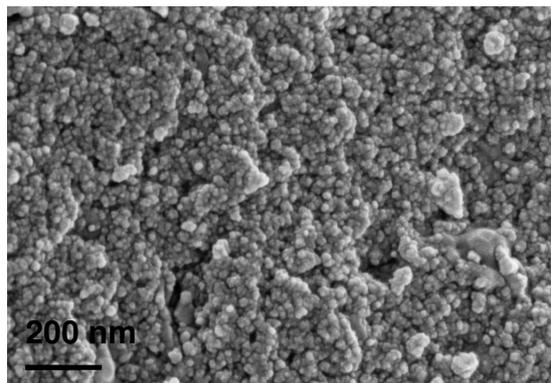
Dennoch ist der Einfluss der Sinteradditive zu erkennen. Die Mikrostruktur bei der Si-armen Faser ist feiner und weniger dicht, als bei der hochreinen Faser. Aus der Literatur ist bekannt, dass Silicium als Sinteradditiv zu einer weniger dichten Struktur führt, da es den Sinterprozess hemmt [91]. Die Hemmung der Korngrenzenmobilität führt dazu, dass die Körner bei 850°C noch deutlich kleiner sind als die der hochreinen Faser. Auch der Einfluss von Magnesium auf die Kornstruktur der polykristallinen metastabilen Aluminiumoxid-Phase ist zu erkennen. Die Mikrostruktur ist sehr dicht und die Körner sind bereits klar erkennbar, wohingegen die Kornstruktur beim hochreinen Korund schwach ausgeprägt ist. Die feineren Körner lagern sich bereits zu größeren Agglomeraten zusammen, aus denen im weiteren Brennprozess größere Körner entstehen können. Wie in der Literatur beschrieben, beschleunigt Magnesium den Sinterprozess und die Dichte der Faser wird dadurch erhöht [9, 97].



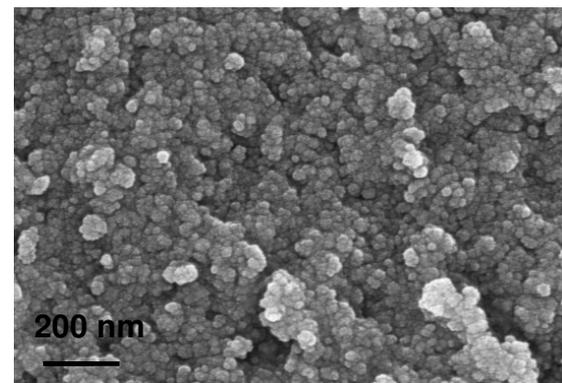
hochrein



Si-arm



mit MgO



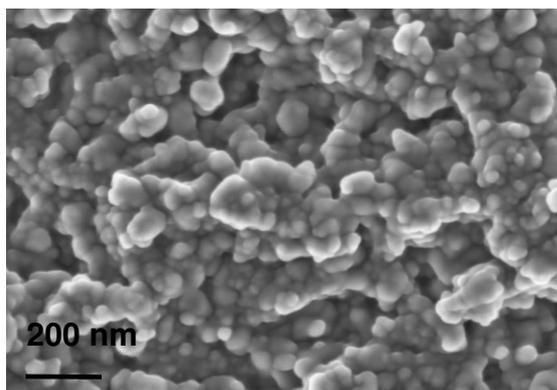
mit SiO₂ und MgO

Abb. 6.3: Mikrostruktur der 10 min bei 850°C behandelten Fasern.

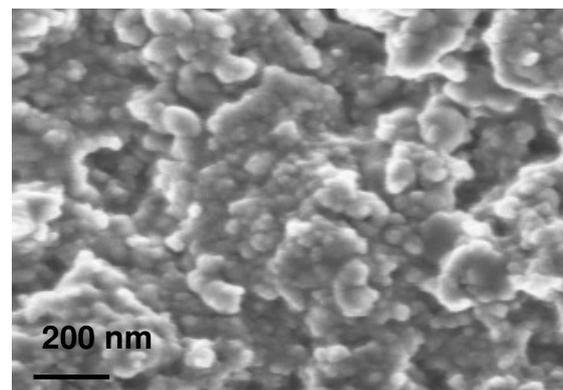
In der Kombination von Silicium und Magnesium als Sinteradditive bei der Faser mit SiO₂ und MgO, sind die Körner von der Größe ungefähr gleich groß wie bei der

hochreinen Faser. Die Sinteradditive scheinen in der Kombination keinen Einfluss auf die Korngröße in diesem Stadium des Brennprozesses zu haben. Allerdings beeinflussen sie die Kornmorphologie. Während die Körner bei der hochreinen Faser noch wenig ausgeprägte Korngrenzen haben, sind die Körner bei der Faser mit SiO_2 und MgO bereits als globulare facettierte Körner erkennbar. Der positive Effekt, den das Magnesium auf die Verdichtung der Kornstruktur hat, ist auch hier zu beobachten, da die Faser mit SiO_2 und MgO bei 850°C bereits eine höhere Dichte hat, als die hochreine Faser. Dieser Effekt ist wünschenswert, da Korund-Keramikfasern eine möglichst hohe Dichte haben sollen, um gute mechanische Eigenschaften zu erreichen.

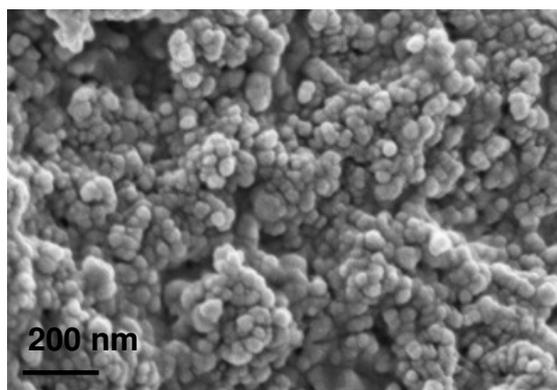
Die Versuchsreihe mit 900°C als Haltetemperatur ist in Abb. 6.4 zu sehen. Auch hier sind Unterschiede zwischen den verschiedenen Korund-Typen zu erkennen, allerdings sind die Unterschiede nicht mehr so markant wie bei 850°C .



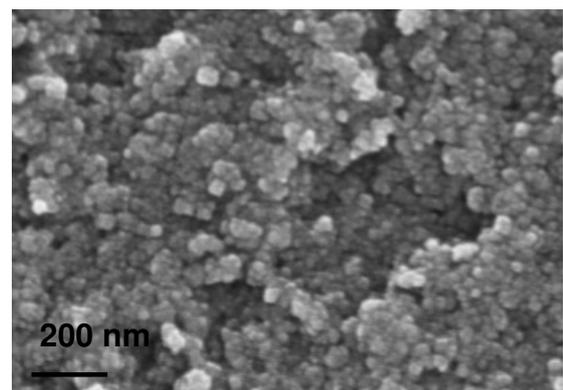
hochrein



Si-arm



mit MgO



mit SiO_2 und MgO

Abb. 6.4: Mikrostruktur der 10 min bei 900°C behandelten Fasern.

Die Struktur der hochreinen Faser wirkt dichter als die bei 850°C und die Körner sind größer. Bei der Si-armen Faser ist die Kornstruktur sehr deutlich ausgeprägt und in

der gleichen Größe wie die der hochreinen Faser. Die Struktur wirkt etwas weniger dicht. Die Mikrostruktur der Faser mit MgO erscheint bei 900 °C dichter als bei 850 °C. Die Körner der Faser mit SiO₂ und MgO sind im Vergleich zu den anderen Korund-Typen deutlich kleiner, ihre Struktur aber dichter.

Generell ist zu beobachten, dass die Dichte der Fasern, die bei 900 °C behandelt wurden, höher ist als die der bei 850 °C behandelten entsprechenden Faser-Typen.

Die Korngröße hat bei allen Korund-Typen zugenommen, allerdings haben die Körner unterschiedlich stark an Größe zugenommen. Während beim hochreinen Korund und dem Korund mit SiO₂ und MgO die Körner bei 900 °C nur geringfügig größer sind als bei 850 °C, haben die Si-arme und die Korund-Keramikfaser mit MgO eine deutlich gröbere Kornstruktur bei 900 °C. Bei diesen beiden Faser-Typen nehmen die Korngrößen mit zunehmender Temperatur im Sinterprozess schneller zu, als bei der hochreinen und der Faser mit SiO₂ und MgO.

Eine mögliche Erklärung ist, dass beim Sintern durch die Defekte, die die Fremdatome erzeugen, die Oberflächenenergie bei sehr kleinen, nanoskaligen Körnern höher ist als beim hochreinen Korund. Dadurch ist weniger Aktivierungsenergie nötig, um Kornwachstum hervorzurufen bis eine gewisse Größe der Körner erreicht wird und die Korngrenzenmobilität durch die Fremdatome gehemmt wird. Bei der Faser mit SiO₂ und MgO können sich Magnesium-Silicium-Defektkomplexe ausbilden, die möglicherweise bereits bei kleinen Körnern zu einer niedrigeren Oberflächenenergie führen und dadurch das Kornwachstum während des Sinterns hemmen.

6.2.3. Einfluss auf die Massenabnahme

Untersuchungen, die an thermisch behandelten Grünfasern durchgeführt wurden, zeigen, dass die Sinteradditive Einfluss auf den Massenverlust der Faser während des Brennprozesses haben. Der Brennprozess wurde nach 850°C bzw. 900°C unterbrochen und der Massenverlust der thermisch vorbehandelten Grünfasern mittels Thermogravimetrie bis 1300°C untersucht.

In Abb. 6.5 ist zu erkennen, dass der Massenverlust bei Abbruch nach 850°C beim hochreinen Korund mit 3 % am geringsten ist. Si-arme Korund-Keramikfasern und die mit MgO haben mit 4,5 % einen etwas höheren Massenverlust. Die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO hat mit 8 % einen deutlich höheren.

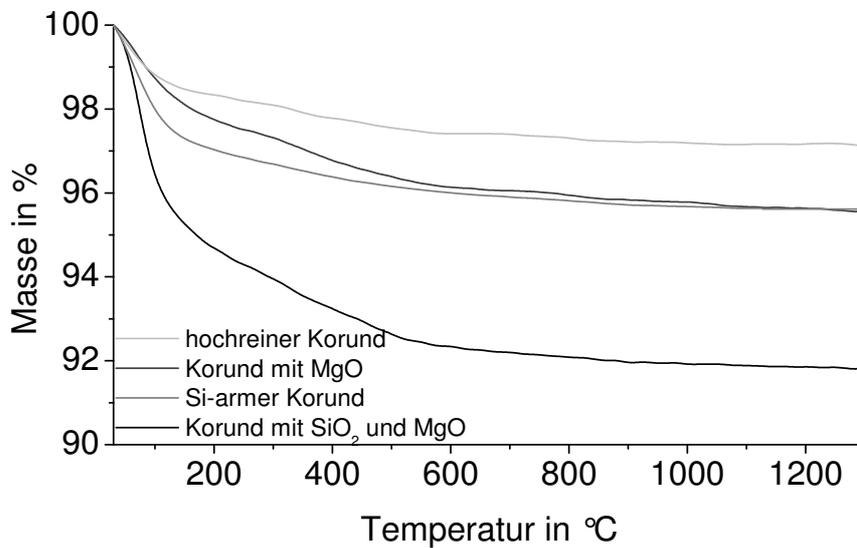


Abb. 6.5: Massenverlust der bei 850°C thermisch vorbehandelten Grünfasern.

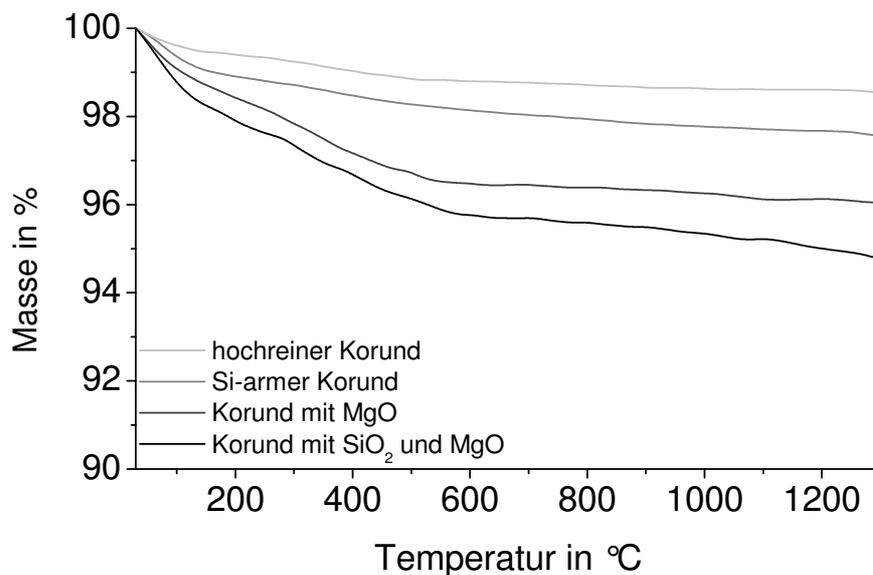


Abb. 6.6: Massenverlust der bei 900°C thermisch vorbehandelten Grünfasern.

Bei 900 °C haben alle Fasern weniger Massenabnahme als bei 850 °C (Abb. 6.6). Allerdings zeigt sich, dass bei der Korund-Keramikfaser mit MgO die höhere Temperatur von 900 °C keinen allzu großen Einfluss hat (4 % im Vergleich zu 4,5 % bei 850 °C). Bei der Si-armen Korund-Keramikfaser ist hingegen bereits eine deutlich geringere Massenabnahme (2,5 %) bei 900 °C zu beobachten. Auch bei der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO ist der Massenverlust mit 5 % deutlich niedriger als bei 850 °C.

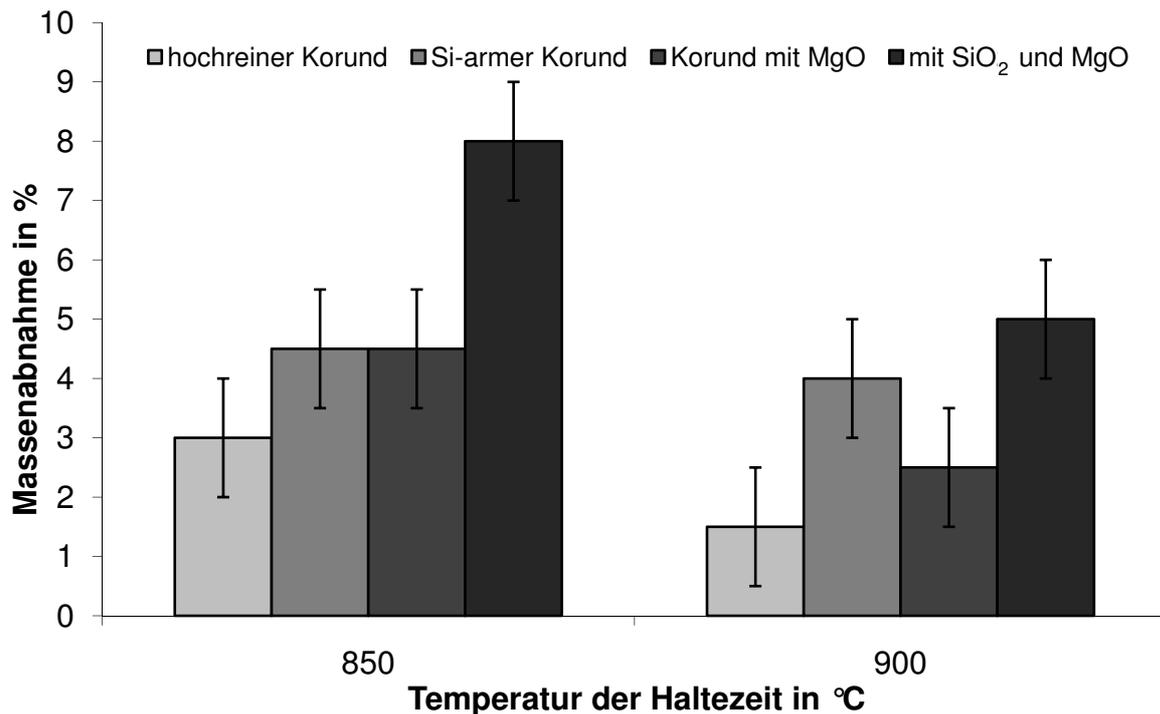


Abb. 6.7: Vergleich der Massenabnahmen der bei 850 °C und 900 °C thermisch behandelten Grünfasern.

Werden die Massenabnahmen der Korunde bei den unterschiedlichen Temperaturen verglichen (Abb. 6.7), so ist zu erkennen, dass nicht nur die Sinteradditive die Massenabnahme beeinflussen, sondern auch die Temperatur. Beim hochreinen Korund halbiert sich die Massenabnahme bei 900 °C. Auch beim Si-armen Korund und dem Korund mit SiO₂ und MgO sind die Massenabnahmen deutlich niedriger. Beim Korund mit MgO hingegen ist die Massenabnahme bei 900 °C fast unverändert. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass Magnesium die Diffusionsprozesse bis 900 °C, die zum Massenverlust führen, so stark hemmt, wodurch der Massenverlust erst bei nochmaligem Erhitzen stattfinden kann.

Der Massenverlust bei allen thermisch behandelten Grünfasern findet hauptsächlich bis 200 °C statt. Eine etwas geringere Massenabnahme ist dann zwischen 200 °C und

600°C erkennbar. Bei höheren Temperaturen als 600°C findet im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 1\%$) kein Massenverlust mehr statt.

Der Massenverlust bis 200°C wird durch an der Faser adsorbiertes Wasser erzeugt. Im DSC ist das entsprechende Signal zu sehen (Abb. 6.8). Zwischen den verschiedenen thermisch vorbehandelten Grünfasern gibt es deutliche Unterschiede in der Wasseradsorption. An der hydrophilen Oberfläche der Faser und in den offenen Poren können Wassermoleküle adsorbiert werden. Abhängig vom Faser-Typ ist diese unterschiedlich stark ausgeprägt. Die thermisch behandelte Grünfaser der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO adsorbiert am meisten Wasser, die der hochreinen Korund-Keramikfaser und der mit MgO am wenigsten.

Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Sinteradditive die Oberflächenenergie der Körner verändern [23]. Bei der hochreinen Faser und der Faser mit MgO sind die Oberflächen ähnlich hydrophob. Dadurch wird weniger Wasser adsorbiert als bei den anderen beiden Fasern. Silicium scheint die Faser-Oberfläche etwas hydrophiler zu machen. Je mehr Silicium in der Faser enthalten ist, umso hydrophiler ist die Faseroberfläche. Magnesium scheint die Hydrophilierung der Oberfläche durch das Silicium zu kompensieren, wenn nur wenig Silicium (94 ppm) und viel Magnesium (0,5 % MgO) enthalten ist. Bei größeren Mengen an Silicium (0,7 % SiO_2) überwiegt der Hydrophilierungseffekt. Dadurch kann die Feuchtigkeit aus der Luft besser adsorbiert werden.

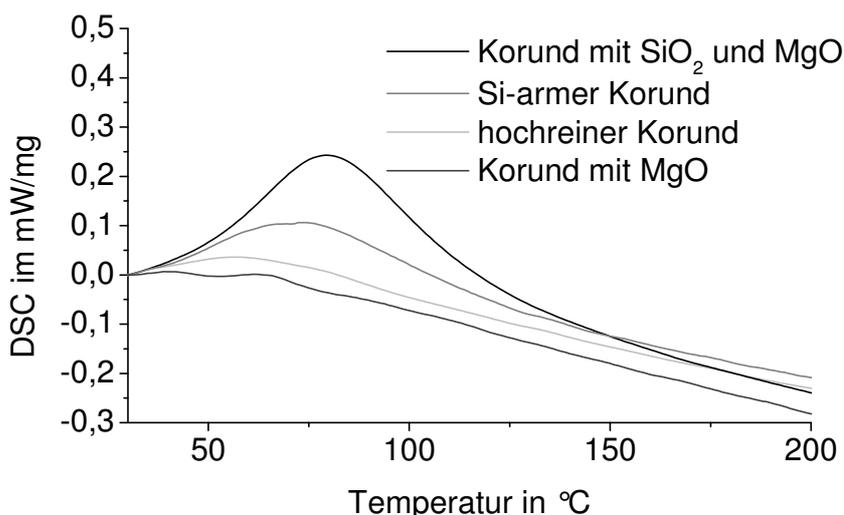


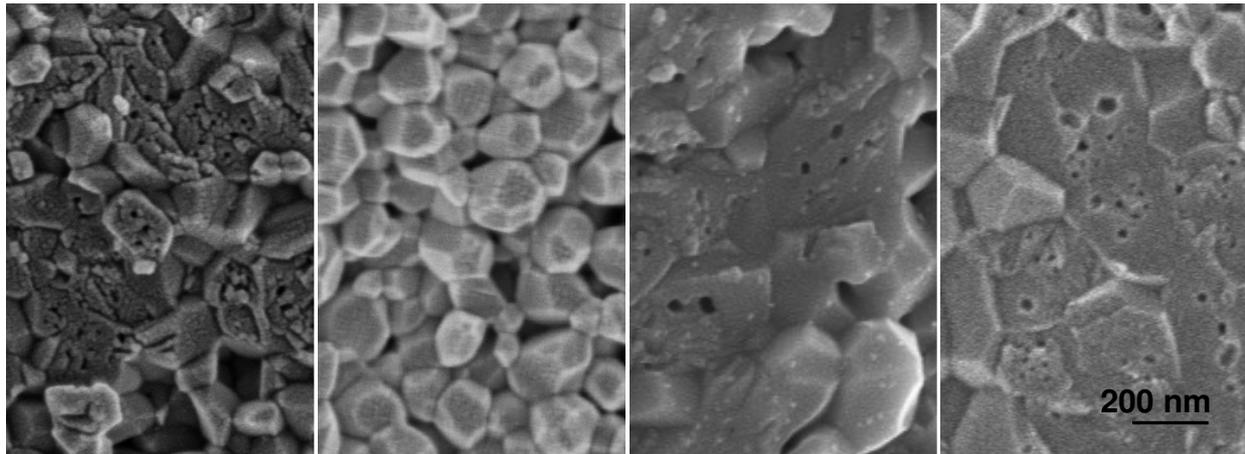
Abb. 6.8: Wassersignal der Thermogramme der verschiedenen Korund-Typen.

Der Massenverlust zwischen 200°C und 600°C kann durch in den Poren eingeschlossene Pyrolyseprodukte erzeugt werden. Es ist möglich, dass Pyrolyseprodukte beim thermischen Vorbehandeln in Poren eingeschlossen werden, die bei nochmaligem Erhitzen die Faser durch Diffusionsprozesse (z.B. Porenmigration durch Diffusion) verlassen können. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich diese Pyrolyseprodukte zu identifizieren, da die freiwerdenden Mengen an Pyrolyseprodukten beim Erhitzen im DSC/TG sehr gering sind.

Es ist zu erkennen, dass die Temperatur, bei der die Fasern thermisch behandelt wurden, einen Einfluss auf die Massenabnahme im weiteren Verlauf des Brennprozesses hat. Auch die Sinteradditive haben Einfluss auf den Massenverlust. So zeigt sich, dass der hochreine Korund, der am wenigsten Verunreinigungen enthält, den geringsten Massenverlust aufweist. Bei 900°C ist erkennbar, je weniger Sinteradditive in der Faser enthalten sind, desto geringer ist der Massenverlust im weiteren Verlauf des Brennprozesses. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Sinteradditive die Diffusionsprozesse im Korund hemmen, und dadurch flüchtige Verbindungen, die noch in der Faser sind, höhere Temperaturen benötigen, um an die Faseroberfläche diffundieren zu können. Aus der Literatur ist bekannt, dass sowohl Silicium als auch Magnesium als Sinteradditiv im Korund die Korngrenzenmobilität herabsetzt [91, 9]. Dadurch hemmen sie Pyrolyseprodukte, die bei hochreinem Korund die Faser bei 850°C bzw. 900°C verlassen und ein nochmaliges Erhitzen wird erforderlich. Magnesium scheint eine stärkere Hemmung zu bewirken als Silicium, da der Massenverlust bei Fasern, die Magnesium enthalten, (mit MgO und mit SiO₂ und MgO) erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

6.2.4. Einfluss auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser

Die Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Auf den Aufnahmen sind starke Unterschiede in den Gefügen der verschiedenen Korund-Keramikfaser-Typen erkennbar. Die Kornmorphologie unterscheidet sich teilweise stark, ebenso die Dichte der Fasern und die damit einhergehende Porosität (Abb. 6.9).



mit SiO₂ und MgO

hochrein

Si-arm

mit MgO

Abb. 6.9: Bei 1350°C gesinterte Korund-Keramikfasern. (Der rechts angegebene Maßstab gilt für alle abgebildeten Mikrostrukturen.)

Während die Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO eine sehr dichte Struktur mit nur wenigen intragranularen Poren ausbildet, haben die anderen Korund-Keramikfasern ein weniger dichtes Gefüge. Die hochreine Korund-Keramikfaser erscheint am wenigsten dicht. Sie hat sehr viele intergranulare Poren und zwei oder drei benachbarte Körner schließen oft eine kleine Pore ein, es sind keine intragranularen Poren erkennbar. Die Struktur der Si-armen Korund-Keramikfaser wirkt etwas dichter als die der hochreinen Korund-Keramikfaser. Es liegen ebenfalls intergranulare Poren vor, diese erscheinen weniger zu sein als bei den hochreinen Korund-Keramikfasern. Zusätzlich zu den intergranularen Poren sind bei den Si-armen Korund-Keramikfasern auch intragranulare Poren in einigen Körnern zu erkennen. Noch dichter erscheint die Struktur der Korund-Keramikfasern mit MgO. Die intergranularen Poren sind nur noch vereinzelt erkennbar. In den Körnern sind aber viele sehr kleine intragranulare Poren erkennbar.

Die Dichte der Fasern kann nicht exakt bestimmt werden, da in den Fasern viele geschlossene Poren vorliegen und es keine Methode gibt, um die Dichte von Keramikfasern exakt zu bestimmen. Durch graphische Auswertung von FIB-Schnitten (Focoused ion beam) der Fasern kann die Dichte näherungsweise bestimmt werden. Abb. 6.10 zeigt einen dieser FIB-Schnitte, anhand dessen die Porosität bestimmt wurde.

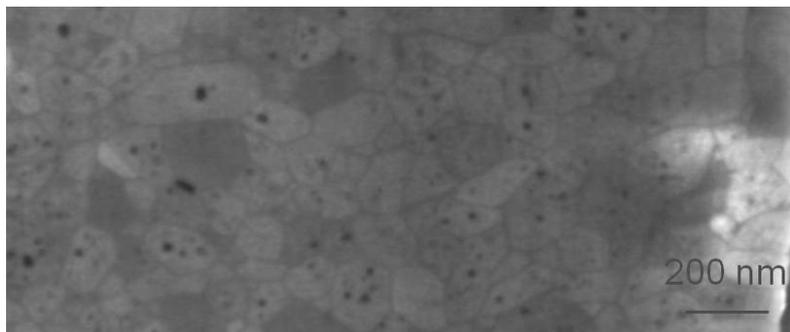


Abb. 6.10: FIB-Schnitt der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO.

Tabelle 6.3: Übersicht über die Dichte und Porosität der verschiedenen Korund-Typen.

Korund-Keramikfaser-Typ	Porosität in %	Berechnete Dichte in g·cm ⁻³
Hochrein	7	3,71
Si-arm	9	3,63
mit MgO	3	3,87
mit SiO ₂ und MgO	5	3,79
		Dichte von Korund: 3,99 [65]

In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der graphisch bestimmten Porosität und der daraus berechneten Dichte aufgeführt. Im Gegensatz zum optischen Eindruck ergibt die Bestimmung der Porosität, dass die Dichte der Si-armen Korund-Keramikfaser geringer ist als die des hochreinen Korundes. Dieses Ergebnis entspricht den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen [91]. Dies kommt dadurch zustande, dass die Körner dichter gepackt sind, als beim hochreinen Korund und die Struktur dichter wirkt. Die intragranularen Poren, die beim hochreinen Korund nicht vorhanden sind, bewirken eine Abnahme der Dichte.

Wie erwartet hat die Korund-Keramikfaser mit MgO die höchste Dichte und die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO liegt mit ihrer Dichte zwischen der hochreinen Korund-Keramikfaser und der Korund-Keramikfaser mit MgO. Die

geringere Dichte der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO ergibt sich durch eine höhere Anzahl von intragranularen Poren.

Die intragranularen Poren entstehen vermutlich zum Teil durch das Zusammenwachsen gleich oder ähnlich orientierter kleinerer Körner, wenn die Korngrenzenmigration schneller ist als die Porenmigration. Durch hohe Oberflächenenergien der Porenwände, werden die Poren stabilisiert und die eingeschlossenen Gase können nicht mehr herausdiffundieren. (Kapitel 5.1.3). Durch höhere Temperaturen können diese Poren meist nicht mehr destabilisiert werden und verbleiben in der Faser. Interessant ist die Tatsache, dass im hochreinen Korund keine intragranularen Poren vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Porenmigration schneller ist als die Korngrenzenmigration und dadurch keine Poren in den Körnern eingeschlossen werden können.

Intergranulare Poren können durch höhere Sintertemperaturen oder längere Haltezeiten verringert werden. Da mit den höheren Sintertemperaturen oder längere Haltezeiten meist ein Kornwachstum einhergeht, ist eine dichtere Mikrostruktur nicht immer unbedingt für bessere mechanische Eigenschaften verantwortlich, sondern es muss ein Optimum an Faserdichte und Korngröße für optimale Fasereigenschaften gefunden werden.

Bei Betrachtung der Korngrößen der verschiedenen Korund-Keramikfasern kann wie bei der Faserdichte ein großer Unterschied festgestellt werden. Bei der Versuchsreihe 1 wurden die Fasern bei 850°C thermisch vorbehandelt und anschließend auf die entsprechenden Sintertemperaturen gebracht (Abb. 6.11). Wie bei den Untersuchungen der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO nimmt bei allen Korund-Keramikfaser-Typen die mittlere Korngröße mit steigender Sintertemperatur zu (vgl. Kapitel 5.4.3.1).

Die Korngrößen der Korund-Keramikfasern mit SiO_2 und MgO sind am kleinsten und nehmen mit zunehmender Sintertemperatur am wenigsten zu. Für die Korngröße bei gleichen Versuchsbedingungen (Versuchsreihe 1) kann folgende Reihe aufgestellt werden:

SiO_2 und MgO < hochrein < MgO < Si-arm

Die stärkste Kornvergrößerung tritt bei der hochreinen Korund-Keramikfaser auf. Bei der Sintertemperatur von 1350°C liegt die Korngröße bei 210 nm, im Bereich der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO , bei 1450°C dagegen mit 440 nm sind die Körner fast so groß wie die Korund-Keramikfaser mit MgO (500 nm).

In der hochreinen Korund-Keramikfaser werden die Korngrenzen nicht durch Magnesium oder Silicium gepinnt, dadurch nimmt die Korngröße bei höheren Sintertemperaturen bei hochreinem Korund stärker zu.

Bei Versuchsreihe 2 (Abb. 6.12) wurden die Fasern bei 900°C thermisch vorbehandelt. Auch bei dieser Reihe nehmen die Korngrößen mit zunehmender Sintertemperatur zu. Im Gegensatz zur Versuchsreihe 1 tritt ab 1400°C weniger bzw. keine stärkere Strukturvergrößerung bei gleicher Temperaturdifferenz auf.

Im Vergleich zur Versuchsreihe 1 wachsen die Körner weniger und die Reihenfolge der Korngrößen verändert sich wie folgt:

SiO_2 und MgO < hochrein < Si-arm < MgO

Die Körner der Si-armen Korund-Keramikfaser und der mit MgO vertauschen in der Reihe ihre Plätze. Die thermische Vorbehandlung scheint auf die verschiedenen Korund-Keramikfasern unterschiedlich Einfluss zu haben. Während die Korngrößen bei gleichen Sintertemperaturen bei der hochreinen, der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO und der Korund-Keramikfaser mit MgO sich bei beiden Versuchsreihen nur minimal unterscheiden, weichen die Korngrößen der Si-armen Korund-Keramikfaser stark ab. Bei allen Sintertemperaturen sind die Körner bei Versuchsreihe 1 ca. 100 nm größer als bei Versuchsreihe 2. In Kapitel 7.2.2. sind die thermisch vorbehandelten Fasern abgebildet. Dort ist zu erkennen, dass die bei 900°C thermisch vorbehandelten Faser (Abb. 6.12) bereits deutlich kristalliner ist, als die bei 850°C (Abb. 6.11). Dieser Unterschied der thermisch vorbehandelten Fasern macht sich bei der Si-armen Korund-Keramikfaser in der Korngröße bemerkbar. Die bei 900°C behandelte Faser hat eine ähnliche Mikrostruktur wie die bei 900°C behandelte hochreine Faser, dies könnte erklären, warum die Si-arme Korund-Keramikfaser nach der thermischen Vorbehandlung von 900°C bis 1375°C eine ähnliche Korngröße aufweist wie die hochreine Korund-Keramikfaser. Erst ab 1400°C nähert sich die Korngröße der von der Korund-Keramikfaser mit MgO an. Möglicherweise kann durch die thermische Vorbehandlung bei 900°C das Kornwachstum der Si-armen Korund-Keramikfaser bis 1375°C gehemmt werden. Ab 1400°C wird genügend Energie zugeführt und es kann wie bei der bei 850°C thermisch vorbehandelten Si-armen Korund-Keramikfaser zu größeren Körnern kommen.

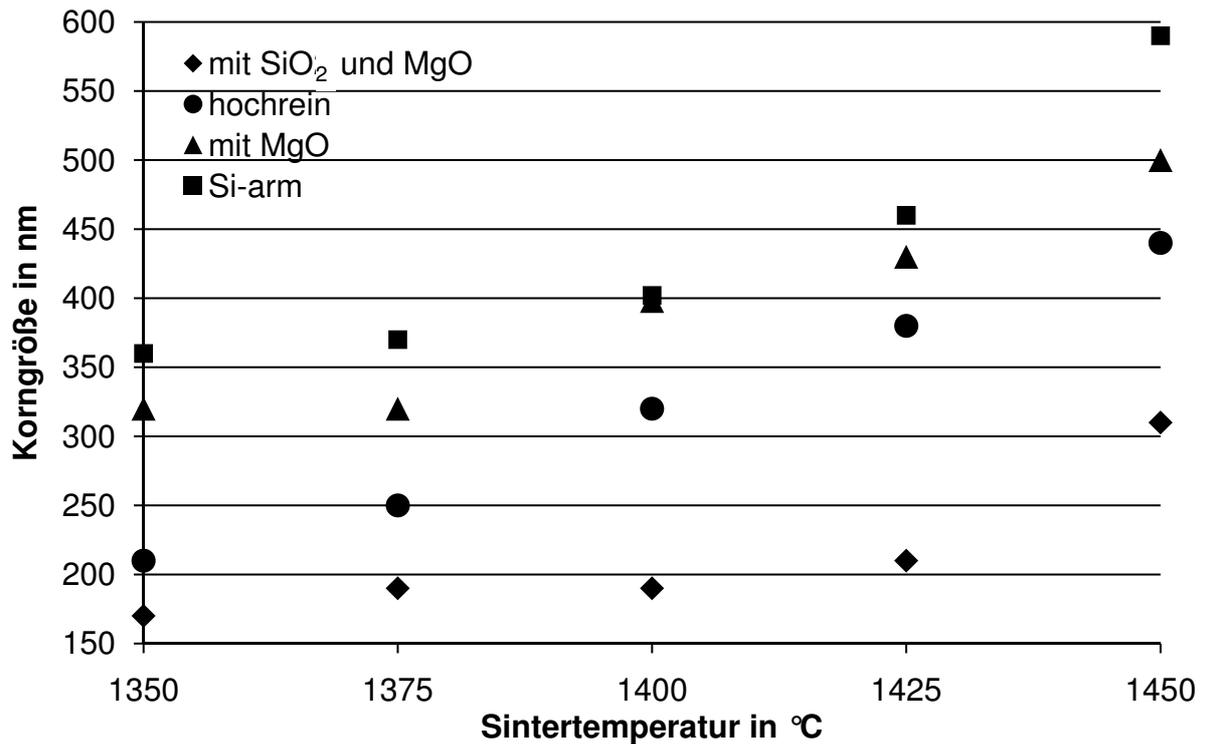


Abb. 6.11: Versuchssreihe 1 (bei 850 °C thermisch vorbehandelt).

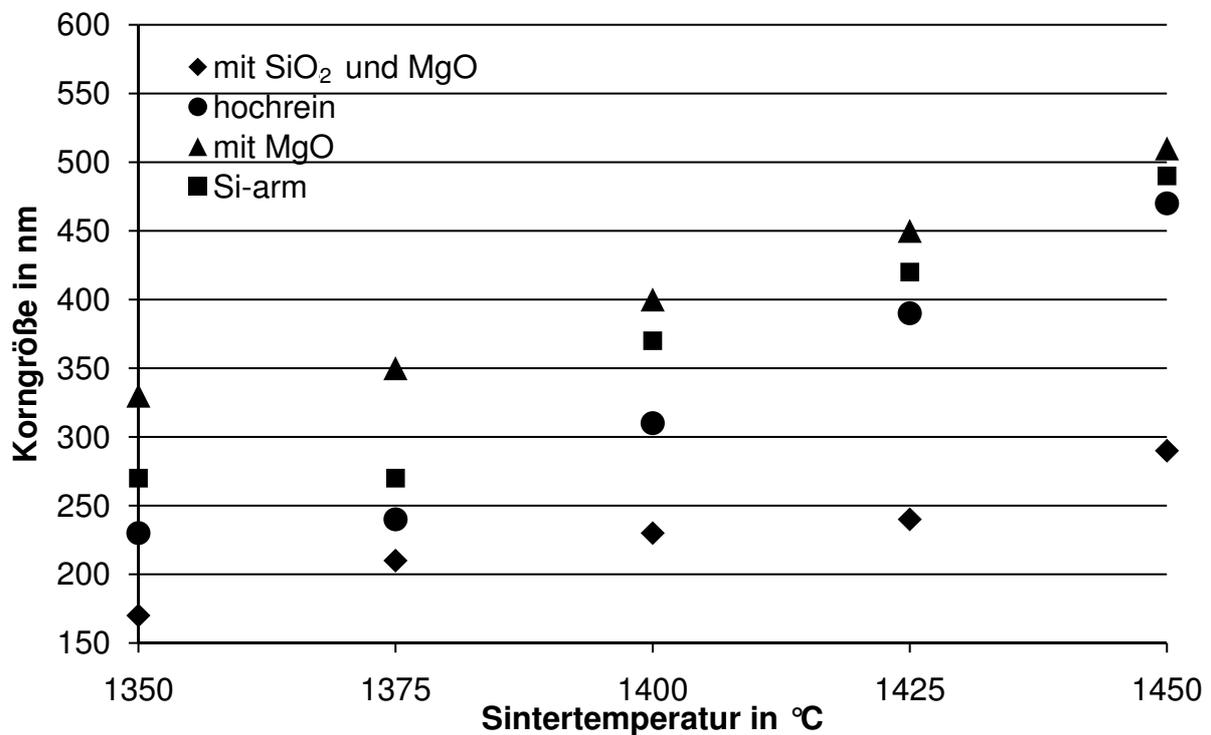


Abb. 6.12: Versuchssreihe 2 (bei 900 °C thermisch vorbehandelt).

In Abb. 6.9 ist der Unterschied der Kornmorphologie erkennbar. Die Körner der hochreinen Korund-Keramikkfaser sind globular und stark facettiert. Bei den Si-armen Korund-Keramikkfasern sind die Körner ebenfalls stark facettiert, die Kanten und

Seiten sind aber etwas weniger regelmäßig ausgeprägt als beim hochreinen Korund. Die Kornmorphologie der Korund-Keramikkfaser mit MgO ist ähnlich wie die der Si-armen, allerdings wirken die Kanten und Seiten noch etwas unregelmäßiger und weniger scharf. Die Korund-Keramikkfaser mit SiO₂ und MgO hat Körner, die am wenigsten symmetrisch sind. Die Körner haben viele unregelmäßige Grenzflächen und sind dadurch mehr ineinander verzahnt. Die Körner sind teilweise länglich.

Aus diesen Untersuchungen geht klar hervor, dass bereits geringe Mengen an Sinteradditiven einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikkfasern haben. Am deutlichsten ist dies in der Veränderung der Kornmorphologie erkennbar. Während die Korund-Keramikkfaser fast regelmäßige globulare Körner ausbildet, wird die Kornstruktur mit zunehmender Zugabe von Sinteradditiven unregelmäßiger. In der Kornstruktur spiegelt sich die zunehmende Defektstruktur des Korund-Gitters wieder. Bei der Zugabe von nur wenig Sinteradditiv (94 ppm Silicium) wird die Kornmorphologie nur wenig verändert. Auch 0,5 Gew.% MgO beeinflussen die Kornmorphologie noch nicht stark. Erst bei der Korund-Keramikkfaser mit 0,7 Gew.% SiO₂ und 0,5 Gew.% MgO und ist ein deutlicher Unterschied in der Kornmorphologie erkennbar. Dieser signifikante Unterschied in der Kornmorphologie kann durch die höhere Löslichkeit der Sinteradditive durch die Kombination von Silicium und Magnesium verursacht werden (vgl. Kap.6.1.3.). Die bei der Kombination entstehenden Defektkomplexe können die Struktur des perfekten Korund-Kristalls verzerren und insofern beeinflussen, dass die Körner nicht zu einer globularen Struktur wachsen, sondern unregelmäßiger und etwas länglicher. Die signifikanten Unterschiede in den Korngrößen, vor allem bei der Versuchsreihe 1, entsprechen nicht den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. Während in der Literatur bisher beobachtet wurde, dass der Zusatz sowohl von Silicium als auch von Magnesium im Vergleich zu hochreinen Korund-Keramikkfasern zu kleineren Korngrößen führen [91, 97], wurde bei diesen Untersuchungen beobachtet, dass beim Zugeben von 94 ppm Silicium als Sinteradditiv und bei 94 ppm Silicium in Kombination mit 0,5 Gew.% MgO die Korngrößen deutlich größer sind als ohne Silicium. Bei der Korund-Keramikkfaser mit 0,7 Gew.% SiO₂ und 0,5 Gew.% MgO sind die Korngrößen entsprechend der Ergebnisse der Beobachtungen in der Literatur kleiner als die bei der hochreinen Korund-Keramikkfaser [91, 97]. Die mögliche Ursache für diesen Unterschied in der Korngröße könnte sein, dass in der Literatur die Sinteradditive zu fein zermahlenem Aluminiumoxid-Pulver zugegeben werden.

Dadurch befinden sich die Fremdatome hauptsächlich an den Korngrenzen und bewirken bereits in kleinen Mengen eine Hemmung des Kornwachstums. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Korund-Keramikfaser findet eine molekulare Vermischung statt. Die Sinteradditive sind gleichmäßig in den Körnern verteilt und dadurch wird eine größere Menge an Sinteradditiv benötigt, um die Korngröße zu reduzieren. Kleine Mengen an Silicium und Magnesium bewirken eine höhere Mobilität der Korngrenze und bewirken bei gleichen Sintertemperaturen größere Körner als bei hochreinem Korund.

6.2.5. Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser

Sinteradditive beeinflussen die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser und damit ihre mechanischen Eigenschaften. Es wurden die Festigkeiten der Korund-Keramikfasern und die E-Moduln untersucht, da diese sehr wichtig für die Anwendung der Korund-Keramikfaser als Verstärkung in CMCs sind. In beiden durchgeführten Versuchsreihen mit unterschiedlichen Brennprozessen hat sich gezeigt, dass die Sinteradditive einen sehr starken Einfluss auf die Faserfestigkeit haben. In Abb. 6.13 wurden bei 850°C (Versuchsreihe 1) thermisch vorbehandelte Fasern bei unterschiedlichen Endtemperaturen gesintert. In Abb. 6.14 wurde eine analoge Versuchsreihe mit bei 900°C (Versuchsreihe 2) vorbehandelten Fasern durchgeführt. Bei allen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Festigkeiten der Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO bei gleicher Versuchsdurchführung am höchsten sind.

Die Festigkeiten des Korundes mit SiO₂ und MgO in der Versuchsreihe 1 haben bei 1375°C Sintertemperatur ein gut erkennbares Maximum (2100 MPa). Bei hohen Sintertemperaturen sind die Festigkeiten am schlechtesten.

Die Korund-Keramikfaser mit MgO hat mit 1400 MPa als maximale Festigkeit die nächsthöheren Festigkeiten. Auch bei diesem Korund-Typ nehmen die Festigkeiten mit zunehmender Sintertemperatur tendenziell ab. Bei den hochreinen Korundfasern ist keine solche Tendenz zu erkennen. Die mittleren Festigkeiten der Fasern schwanken zwischen 1200 MPa und 1300 MPa. Beim hochreinen Korund scheint die Endtemperatur bei dieser Versuchsreihe keinen großen Einfluss zu haben. Die niedrigsten Festigkeiten mit 1100-1200 MPa hat der Si-arme Korund bei der Versuchsreihe 1. Auch hier hat die Sintertemperatur keinen Einfluss auf die Faserfestigkeit.

Folgende Festigkeitsabfolge kann beobachtet werden:

Si-arm < hochrein < MgO << SiO₂ und MgO

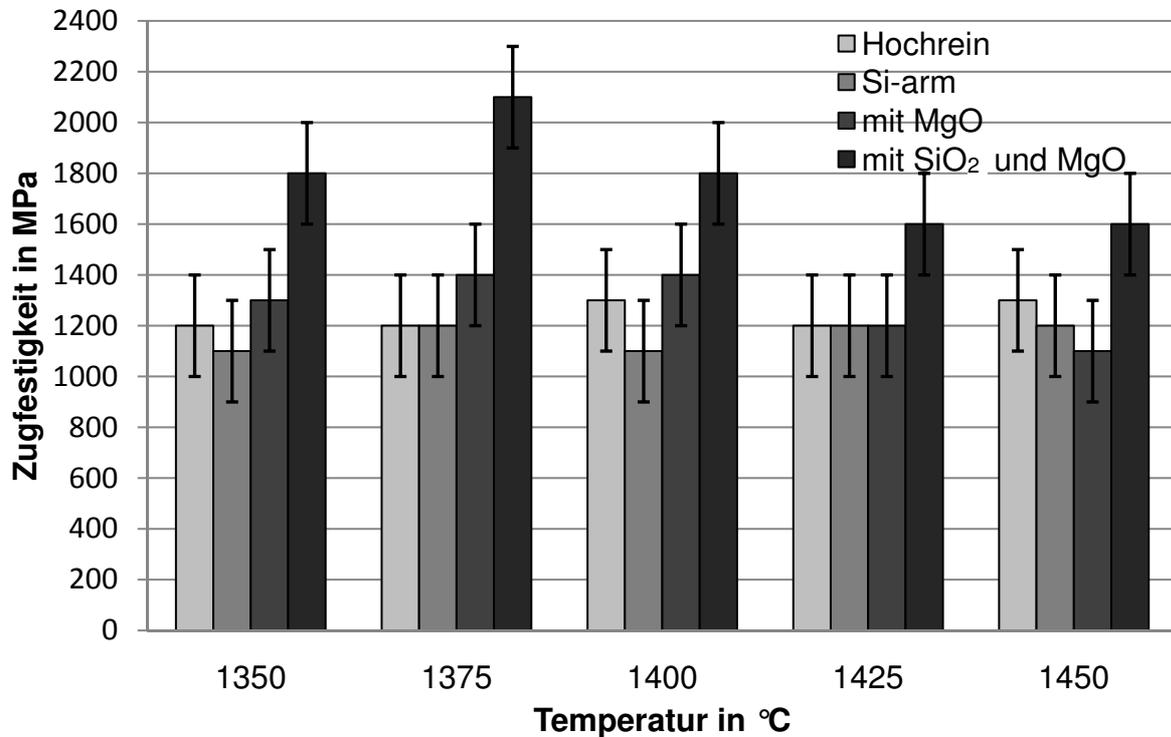


Abb. 6.13 Versuchsreihe 1: bei 850°C thermisch vorbehandelte Fasern wurden bei unterschiedlichen Sintertemperaturen gesintert.

Bei Versuchsreihe 2 (Abb. 6.14) hat die Korund-Keramikkfasern mit SiO₂ und MgO ebenfalls die höchsten Festigkeiten, allerdings nicht mehr mit einem so großen Unterschied in den Festigkeiten. Bei den Sintertemperaturen 1350°C und 1375°C gilt wie bei Versuchsreihe 1 die Abfolge:

Si-arm < hochrein < MgO < SiO₂ und MgO

Bei 1400°C als Sintertemperatur haben die Korund-Keramikkfasern mit SiO₂ und MgO und die Korund-Keramikkfaser mit MgO ein Maximum von 1900 MPa bzw. 1600 MPa. Die Festigkeiten der beiden anderen Korund-Keramikkfaser-Typen liegen bei allen Temperaturen zwischen 1000 MPa und 1300 MPa. Nur bei der Korund-Keramikkfaser mit MgO ist eine Abnahme der Festigkeit ab 1400°C zu erkennen. Bei der Si-armen Korund-Keramikkfaser nimmt die Festigkeit der Fasern mit zunehmender Sintertemperatur tendenziell zu.

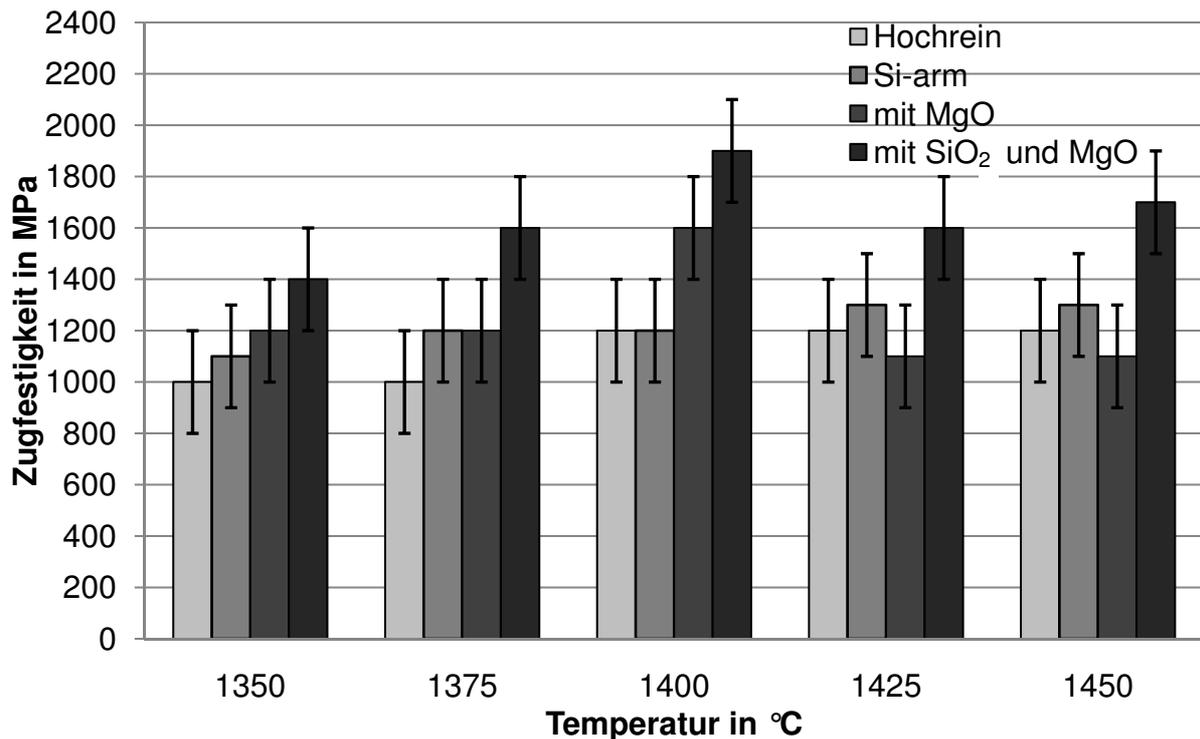


Abb. 6.14: Versuchsreihe 2: bei 900 °C thermisch vorbehandelte Fasern wurden bei unterschiedlichen Sintertemperaturen gesintert.

Die deutlichen Unterschiede in den Festigkeiten der Fasern können durch den Einfluss der Sinteradditive auf die Mikrostruktur entstehen. Es kann aber kein direkter Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Festigkeit hergestellt werden. Neben der Korngröße sind auch die Morphologie der Körner und die Porosität der Fasern wichtig. Denn durch diese beiden mikrostrukturellen Elemente werden die intergranularen Wechselwirkungen bestimmt. Bei der hochreinen Korund-Keramikfaser liegt eine relativ hohe Porosität vor, was zu weniger Korn-Korn-Kontakten führt und damit die Festigkeit der Faser herabsetzt. Dazu kommt, dass die Körner sehr regelmäßig sind und bei Belastung leicht voneinander abgelöst werden können.

Die Festigkeiten der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO liegen bei den meisten Versuchen ebenfalls im Bereich der hochreinen Korund-Keramikfasern. Die niedrigeren Festigkeitswerte im Vergleich zur Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO lassen sich nicht so wie beim hochreinen Korund erklären, da die Mikrostrukturen deutlich anders sind (s. Kapitel 7.2.4.). Ursache für die niedrigeren Werte kann die Korngröße sein, da die Festigkeit der Faser mit zunehmender Korngröße abnimmt [134, 154]. Allerdings ist die Korngröße nicht allein

ausschlaggebend für die Faserfestigkeit, wie in Kapitel 5 bei der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO gezeigt wurde, liegt auch bei allen anderen Korund-Typen keine direkte Proportionalität vor. Dennoch haben die Korngrößen Einfluss auf die Festigkeit. Bei großen stark facettierten Körnern können geringere Korn-Korn-Wechselwirkungen vorliegen, da die Körner durch fehlende Unebenheiten nicht miteinander verzahnt sind. Dadurch können sich die Korngrenzen leichter voneinander ablösen und es kann zum Faserbruch kommen. Ein weiterer Faktor für die geringeren Festigkeiten sind die intragranularen Poren, die dazu führen, dass der Bruch auch durch die Körner hindurch geht und nicht nur die Korngrenzen für die Festigkeit der Fasern verantwortlich sind. Die herausragend hohe Festigkeit bei 1400°C der Korund-Keramikfaser mit MgO in Versuchsreihe 2 kann dadurch zustande kommen, dass hier die Korngröße von 400 nm mit einer relativ geringen intra- und intergranularen Porosität dazu führt, dass es in der Kombination dieser drei Parameter zu einer hohen Festigkeit der Faser kommen kann.

Die höchste Festigkeit der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO kann zum einen durch die, im Vergleich zu den anderen Korund-Typen, relativ kleinen Körner von ca. 200 nm verursacht werden. Wäre dies die einzige Ursache, müssten die Festigkeit bei 1450°C in Versuchsreihe 1 ungefähr der von der hochreinen Korund-Keramikfaser bei 1400°C entsprechen, da bei beiden Versuchen die gleichen Korngrößen gemessen wurden. Daher hat vermutlich die Kornmorphologie einen deutlich größeren Einfluss auf die Faserfestigkeit als die Korngröße. Denn nur die Kornmorphologie unterscheidet sich bei der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO stark von den anderen Korund-Typen. Die Körner sind nicht so regelmäßig und die Mikrostruktur wird dadurch ebenfalls unregelmäßiger. Die unregelmäßigen Körner scheinen stärkere intergranulare Wechselwirkungen auszubilden, da durch die unregelmäßige Struktur größere Kontaktflächen zwischen den Körnern entstehen.

Der E-Modul der Fasern liegt in Versuchsreihe 1 bei allen Fasern zwischen 200 und 320 GPa . Die höchsten E-Moduln werden bei der Korund-Keramikfaser mit MgO erreicht. Die Werte liegen bei allen Sintertemperaturen zwischen $280 - 320\text{ MPa}$. So hohe E-Moduln werden bei den anderen Korund-Keramikfaser-Typen nur vereinzelt als Maxima bei der Si-armen Korund-Keramikfaser bei 1400°C und bei der Korund-Keramikfasern mit SiO_2 und MgO bei 1450°C erreicht. Tendenziell ist bei Versuchsreihe 1 bei der hochreinen Korund-Keramikfaser und der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO erkennbar, dass mit zunehmender Sintertemperatur

der E-Modul zunimmt, was durch eine Zunahme der intergranularen Wechselwirkungen bei zunehmender Sintertemperatur zu erklären ist. Bei der Si-armen und der Korund-Keramikkfaser mit MgO findet mit steigender Sintertemperatur zwar eine Verdichtung der Faser statt, die wird allerdings hauptsächlich dadurch erzeugt, dass die intragranularen Poren abnehmen, was die intergranularen Wechselwirkungen weniger beeinflusst.

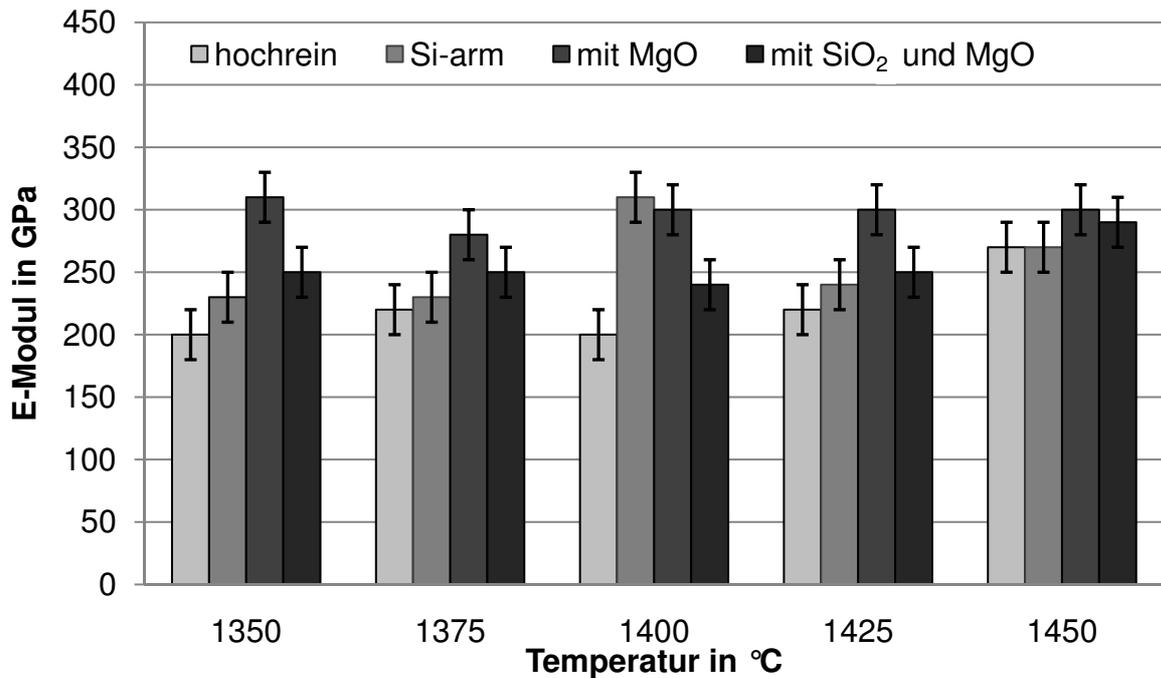


Abb. 6.15: E-Moduln der bei 850 °C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikkfasern.

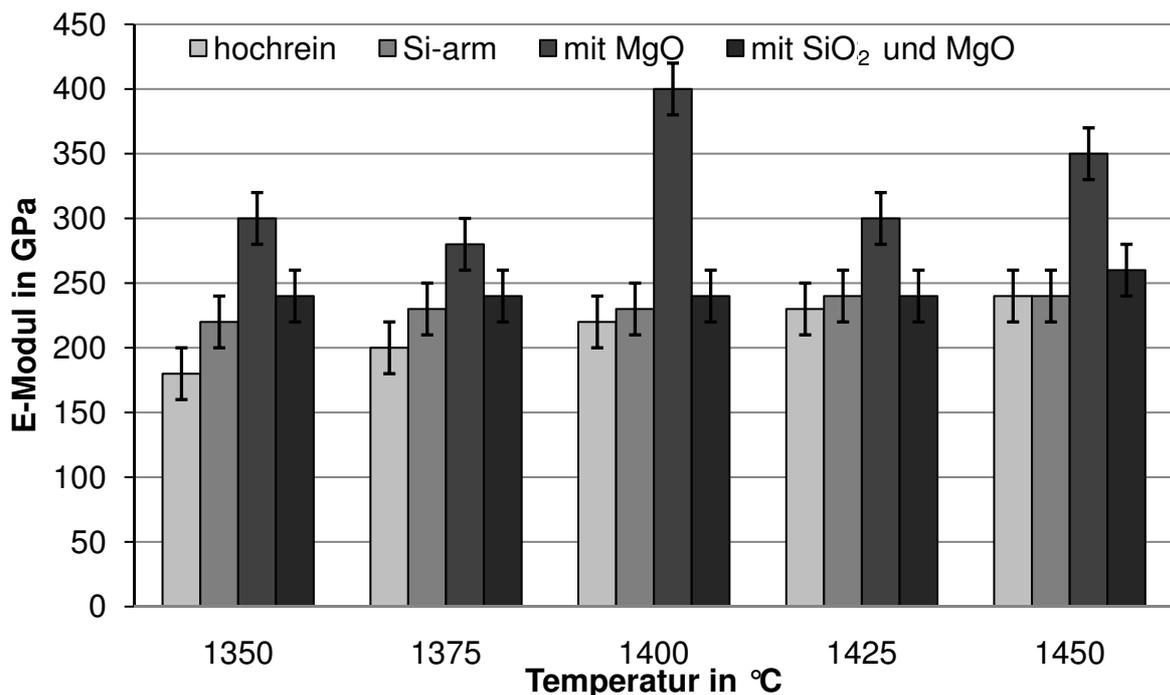


Abb. 6.16: E-Moduln der bei 900 °C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikkfasern.

Bei Versuchsreihe 1 (Abb. 6.15) lassen sich nur schwer Tendenzen der E-Moduln erkennen. In Versuchsreihe 2 (Abb. 6.16) hingegen sind deutlichere Unterschiede zwischen den Korund-Keramikfaser-Typen erkennbar. Bei allen Sintertemperaturen gilt:

Hochrein < Si-arm < SiO₂ und MgO << MgO

Die E-Moduln der Si-armen Korund-Keramikfaser und der Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO sind unabhängig von der Sintertemperatur bei ca. 230 bzw. 240 GPa. Beim hochreinen Korund nimmt der E-Modul mit steigender Sintertemperatur leicht zu (von 180 GPa auf 240 GPa). Nur bei der Korund-Keramikfaser mit MgO liegen stärkere Schwankungen vor. Dabei erreicht der E-Modul ein Maximum bei 1400°C mit 400 GPa.

Für den Einsatz der Korund-Keramikfasern in CMCs ist ein E-Modul mit mehr als 200 GPa wünschenswert. Bei Versuchsreihe 1 erfüllen alle untersuchten Fasern dieses Kriterium. Bei Versuchsreihe 2 liegt nur bei der hochreinen Korund-Keramikfaser bei 1350°C der E-Modul unterhalb des Wertes von 200 GPa. Aufgrund der Messanordnung werden die Werte der E-Moduln aber oft unterschätzt.

Zur Bestimmung der E-Moduln werden die Fasern als Einzelfilamente zwischen zwei Klemmen eingespannt. Aufgrund ihrer geringen Faserdurchmesser und glatten Oberfläche kann es zum Klemmenrutschen kommen, ohne dass dies im Kraft-Dehnungs-Diagramm erkennbar wird, da während des Versuchs ein gleichmäßiges Rutschen der Faser auftritt. Die gemessenen Moduln liegen daher vermutlich alle etwas niedriger als die tatsächlichen Werte.

Die untersuchten Korund-Keramikfasern erfüllen die Anforderung, dass der E-Modul > 200 GPa beträgt. Von diesem Gesichtspunkt eignen sich alle diese Fasern, in CMCs eingesetzt zu werden. Die untersuchten Korund-Keramikfasern erreichen nicht die hohen Festigkeitswerte mancher kommerziell erhältlichen Korund-Keramikfasern. Dies ist aber nicht unbedingt erforderlich, da Festigkeitswerte von > 1000 MPa bereits ausreichen können, um eine Festigkeit der CMCs von ca. 200 MPa zu erzeugen. Entscheidend für den Einsatz ist neben den mechanischen Eigenschaften auch das Hochtemperaturverhalten, wie das Kornwachstum und Kriechverhalten. Wenn diese Eigenschaften gut sind, eignen sich die hergestellten Korund-Keramikfasern für Hochtemperaturanwendungen.

7.Hochtemperaturverhalten

Korund-Keramikfasern werden in Werkstoffen für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt, deshalb ist es wichtig, das Hochtemperaturverhalten von Korund-Keramikfasern zu kennen. Die Hochtemperatüreigenschaften der Keramikfasern werden zum einen durch die Materialeigenschaften von Korund, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben sind, beeinflusst. Zum anderen ist die polykristalline Struktur der Korund-Keramikfasern ausschlaggebend für Hochtemperatüreigenschaften, wie Kornwachstum und Kriechverhalten. Die materialbedingten Eigenschaften, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient und thermische Leitfähigkeit, können durch die Optimierung der Korund-Keramikfasern im Brennprozess oder durch geringe Mengen an Sinteradditiven kaum beeinflusst werden. Auf das Kornwachstum und Kriechverhalten der Korund-Keramikfasern hingegen kann durch diese Optimierungen großen Einfluss genommen werden. Dies geschieht, indem die Mikrostruktur der Fasern verändert wird. Aufgrund der polykristallinen Mikrostruktur der Korund-Keramikfasern lassen sich temperaturbedingte Veränderungen der Fasern nicht ganz verhindern. Die Modifikation der Mikrostruktur kann aber zur Verlangsamung des Kornwachstums und Kriechverhaltens führen.

7.1. Kornwachstum bei hohen Temperaturen

In kommerziell erhältlichen Korund-Keramikfasern kann Kornvergrößerung bei hohen Temperaturen beobachtet werden. Dabei ist das Kornwachstum abhängig von Sinteradditiven und von der eventuellen Anwesenheit einer sekundären Phase. Bei zunehmender Auslagerungstemperatur nimmt die Kornwachstumsgeschwindigkeit zu, wobei es durch die Anwesenheit einer sekundären Phase verstärkt werden kann [131].

Untersuchungen zum Kornwachstum bei reinen Korund-Keramikfasern sind in der Literatur bekannt. Es wurden die FP-Faser (Fa. DuPont), die Almax-Faser (Fa. Mitsui Mining) und die Faser Nextel 610 (Fa. 3M) untersucht. [86, 153].

Bei der FP-Faser handelt es sich um eine dicht gesinterte Faser mit ca. 500 ± 250 nm großen Körnern, deren Faserdurchmesser ca. $18 \mu\text{m}$ beträgt. Diese Faser wurde (in den 1980er) nur im Labormaßstab hergestellt und war nie kommerziell erhältlich. Sie zeigt bei 1300°C (24h Auslagerungsdauer) kein Kornwachstum. Erst bei hohen Belastungen wachsen die Körner um 40 % [86, 87].

Die Almax-Faser ist eine poröse Faser mit ca. 10 μm Faserdurchmesser. Die Korngröße beträgt ca. $500 \pm 210 \text{ nm}$ [86]. Durch die hohe Zahl an Fehlstellen, tritt bei 1250°C starkes Kornwachstum auf. Die Körner werden bis zu 55 % größer. Es liegt aber weiterhin eine hohe Porosität vor, da intragranulare Poren sich in intergranulare umwandeln.

Bei der Faser Nextel 610 (Eigenschaften s. Kap. 3.2.3.) wurden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt. Mit einer Korngröße von 100 nm sind die Körner deutlich kleiner als die der anderen untersuchten Korund-Keramikfasern. Schmücker et al. haben festgestellt, dass bei der Faser Nextel 610 nach 1h bei 1300°C geringfügiges Kornwachstum auftritt. Bei höheren Temperaturen nimmt dieses dann stärker zu, so dass bei 1400°C (1h) die Körner eine Korngröße von 800 nm aufweisen [134].

Um diese Wachstumsvorgänge zu erklären, ist die Kenntnis der Kornwachstumskinetik von polykristallinen Werkstoffen, insbesondere von polykristallinem Korund, wichtig. Daher wird im nachfolgenden Kapitel die Kornwachstumskinetik von Korund ausführlich beschrieben.

7.1.1. Theorie zur Kornwachstumskinetik

Die Ursache für das Kornwachstum in polykristallinen Strukturen ist, dass die spannungsfreie Struktur keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Aufgrund der vielen vorhandenen Korngrenzen können zwischen den Körnern chemische Gradienten entstehen. Der Korund hat eine hohe Energie, da die vielen kleinen Körner eine große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen haben. Um die freie Enthalpie des Korundes zu reduzieren und chemische Gradienten auszugleichen, findet Kornwachstum statt [63, 97, 168]. Die Triebkraft dafür ist, dass beim Wachsen der Körner die Fläche der Phasengrenzen und damit die Oberfläche abnimmt und dadurch die Energie des Systems gesenkt wird.

Während des Kornwachstums entsteht durch die Abnahme der Fläche an Korngrenzen ein „freies Überschussvolumen“, da der Korund an den Korngrenzen eine geringere Dichte als im Korninneren hat. Dieses „freie Überschussvolumen“ wird durch die Entstehung von Leerstellen oder deren Agglomeration im Korninneren kompensiert. Die Kinetik des Kornwachstums ist abhängig von der freien Gibbs Energie der Korngrenzen und der entstehenden Leerstellen im Korninneren. Bei kleinen Körnern ist das Kornwachstum unabhängig von den Leerstellen und es liegt

ein begrenztes Wachstum vor. Wenn die Körner größer sind, steigt die Wachstumsrate bei zunehmender Korngröße [46]. Die Korngrenzen-Energie und damit die Korngrenzenmobilität ist stark abhängig von der Form der Grenze, der Reinheit des Materials, der Textur und anderen Oberflächeneigenschaften [46], dabei spielt die Materialabhängigkeit eine untergeordnete Rolle. Beim Kornwachstum wird zwischen normalem und anomalem Kornwachstum unterschieden. Normales Kornwachstum bewirkt eine gleichmäßige Größenzunahme aller Körner, wohingegen anomales Kornwachstum dazu führt, dass einige wenige Körner sehr viel schneller wachsen. Das anomale Kornwachstum geschieht zumeist isotrop, so dass längliche Riesenkörner in einer feinkörnigeren Matrix mit anisotropen Körnern entstehen. Bei normalem Kornwachstum gilt das allgemeine Wachstumsgesetz:

$$D_t^n - D_0^n = kt. \quad (\text{Gl. 7.1})$$

D_t = Korngröße nach der Auslagerungszeit t ; D_0 = Korngröße vor der Auslagerung;
 n = Wachstumsexponent; t = Auslagerungszeit; k = Wachstumskonstante

Ist das Kornwachstum ungehemmt, so beträgt der Wachstumsexponent $n = 2$. In der Realität liegt meist eine Hemmung des Kornwachstums vor und der Wachstumsexponent ist größer als zwei. Experimente haben gezeigt, dass der Wachstumsexponent zwischen zwei und zehn liegt [8, 63, 168]. Es ist möglich, dass sich der Mechanismus des Kornwachstums während der Auslagerung verändert und das beobachtete Wachstum nicht exakt mit dem allgemeinen Wachstumsgesetz beschrieben werden kann [8]. Das allgemeine Wachstumsgesetz wird häufig trotzdem zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse verwendet.

Normales Kornwachstum wird durch die Erzeugung eines chemischen Gradienten hervorgerufen. Der chemische Gradient kann z.B. durch lokale Oberflächenkrümmung an Korngrenzen entstehen. Dadurch findet ein Atomtransport statt, der nur auftritt, wenn Punktdefekte in der näheren Umgebung vorhanden sind [97]. Die Konzentration der Punktdefekte in der Nähe der Korngrenze ist unter anderem abhängig von der Menge der vorhandenen Verunreinigungen. MacLaren et al. beobachten in hochreinem Korund das stärkste Kornwachstum, da die einzelnen Atome direkt über die Korngrenzen „springen“ können. Es entspricht dem Kornwachstumsgesetz $D_t^3 - D_0^3 = kt$ mit einer Aktivierungsenergie von $Q = 443 \text{ J/mol}$. Bei diesen Untersuchungen tritt kein anomales Kornwachstum auf [92]. Ursache für das leicht gehemmte Kornwachstum im hochreinen Material ist, dass die

Korngrenzen nicht ideal ungeordnet sind und dadurch eine geringere Mobilität aufweisen. Vorhandene Poren verlangsamen das Kornwachstum zusätzlich gegenüber ungehemmtem Wachstum, da sie die Aktivierungsenergie erhöhen. Dillon et al. haben im Gegensatz zu MacLaren et al. beobachtet, dass eine kleine Menge an chemischer Verunreinigung das Kornwachstum im Vergleich zum hochreinen Korund stark erhöhen kann [40].

Hillert et al. haben festgestellt, dass bei normalem Kornwachstum die Körner nie größer werden als die doppelte Keimbildungsgröße ($2 R_{cr}$). Werden die Körner größer als $2 R_{cr}$, tritt anomales Kornwachstum auf und die Korngrößenverteilung nimmt zu. Auslöser für anomales Kornwachstum kann z. B. die Anwesenheit einer sekundären Phase sein, die normales Kornwachstum inhibiert. Eine weitere Ursache für anomales Kornwachstum ist, dass ein Korn sehr viel größer ist als alle anderen Körner in seiner Umgebung [63]. Eine generelle Ursache für anomales Kornwachstum ist, dass benachbarte Körner unterschiedliche Oberflächenenergien haben [21]. Dadurch entsteht eine hohe Grenzflächenenergie, die beim Kornwachstum ausgeglichen wird, indem ein Korn viel stärker wächst als ein anderes. Der große Unterschied in der Oberflächenenergie wird unter anderem dadurch verursacht, dass die Körner eine unterschiedliche Anzahl an Facetten haben und damit verschieden starke Kapillarkräfte. Es benötigt eine Aktivierungsenergie, damit es zum anomalen Kornwachstum kommen kann. Defekte in der Kristallstruktur können dazu führen, dass die Aktivierungsbarriere von anomalem Kornwachstum überwunden wird [8]. Eine andere Ursache von anomalem Kornwachstum ist, dass die Korngrenzen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben und sich damit in ihrem chemischen Potential unterscheiden [8].

Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung von Korngrenzen wird bei der Zugabe von Sinteradditiven hervorgerufen. Wenn die Konzentration der Sinteradditive kleiner ist als deren Löslichkeit, wird das Kornwachstum nicht durch sie kontrolliert [55]. Ist die Konzentration größer als deren Löslichkeit, reichern sie sich bevorzugt an den Korngrenzen an und beeinflussen die Korngrenzenmobilität. Ob die Fremdatome das Kornwachstum hemmen oder beschleunigen hängt davon ab, um welche Spezies es sich handelt. Die Sinteradditive beeinflussen die Oberflächenspannung und Aktivierungsenergie der Oberfläche. Wenn sie die Oberflächenspannung herabsetzen, verlangsamt sich das Kornwachstum. Je größer die Körner werden, desto langsamer wachsen sie. Erhöhen die Fremdatome die

Oberflächenspannung, so wachsen die Körner immer weiter, ohne dass ein Gleichgewicht entstehen kann [23]. Zum Einfluss der Fremdatome auf die Grenzflächenenergie haben Dillon et al. ein Modell entwickelt, bei dem sogenannte „Complexions“ das unterschiedliche kinetische Verhalten der verschiedenen geordneten Korngrenzen beschreiben. Die unterschiedlichen Korngrenzenstrukturen werden in sechs Typen („Complexion“) eingeteilt [42]. Die Korngrenzenstruktur kann entlang einer Korngrenze variieren (Abb. 7.1):

Typ I: Es liegt weniger als eine Monolage Fremdatome vor. Die Fremdatome sitzen in den größten Gitterplätzen. Dies führt zum Pinnen der Korngrenze und der Abnahme der Korngrenzmobilität im Vergleich zum hochreinen Material.

Typ II: An der Korngrenze befinden sich keine Fremdatome (hochreines Material).

Typ III: Die Fremdatome bilden eine Doppelschicht aus. Diese Anreicherung wird z.B. durch Gitterdefekte verursacht. Dadurch wird die Korngrenzmobilität erhöht.

Typ IV: Es bildet sich eine sogenannte Multi-Layer (mind. 3 Schichten) aus. Die Schichtdicke beträgt ca. 0,6 nm, wobei die Fremdkationen nicht exakt die Gitterplätze besetzen.

Typ V: Die Korngrenze besteht aus einer amorphen intergranularen Phase von ca. 1,5 nm. Dadurch wird die Korngrenze geschwächt, da kein Gleichgewicht besteht.

Typ VI: Es entsteht ein benetzender Film mit einer Dicke von mindestens 4 nm.

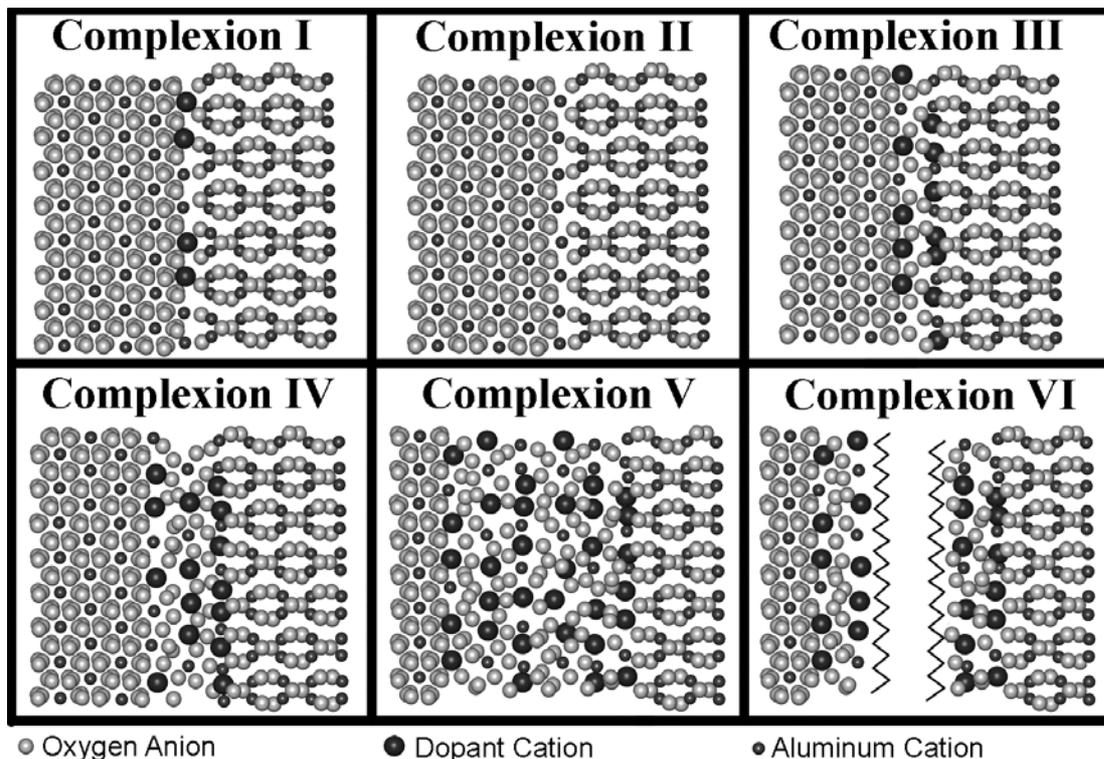


Abb.7.1: Unterschiedliche „Complexion“ (Korngrenzenstruktur) nach Dillon [42].

Generell kann festgestellt werden, dass die steigende Unordnung zu einer höheren Korngrenzmobilität führt und damit das Kornwachstum beschleunigt.

Um von einer Korngrenzenstruktur zur anderen zu gelangen, ist eine Aktivierungsenergie nötig [44], die abhängig von der Art der Fremdatome und deren Wechselwirkung mit der Korngrenze ist.

Korund-Korngrenzen haben beim Zusatz von Sinteradditiven abhängig von der Chemie und Temperatur unterschiedliche Korngrenzenstrukturen. Dadurch gibt es Unterschiede in der Kinetik beim Kornwachstum. Anomales Kornwachstum kann nur auftreten, wenn verschiedene Korngrenzenstrukturen nebeneinander vorliegen. Sinteradditive, wie Silicium, die zu der Koexistenz von mehreren Korngrenzenstrukturen führen, verursachen anomales Kornwachstum [43]. Sinteradditive, die nur eine Korngrenzenstruktur bevorzugen, wie z.B. Magnesium, stabilisieren die Korngrenzen und führen zu normalem Kornwachstum. Bei anomalem Kornwachstum entstehen plättchenförmige Körner, die durch die Koexistenz von zwei Korngrenzenstrukturen an verschiedenen Gitterebenen der Korngrenzen verursacht werden [43].

Ist die Korngrenze übersättigt, so gibt es verschiedene Mechanismen, die dazu führen, dass das System in einen günstigeren Energiezustand übergeht. Die Korngrenze kann eine energetisch günstige Korngrenzenstruktur ausbilden, eine Abscheidung bewirken oder die Sinteradditive lösen sich wieder im Gitter. Der Prozess, der die niedrigere Aktivierungsbarriere hat, findet statt. Die Lösung von Sinteradditiven im Gitter kann zur Übersättigung führen und ist daher durch geringe Gitterdiffusion kinetisch gehemmt. Deshalb senkt Übersättigung die Energie nicht und kann nur auftreten wenn die Aktivierungsenergie für die anderen beiden Prozesse hoch genug ist [43]. Bei geringer Grenzphasen-Energie findet Abscheidung statt, um den Übergang in einen anderen Korngrenzenstruktur-Typen zu unterdrücken. Bei hohen Temperaturen ist die Abscheidung instabiler. Daher wird Abscheidung bei niedrigen Temperaturen begünstigt und der Übergang in eine andere Korngrenzenstruktur bei hohen [43]. Ab welcher Temperatur anomales Kornwachstum bei Korund beginnt, ist von der Korngröße und den Poren an den Korngrenzen abhängig. Diese sind direkt abhängig von der relativen Dichte des Korundes und können durch Sinteradditive verändert werden. Da Sinteradditive die Porenentwicklung und deren Verteilung beeinflussen [6], dabei gilt: Je weniger

Fremdkationen, die anomales Kornwachstum fördern, vorhanden sind, umso größer ist die kritische Korngröße ab der anomales Kornwachstum auftritt [92]. Die Energie der Korngrenzen von anomal gewachsenen Körnern ist höher als die der normal gewachsenen Körner. Die Korngrenzen der anomal gewachsenen Körner sind daher metastabil bezüglich Korngrenzenstruktur [44]. Wenn Körner anomal wachsen, reichern sich Sinteradditive an den Korngrenzen an [52]. Dadurch ändert sich die Korngrenzenstruktur. Um die gleiche Korngrenzenstruktur wiederzuerhalten, muss das Sinteradditiv abgeschieden oder im Korund-Gitter gelöst werden. Die Änderung der Korngrenzenstruktur ist somit nicht reversibel [44]. Die Korngrenzenstrukturen I und III sind Vorstufen zum Schmelzen oder Benetzen. Sie reduzieren die Fehlordnungenergie. Dadurch können Übergänge von einer Korngrenzenstruktur zur anderen die freie Energie bis zu 45 % reduzieren [44].

Ein Sinteradditiv, das anomales Kornwachstum fördert ist wie bereits erwähnt, Silicium. Es liegt bei einer Temperatur in mehreren Korngrenzenstrukturen vor, dadurch wird die Grenzfläche inhomogen und einige Korngrenzen haben höhere Mobilitäten als andere [43, 57].

Im Gegensatz dazu bewirkt Magnesium, dass anomales Kornwachstum verhindert wird. Die Ursache hierfür ist vermutlich die Bildung des Spinells ($MgAl_2O_4$) als sekundäre Phase. Die Spinell-Abscheidung bewirkt, dass andere Verunreinigungen im Korund geringere Keimbildungsenergien haben und sich besser abscheiden können [43].

Wenn ein geschlossener Film einer sekundären Phase, ab 2 - 3,7 nm Dicke, entlang der Korngrenzen vorliegt, kann kein anomales Kornwachstum stattfinden [6]. Daher können große Mengen an abgeschiedenen Verunreinigungen die Korngrenzen pinnen, nachdem der Übergang zu einer anderen Korngrenzenstruktur stattgefunden hat [43]. Der Transport von Sinteradditiven beim Kornwachstum kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, wenn die Abscheidung einer sekundären Phase an den Korngrenzen vorliegt. An der Korngrenze herrscht zunächst ein Gleichgewicht der chemischen Potentiale. Durch die Krümmung der Korngrenze wachsen die Körner und das chemische Potential der Korngrenze nimmt zu [55]. Dabei kann es zur Abscheidung von Sinteradditiven kommen und die Korngrenzen sind nicht mehr im Gleichgewicht mit der sekundären Phase. Diese wird in Senken, zumeist an Tripelpunkten der Korngrenzen, angereichert. Die Strukturvergrößerung ist daher stark abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Sinteradditive [55].

7.1.2. Kornwachstum bei Korund-Keramikfasern

Zur Untersuchung des Kornwachstums bei hohen Temperaturen wurden die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern und die Faser Nextel 610 bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen untersucht.

Bei den selbst hergestellten Fasern wurden von den vier verschiedenen Fasertypen jeweils eine 10 min bei 850°C thermisch vorbehandelte und bei 1400°C gesinterte Korund-Keramikfaser ausgelagert. Die Nextel 610 Faser wurde so eingesetzt, wie sie vom Hersteller 3M geliefert wurde.

Es wurden Auslagerungen bei 1200°C, 1300°C, 1400°C und 1600°C durchgeführt.

Auslagerungen bei 1200°C der verschiedenen Korund-Typen zeigen, dass das Kornwachstum der verschiedenen Korund-Typen unterschiedlich stark ist (Abb. 7.2). Kein Kornwachstum ist bei der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO zu beobachten. Auch nach 100 h liegt die Korngröße wie die Anfangskorngröße bei ca. 200 nm. Die Si-arme und die Korund-Keramikfaser mit MgO zeigen ebenfalls kaum bzw. kein Kornwachstum. Die Anfangskorngröße liegt mit 400 nm deutlich höher als die der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO. Die Körner vergrößern sich nach 1h etwas und behalten dann bei längerer Auslagerung die Korngröße bei, so dass die Gleichgewichtskorngröße bei der Si-armen Korund-Keramikfaser bei 440 ± 20 nm liegt und die der mit MgO bei 460 ± 20 nm.

Bei der hochreinen Korund-Keramikfaser und der Faser Nextel 610 kann Kornwachstum nach dem allgemeinen Wachstumsgesetz beobachtet werden. Die Faser Nextel 610 hat mit $n = 5$ einen größeren Wachstumsexponenten als die hochreine Korund-Keramikfaser ($n = 12$). Die starke Hemmung des Kornwachstums bei der hochreinen Korund-Keramikfaser wird durch die Porosität der Faser bedingt. Dabei können die Poren als eine sekundäre Phase betrachtet werden, welche die Diffusion der Atome an den Korngrenzen hemmt und dadurch zu einem hohen Wachstumsexponenten führen [6]. Bei der Faser Nextel 610 findet ebenfalls ein gehemmtes Wachstum statt. In der Literatur wird die Ausbildung einer dünnen Glasphase an den Korngrenzen beobachtet [20]. Die Hemmung des Kornwachstums kann daher durch die Korngrenzenstruktur nach „Complexion“ VI erfolgen [42].

Die Ergebnisse zeigen, dass der Zusatz der Sinteradditive Silicium und Magnesium das Kornwachstum bei 1200°C hemmt. Die beste Hemmung des Kornwachstums

erfolgt bei der Kombination der beiden Sinteradditive bei einem Si/Mg Verhältnis von 1,4 (Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO). Bei dieser Kombination findet keine Vergrößerung der Kornstruktur statt. Auch bei den anderen selbst hergestellten Korund-Keramikfasern, die Silicium bzw. Silicium und Magnesium enthalten, wird das Kornwachstum bei 1200°C gehemmt. Dabei reichen bereits 94 ppm Silicium aus, um das Kornwachstum zu hemmen. Bei einem Si/Mg Verhältnis von 0,0188 (Korund-Keramikfaser mit MgO) liegt ebenfalls eine Hemmung des Kornwachstums vor, nachdem sich nach 1h eine Gleichgewichtskorngröße eingestellt hat. Ursache hierfür ist vermutlich, dass die Fremdatome im Korngrenzenstruktur-Typ I nach Dillon et al. an den Korngrenzen vorliegen und daher das Kornwachstum hemmen [42]. Bei 1200°C ist die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO, der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO langzeitstabil gegen Kornwachstum. Bei der hochreinen Korund-Keramikfaser tritt stark gehemmtes Kornwachstum auf und bei der Faser Nextel 610 etwas weniger gehemmtes Kornwachstum.

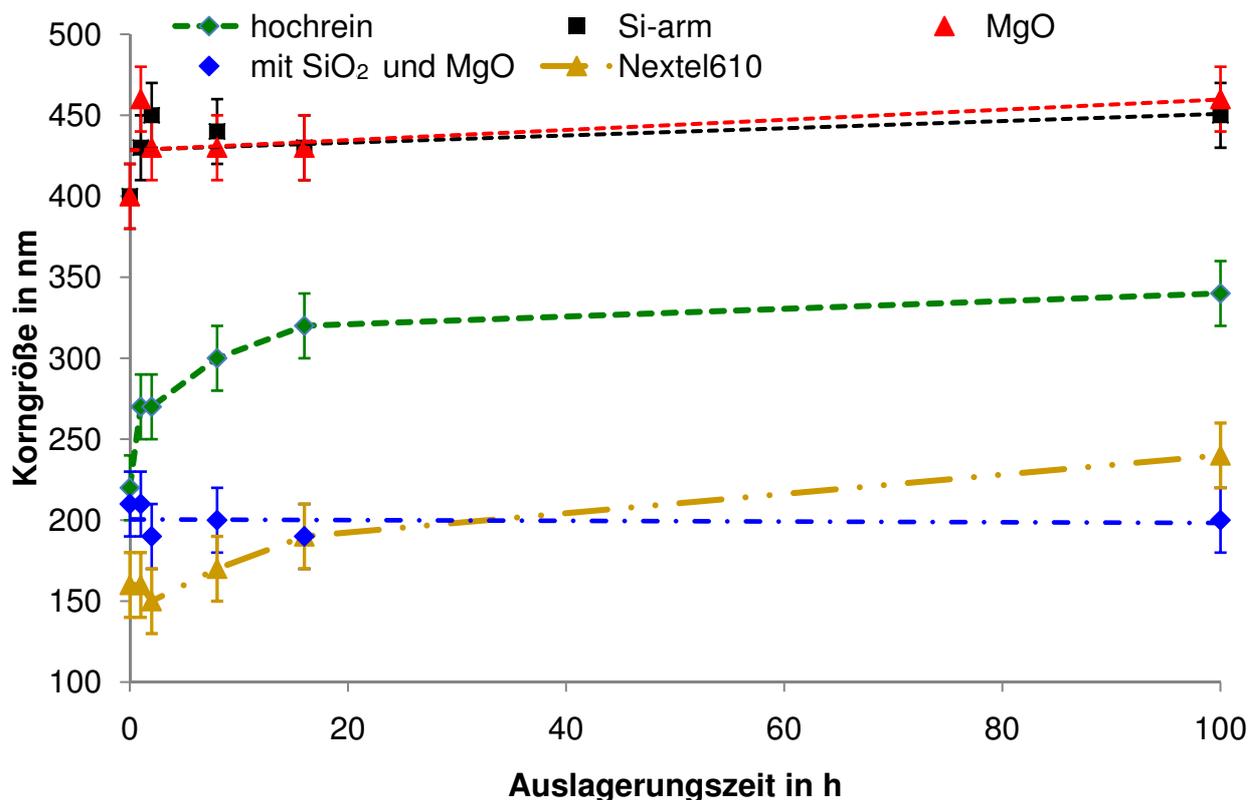


Abb. 7.2.: Auslagerungen bei 1200°C.

Im Gegensatz zu den Auslagerungen bei 1200°C zeigen die Auslagerungen bei 1300°C, dass bei allen untersuchten Korund-Keramikfasern Kornwachstum auftritt. In Abb. 7.3 ist das Kornwachstum der verschiedenen Korund-Typen gegen die Auslagerungszeit aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Körner von der chemischen Zusammensetzung der Korund-Keramikfaser bei 1300°C abhängig ist. Bei allen Fasern nimmt die Korngröße zunächst deutlich zu. Bei der Faser Nextel 610 ($n = 4$) und der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO ($n = 5$) ist das Kornwachstum stark gehemmt. Der Wachstumsexponent $n = 4$ bei der Faser Nextel 610 entspricht dem in der Literatur bereits gefundenen Wachstumsexponent bei 1300°C [134].

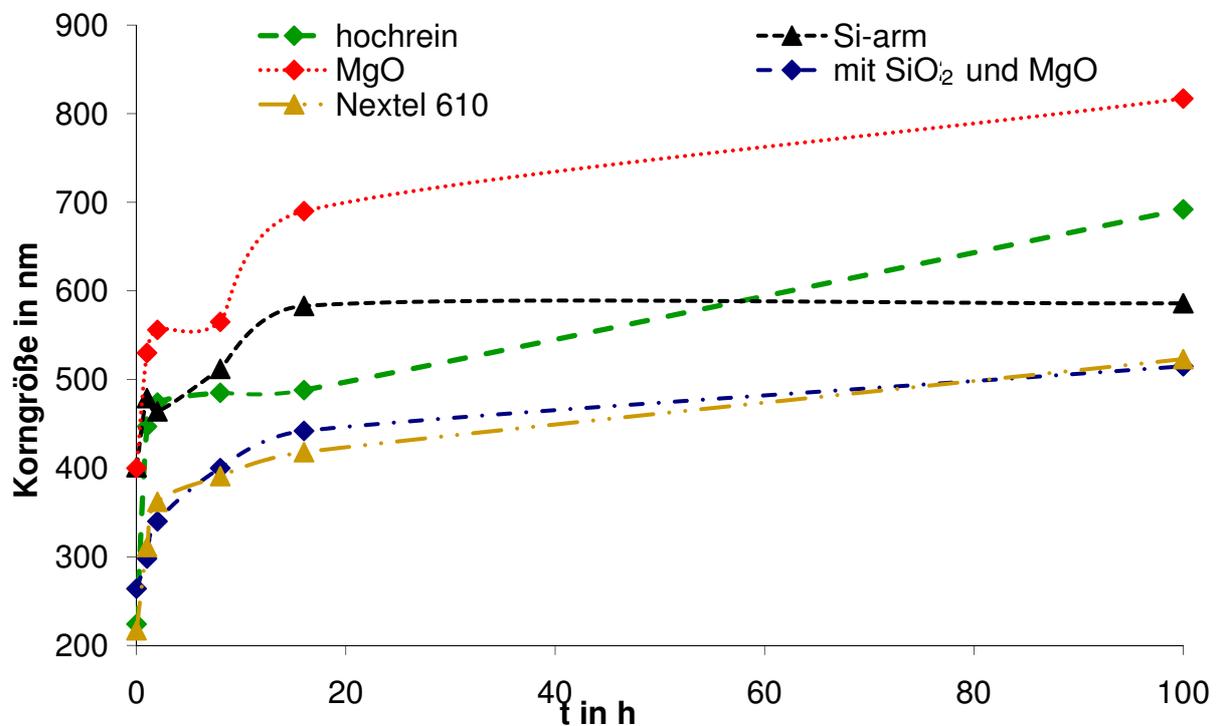


Abb.7.3: Auslagerung bei 1300°C.

Bei der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO zeichnet sich bei 100 h Auslagerung beginnendes Riesenkornwachstum ab, so dass bei längeren Auslagerungszeiten der Wachstumsexponent abnehmen wird. Bei längeren Auslagerungszeiten, wird dadurch die Korngröße deutlich zunehmen. Ursache hierfür ist vermutlich, nach dem Modell von Dillon, dass unterschiedliche Korngrenzenstruktur-Typen der Fremdatome an den Korngrenzen nebeneinander vorliegen und dadurch einige Korngrenzen stärker gehemmt werden als andere und anomales Kornwachstum auftreten kann [43].

Die Si-arme Korund-Keramikfaser zeigt bis 16 h Auslagerung Kornwachstum, das dem Wachstumsexponent $n \approx 3$ entspricht. Nach 16 h stagniert das Kornwachstum vermutlich aufgrund einer Korngrenzenstruktur nach Typ I und es hat sich eine Gleichgewichtskorngröße von ca. 590 nm eingestellt.

Bei hochreinem Korund ist das Wachstum zunächst sehr stark gehemmt. Zwischen 2 h und 16 h findet fast kein Kornwachstum statt ($n = 12$). Ab 16 h nimmt das Kornwachstum zu und die Körner wachsen mit einem Wachstumsexponenten $n = 3$.

Die Körner des hochreinen Korundes sind nach anfänglichem Wachstum zunächst bis zu einer Korngröße von ca. 500 nm im Wachstum stark gehemmt. Nachdem eine kritische Größe > 500 nm überschritten ist, wird diese Hemmung aufgehoben und die Körner wachsen sehr viel schneller. Vermutlich wird das Kornwachstum im hochreinen Korund durch die intergranulare Porosität gehemmt. Nachdem die Körner zunächst von 220 nm auf ca. 450 nm angewachsen sind, hemmen die Poren das weitere Wachstum, bis eine kritische Porosität erreicht ist, ab der die Oberflächenenergie höher ist als die Hemmung durch die Poren und die Körner können wieder stärker wachsen.

Das stärkste Kornwachstum tritt bei der Korund-Keramikfaser mit MgO auf. Nach stufenweisem Wachstum auf ca. 700 nm Korngröße entwickelt sich ein globales Kornwachstum, das mit $n = 10$ stark gehemmt ist. Es ist möglich, dass sich während des Kornwachstums die Korngrenzenstruktur der Fremdatome an den Korngrenzen verändert und dadurch das Kornwachstum stufenweise gehemmt wird. Bei längerer Auslagerungsdauer scheint sich eine Korngrenzenstruktur mit hoher Ordnung auszubilden, da ein sehr stark gehemmtes Wachstum entsprechend des Wachstumsgesetzes stattfindet.

Während der hochreine, der Si-arme und der Korund mit MgO bei 1400°C Auslagerungstemperatur fast analoges Wachstumsverhalten zeigen, unterscheidet sich das Kornwachstum der Faser Nextel 610 und der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO stark (Abb. 7.4).

Die Si-arme und die Korund-Keramikfaser mit MgO wachsen zunächst sehr stark bis zu einer Korngröße von ca. 940 nm. Danach bildet sich eine Gleichgewichtskorngröße von ca. 1120 nm bei der Si-armen Korund-Keramikfaser und ca. 1170 nm bei der Korund-Keramikfaser mit MgO. Dem Wachstumsverhalten dieser beiden Korund-Typen kann bei 1400°C kein Wachstumsexponent zugeordnet werden, da

das Kornwachstum nicht dem Wachstumsgesetz entspricht. Auch bei der hochreinen Korund-Keramikkfaser ist es nicht möglich, einen Wachstumsexponenten zuzuordnen, da sich nach 16 h Auslagerung ebenfalls eine Gleichgewichtskorngröße von ca. 1210 nm einstellt.

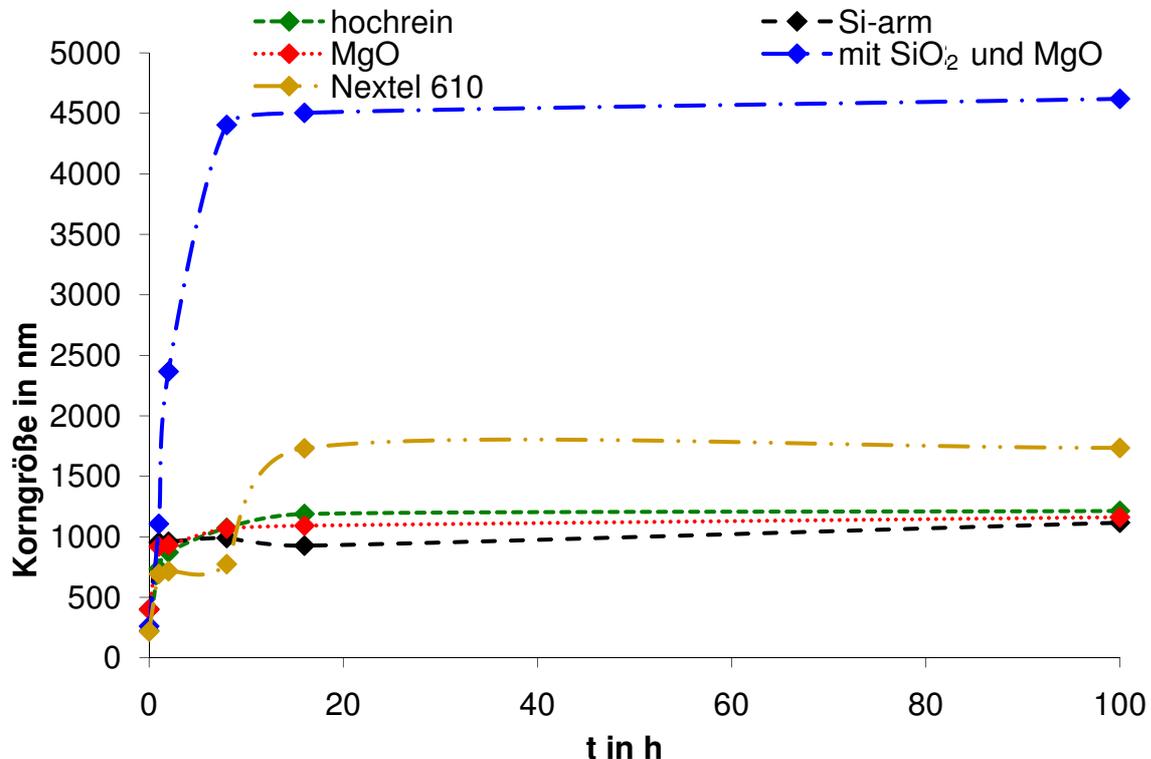


Abb. 7.4.: Auslagerungen bei 1400°C.

Bei der Faser Nextel 610 kann, wie bei der Korund-Keramikkfaser mit MgO bei 1300°C, ein zweistufiges Wachstum beobachtet werden. Möglich ist dass bei der Faser Nextel 610 die Sinteradditive zunächst das Kornwachstum bei einer Korngröße von ca. 700 nm durch die Ausbildung einer stabilen Korngrenzenstruktur an der Korngrenze hemmen. Bei langen Auslagerungen kann die Korngrenzenstruktur in einen ungeordneteren Korngrenzenstruktur-Typ übergehen, so dass stärkeres Kornwachstum stattfindet bis sich wieder eine stabile Korngrenzenstruktur ausbildet und eine Gleichgewichtskorngröße von ca. 1740 nm entsteht.

Bei der Korund-Keramikkfaser mit SiO₂ und MgO wachsen die Körner zunächst ungehemmt mit $n = 2$ bis zu einer Korngröße von 4,5 μm , wobei anomales Kornwachstum beobachtet werden kann. Dann tritt eine starke Hemmung des Wachstums auf und es stellt sich eine Gleichgewichtskorngröße ein. Die Hemmung des Kornwachstums der Körner des Korundes mit SiO₂ und MgO wird vermutlich durch die räumliche Begrenzung der Faserabmessungen verursacht. Da der

Faserdurchmesser nur ca. 10 μm beträgt, können die Körner nicht mehr größer werden, da die weniger benachbarten Körner vermutlich eine andere Orientierung haben und dadurch nicht mehr miteinander verwachsen können.

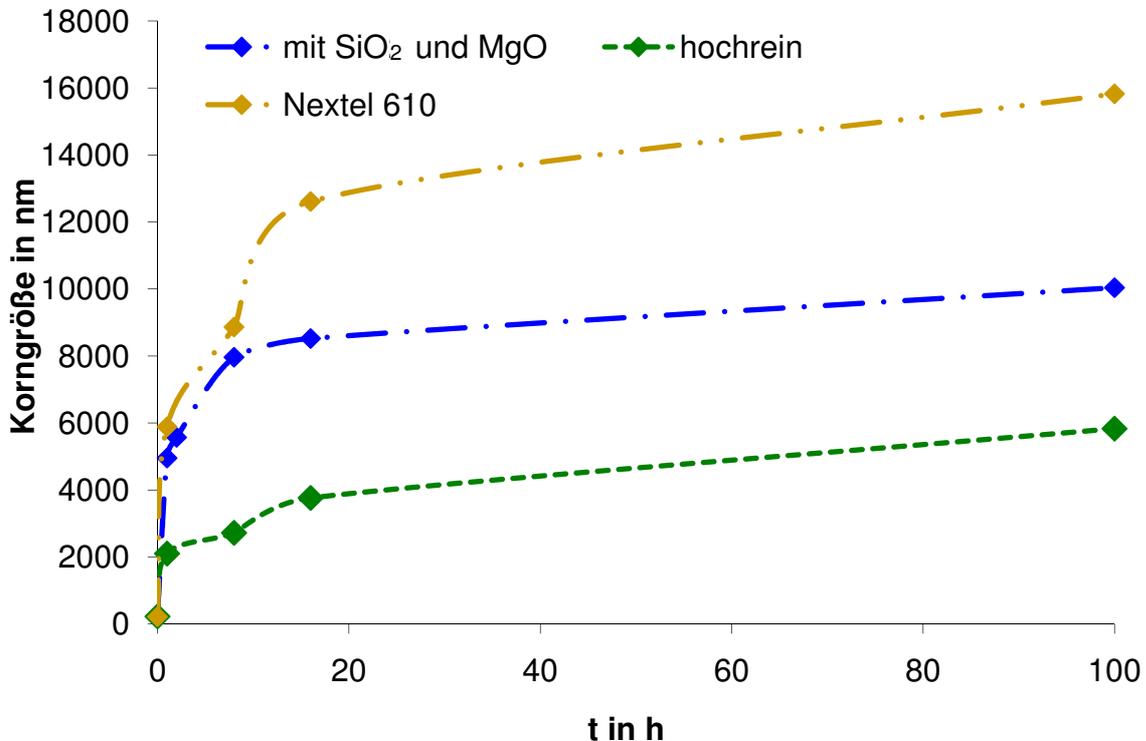


Abb. 7.5: Auslagerung bei 1600°C.

Das Kornwachstum bei 1600°C wurde nur bei der Faser Nextel 610, der hochreinen und der Korund-Keramikkfaser mit SiO₂ und MgO untersucht (Abb. 7.5). Bei allen untersuchten Korund-Keramikkfasern tritt anomales Kornwachstum auf. Das geringste Kornwachstum tritt bei der hochreinen Korund-Keramikkfaser auf. Die Körner wachsen nach einem starken Anstieg der Korngröße auf 2100 nm mit einem Wachstumsexponenten von $n = 11$ weiter. Die Korund-Keramikkfaser mit SiO₂ und MgO hat bei 1600°C einen Wachstumsexponenten von $n = 12$. Die Körner der Faser Nextel 610 wachsen bei dieser Temperatur mit einem Wachstumsexponenten von $n \approx 8$ am stärksten. Die Hemmung des Kornwachstums kann wie bei 1400°C auf die Faserabmessungen zurückgeführt werden. Bei den großen Korngrößen von 2,1 μm (hochrein), 10 μm (mit SiO₂ und MgO) und 16 μm (Nextel 610) können die Körner nur noch längs der Faserachse wachsen und das Kornwachstum, das sonst dreidimensional abläuft, geht in eindimensionales Wachstum über.

Die unterschiedlichen Wachstumsverhalten der Korund-Typen bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen zeigen, dass das Kornwachstum von der chemischen Zusammensetzung der Korund-Keramikfaser abhängt. Verschiedene chemische Zusammensetzungen stabilisieren die Körner bei den Auslagerungstemperaturen unterschiedlich stark. Dabei treten bei den verschiedenen Auslagerungstemperaturen Wachstumsprozesse auf, die sich nicht immer mit dem allgemeinen Kornwachstumsgesetz beschreiben lassen. Ursache hierfür ist vermutlich, dass sich während des Kornwachstums die Korngrenzenstruktur durch die Fremdatome ändert oder die Korngrenzenmobilität durch die Änderung der Porosität unterschiedlich stark gehemmt wird.

7.1.3. Einfluss des Kornwachstums auf die Faserfestigkeit

Es wurde nicht nur der Einfluss der Auslagerungszeit auf die Korngröße untersucht, sondern auch deren Einfluss auf die Festigkeit der Korund-Keramikfasern bei Raumtemperatur. In Tabelle 7.1 sind die mittleren Festigkeiten der bei unterschiedlichen Temperaturen 100 h ausgelagerten Korund-Keramikfasern zusammengestellt.

Wie in Abb. 7.2. zu sehen ist, findet bei 1200 °C kein bzw. kaum Kornwachstum statt. Dies macht sich auch in der mittleren Festigkeit der Korund-Keramikfasern bemerkbar. Die mittlere Festigkeiten aller Korund-Typen entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit von ± 200 MPa den mittleren Festigkeiten der Korund-Keramikfasern vor der Auslagerung.

Bei höheren Temperaturen verhalten sich die Korund-Keramikfasern unterschiedlich. Während die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO bereits bei 1300 °C zu geringe Festigkeiten für Zugversuche aufweist bzw. die Fasern miteinander zu stark versintert sind, um Einzelzugversuche durchzuführen, können die mittleren Festigkeiten der anderen Korund-Keramikfasern bestimmt werden. Die mittlere Festigkeit der hochreinen Korund-Keramikfaser nimmt tendenziell ab, was auf das starke Kornwachstum zurückzuführen ist. Auch die Faser Nextel 610 hat eine geringere Festigkeit von 1800 MPa als vor der Auslagerung (2400 MPa), was ebenfalls auf das Kornwachstum zurückgeführt werden kann. Bei den Si-armen und den Korund-Keramikfasern mit MgO nimmt die Faserfestigkeit nicht ab, obwohl starkes Kornwachstum aufgetreten ist. Bei der Si-armen Korund-Keramikfasern nimmt die Korngröße von 400 nm auf ca. 600 nm zu und bei der mit MgO verdoppelt

sich die Korngröße auf 800 nm. Die Auslagerung scheint die Mikrostruktur zu verdichten und dadurch die intergranularen und intragranularen Wechselwirkungen zu verbessern, so dass die großen Korngrößen von 600 nm bzw. 800 nm keinen negativen Einfluss auf die Festigkeit der Fasern haben.

Bei 1400 °C sind nur noch die Festigkeiten der Si-armen Korund-Keramikfaser und der Faser Nextel 610 hoch genug, um Zugversuche durchzuführen. Die Festigkeiten beider Fasern haben abgenommen. Wobei die Festigkeit der Faser Nextel 610 mit 1300 MPa noch relativ hoch ist, im Vergleich zur Festigkeit der Si-armen Korund-Keramikfaser mit 300 MPa.

Bei 1600 °C konnte nur noch die Festigkeit der Faser Nextel 610 gemessen werden, da alle anderen untersuchten Korund-Keramikfasern zu stark versintert waren, um Einzelfilament-Zugversuche durchzuführen. Die Festigkeit mit 300 MPa ist sehr gering im Vergleich zur Anfangsfestigkeit und kann auf die große Korngrößen von ca. 16 µm zurückgeführt werden.

Tabelle 7.1: Mittlere Festigkeiten in MPa der 100h ausgelagerten Korund-Keramikfasern bei 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C und 1600 °C

Korund-Typ	Ausgangsfestigkeit	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1600 °C
Hochrein	1300	1200	1000	-	-
Si-arm	1100	1400	1200	300	-
Mit MgO	1400	1300	1200	-	-
Mit SiO ₂ und MgO	1800	1700	-	-	-
Nextel 610	2400	2100	1800	1300	300

Die Festigkeitsmessungen ergeben, dass alle untersuchten Korundfasern nach Auslagerungen bei 1200 °C keinen Verlust der mittleren Festigkeiten aufweisen. Erst bei Temperaturen ab 1300 °C bzw. 1400 °C (bei der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO) nehmen die mittleren Festigkeiten abhängig vom Korund-Typ bei Raumtemperatur ab.

7.2. Kriechen

Kriechen bedeutet, dass ein Bauteil unter längerer mechanischer Belastung zeitabhängig eine Dehnung erfährt (Abb. 7.6) [60]. Das Kriechen wird in drei Phasen unterteilt (primär, sekundär und tertiär). Primäres Kriechen kann mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. Beim sekundären Kriechen erfolgt ein linearer Verlauf. Das tertiäre Kriechen führt nach kurzer Zeit zum Materialversagen, daher wurde es bisher nicht genauer untersucht. Das Kriechverhalten eines Werkstoffes ist abhängig von der Temperatur und der angelegten Spannung [60].

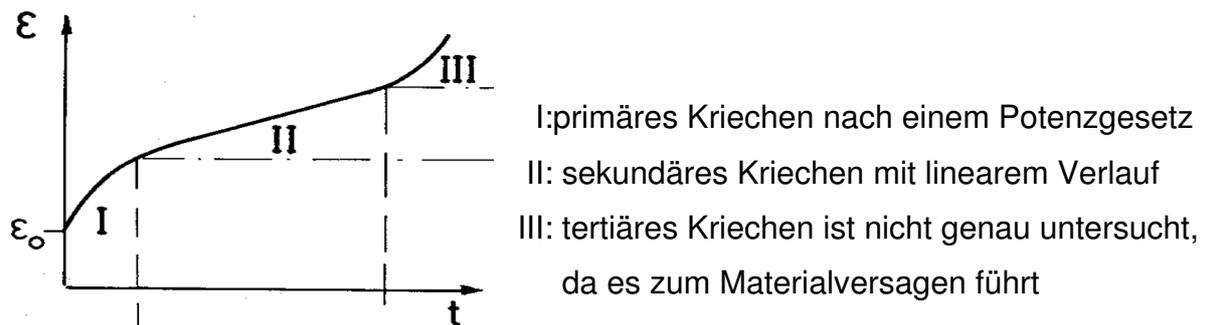


Abb. 7.6: Das Kriechverhalten kann in drei Phasen unterteilt werden [60].

Es können viele verschiedene Kriechmechanismen auftreten. Der Mechanismus des Kriechens ist abhängig vom Material, der Korngröße und der angelegten Belastung.

7.2.1. Kriechverhalten von Korund

Bei Korund wird das Kriechen vorwiegend auf Diffusionsprozesse zurückgeführt [25, 61]. Es hat sich gezeigt, dass diffusionsbedingtes Kriechen bei Korund im Bereich von 1200°C bis 1750°C bei Belastung mit 1,4 - 320 MPa und Korngrößen bis zu 15 µm dominiert [24].

Für *stationäres* (steady state) Kriechen gilt folgende allgemeine Gleichung:

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (\text{Gl. 7.2})$$

D = Diffusionskoeff.; A = Konst.; G = Schubmodul; b = Größe des Burgers Vektor; k = Boltzmann Konst.; T = T in K; d = Korngröße; σ = angelegte Spannung; p = inverse Korngrößenexponenten; n = Spannungsexponent [81]. Bei Korund $n \leq 2$.

Abhängig vom Kriechmechanismus ändert sich der inverse Korngrößenexponent p und der Spannungsexponent n . Bei diffusionsbedingtem Kriechen wird zwischen Gitter-Diffusion und Korngrenzendiffusion unterschieden. Ist Gitter-Diffusion der bestimmende Kriechmechanismus, so ist das Kriechen unabhängig von der Korngröße und es gilt für Gl.7.2 $p = 0$. Wird das Kriechen durch Korngrenzendiffusion und dem damit einhergehenden Korngrenzen-Abgleiten (Grain Boundary Sliding, GBS) bestimmt, beträgt $p = 1 - 3$ [25].

Unterschiedliche Arbeitsgruppen haben Untersuchungen zum Kriechverhalten von Korund durchgeführt und dabei verschiedene Kriechmechanismen mit unterschiedlichen inversen Korngrößenexponenten bestimmt [25, 61]. In Abb.7.7 ist zu erkennen, dass der Kriechmechanismus von der Korngröße und der angelegten Spannung abhängig ist [61, 24]. Die wichtigsten diffusionskontrollierten Kriechmechanismen in Korund sind das GBS und bei höheren Belastungen und größeren Körnern das Kriechen durch Gitter-Diffusion. Es laufen neben den Hauptmechanismen, GBS bzw. Gitter-Diffusion, viele verschiedene Diffusionsmechanismen ab, so dass keine eindeutige Zuordnung des Kriechmechanismus möglich ist [24, 26].

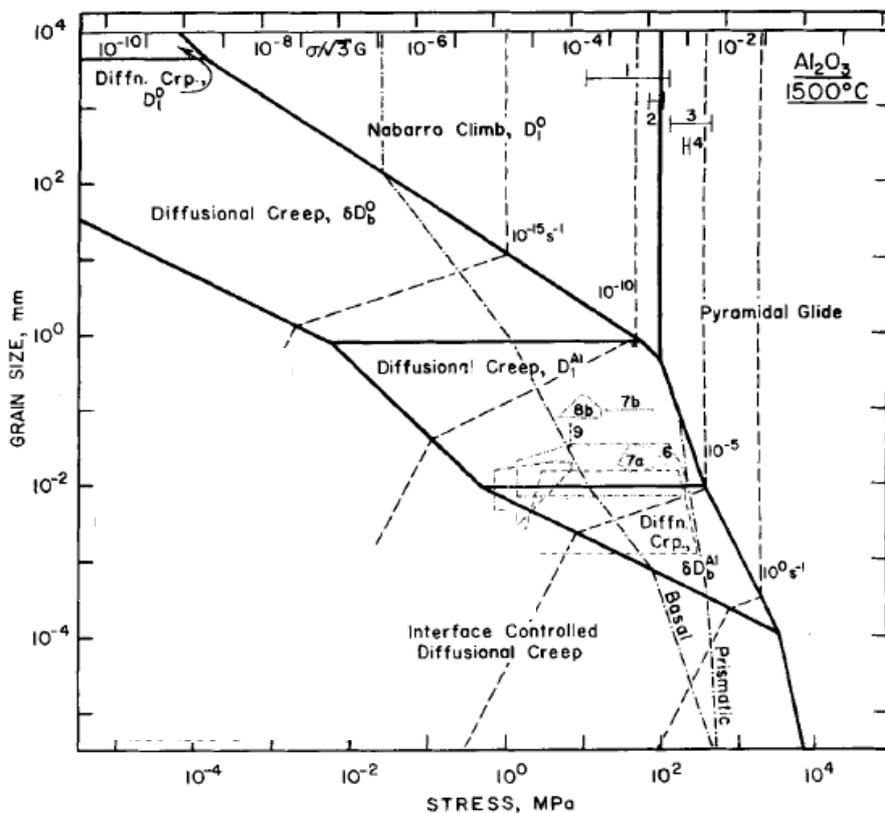


Abb. 7.7: Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zeigen, dass der Kriechmechanismus von der Korngröße und der angelegten Spannung abhängig ist [61].

So haben Cannon et al. bei Korund-Proben mit Korngrößen $> 4 \mu\text{m}$ Gitter-Diffusion als Kriechmechanismus festgestellt [25]. Bei diesen Korngrößen tritt GBS nur in Anwesenheit einer flüssigen Phase auf [25]. Andere Untersuchungen, mit kleineren Korund-Körnern, zeigen, dass es zu GBS kommen kann, ohne dass eine flüssige Phase anwesend sein muss [5, 24, 61, 81, 161].

Grenzflächenkontrollierte Diffusion wird durch die Funktion der Korngrenze als Quelle und Senke für Fehlstellen verursacht [24, 5, 85]. Die Fehlstellendichte ist dabei von der angelegten Belastung abhängig. Vereinfacht gilt [24]:

$$\varepsilon(t) \approx M\sigma^2/d$$

$\varepsilon(t)$ = Kriechrate; M = Mobilität der Fehlstellen an der Korngrenze; σ = angelegte Kraft; d = Korngröße

Materie ist im chemischen Gleichgewicht mit den Fehlstellen in seiner Umgebung. Der Diffusionsprozess ist durch die Anzahl und Mobilität der Fehlstellen begrenzt. Wenn eine Hemmung, Reibung oder pinnende Kraft den Fehlstellen entgegenwirkt, kann das Kriechen verlangsamt werden. Der Kriechmechanismus wird dabei durch Grenzflächenreaktionen kontrolliert. Die Mobilität der Grenzfläche ist dabei von der Diffusionsgeschwindigkeit der Fehlstellen bzw. der Ionen, die die Fehlstellen besetzen, begrenzt [5, 62, 161].

Begrenzte Mobilität der Fehlstellen an den Korngrenzen kann durch zwei Prozesse beeinflusst werden: Die Bewegung der Fehlordnungen gegen die Hemmungskraft und der Diffusionstransport der Atome durch das Korn. Dabei ist der Diffusionskoeffizient des Massentransports abhängig von der Konzentration und Art der Komponenten. In ionischen Feststoffen können bereits geringfügige Unterschiede in der Beweglichkeit der Kationen und Anionen zu einer Ladungstrennung führen. Dadurch wird die schnellere Spezies gebremst und die langsamere beschleunigt, bis ein Gleichgewicht entsteht [5]. Hierbei ist die langsamere Spezies geschwindigkeitsbestimmend. Da die Sauerstoff-Diffusion sehr schnell ist, sind in Korund die langsameren Al^{3+} -Ionen geschwindigkeitsbestimmend [24, 26].

Korund-Körner kriechen bevorzugt entlang der Basisebenen des Korund-Gitters. Durch die unterschiedliche Orientierung nebeneinanderliegender Körner kann es dazu kommen, dass benachbarte Körner unterschiedlich schnell kriechen und dabei Löcher im Korund-Gefüge entstehen [61]. Durch die unterschiedliche Diffusion entlang der Gitterebenen können Korngrenzen in neue Kristalle migrieren, dadurch

wird das diffusionsbedingte Kriechen schneller und die Diffusion der schnelleren Spezies wird nicht mehr verlangsamt. Je reiner ein Stoff ist, desto höher ist die Mobilität der Fehlstellen. In hochreinen Stoffen ist das Kriechen durch Korngrenzendiffusion bevorzugt [5, 161].

Die Fehlstellen benötigen eine gewisse Aktivierungsenergie bis sie zum Kriechen führen. Bis zur Erreichung dieser Aktivierungsenergie verankern sich die Körner aneinander und es tritt kein diffusionsbedingtes Kriechen auf [5]. Durch Fremdatome, Poren oder sekundäre Phasen kann die Aktivierungsenergie erhöht werden und der Kriechmechanismus verändert sich [5, 24, 161].

Bereits geringe Mengen an Sinteradditiven können das Kriechverhalten von Korund beeinflussen [81, 161]. Ausschlaggebend für die Kriechrate ist, inwiefern sich durch die Sinteradditive der Ionencharakter der O^{2-} -Ionen verändert. Wenn der Anteil der ionischen Bindung zwischen Al^{3+} und O^{2-} zunimmt, wird die Kriechrate verringert. Die Atomorbitale der Sinteradditive nehmen Einfluss auf den Ionencharakter der Al-O-Bindung, je nachdem ob die Energieniveaus höher oder tiefer liegen als die des Aluminiums. Je höher der Ionencharakter der Bindung ist, desto geringer ist die Diffusionsgeschwindigkeit. Neben dem Einfluss auf den Ionencharakter kommen noch andere Effekte hinzu. Der Ionencharakter hat aber den stärksten Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit [161].

Durch 0,1 mol% SiO_2 wird das Kriechen bei 1250 °C und 50 MPa unterdrückt [161]. Bei höheren Konzentrationen an SiO_2 kann sich ein flüssiger Film entlang der Korngrenzen ausbilden und die Kriechrate wird dadurch erhöht [39, 130].

MgO dagegen erhöht bereits bei geringen Mengen die Kriechrate um einen Faktor drei [161]. Untersuchungen zum Kriechverhalten von Korund mit 300 ppm MgO zeigen, dass mit dem Kriechen kein Kornwachstum einhergeht [81]. Auftretendes Kornwachstum wird allein durch die hohe Temperatur induziert. Die Körner bleiben trotz der Deformation gleichachsig, so dass senkrecht zur Achse der angelegten Spannung große Risse entstehen [81]. Die Experimente zu MgO dotiertem Korund ergeben $p \approx 3$ und $n \approx 1$ mit einer Aktivierungsenergie $Q \approx 550 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [81]. Der Kriechmechanismus ist GBS, das durch die Korngrenzendiffusion der Aluminium-Kationen bestimmt wird [81].

Neben zahlreichen Untersuchungen zum Kriechverhalten von monolithischen Korund-Keramiken wurden Versuche zum Kriechverhalten von Korund-Keramikfasern durchgeführt. Lavaste et al. haben die reinen Korund-Keramikfasern

FP-Faser (Fa. DuPont) und Almax-Faser (Fa. Mitsui Mining) auf ihr Kriechverhalten untersucht (genauere Angaben zu den Fasern s. Kap. 7.1.)

Die Deformation der FP- und Almax-Faser bei 1000 °C bis 1300 °C wird auf das durch GBS verursachte Kriechen zurückgeführt [86, 87]. Es findet bei der grenzflächenkontrollierten Diffusion eine intergranulare Bewegung von Fehlstellen statt. Das Kriechen geht mit Grenzflächenmigration einher, dabei werden Fehlstellen aus dem Korninnern an die Grenzflächen transportiert [86]. Untersuchungen von Wilson et al. zeigen, dass die Faser Nextel 610 bei 1100 °C mit 100 MPa Belastung eine Kriechrate von 10^{-6} s^{-1} aufweist. [154]. Die Kriechrate ist deutlich höher als die der FP-Faser [20]. Bei 1000 °C hat die Faser Nextel 610 mit $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ eine deutlich geringere Kriechrate, als bei 1100 °C, bei einer Belastung von 100 MPa. Aber auch bei dieser Temperatur ist die Kriechrate der FP-Faser geringer ($4 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bei 200 MPa Belastung) [19]. Wenn die Faser Nextel 610 bei hohen Temperaturen zunächst ohne angelegte Spannung ausgelagert werden, nimmt ihre Kriechbeständigkeit zu [56]. Untersuchungen ergeben, dass nach 100 h bei 1100 °C ausgelagerte Nextel 610 Fasern bei 980 °C ein deutlich besseres Kriechverhalten haben. Dabei tritt kein Kornwachstum auf. Der Kriechmechanismus ist diffusionskontrolliert. Der Materialtransport wird durch die Grenzflächen aneinandergrenzender Körner begrenzt [56].

7.2.2. Untersuchungen zum Kriechverhalten von Korund-Keramikfasern

Die Korngrößen der in dieser Arbeit untersuchten Korund-Keramikfasern liegen bei 150 - 500 nm (= $1,5 - 5 \cdot 10^{-4}$ mm). Bei diesen Korngrößen tritt hauptsächlich GBS als Kriechmechanismus auf (Abb.7.7), der aber auch durch andere Kriechmechanismen überlagert sein kann [24]. Die Kriechversuche wurden an verschiedenen Fasern der unterschiedlichen Korund-Typen durchgeführt. Da es sehr schwierig ist die Fasern in entsprechender Einspannlänge (ca. 50 mm) zu separieren, konnten nur wenige Kriechversuche bei 1000°C durchgeführt werden, die aber trotzdem Anhaltspunkte geben, welchen Einfluss die Mikrostruktur und Sinteradditive auf das Kriechverhalten haben. Es konnten keine Kriechversuche bei 1100°C durchgeführt werden, da bei der Versuchsanordnung die Fasern kurz nach dem Erhitzen auf 1100°C brachen. Ursache hierfür ist vermutlich, dass beim Separieren der Fasern Oberflächendefekte entstehen, die die Belastbarkeit der Fasern verringern.

Tabelle 7.2: Kriechverhalten der verschiedenen Korund-Keramikfasern bei 1000°C.

Faser	Faserdurchmesser in μm	Belastung in MPa	Kriechrate in s^{-1}
hochrein	12	220	$7 \cdot 10^{-8}$
Si-arm	Keine Messung möglich, da Fasern bereits beim Aufheizen brachen		
mit MgO	10,3	300	$4 \cdot 10^{-7}$
	10,5	510	$2 \cdot 10^{-6}$
mit SiO ₂ und MgO	9,0	420	$1 \cdot 10^{-7}$
	10,4	290	$8 \cdot 10^{-8}$
	8,9	400	$1 \cdot 10^{-7}$
	9,1	380	$9 \cdot 10^{-8}$

In Tabelle 7.2 ist zu erkennen, dass die Korund-Keramikfaser mit MgO am stärksten kriecht. Bei Belastungen mit 300 MPa bzw. 510 MPa ist die Kriechrate mit $4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ deutlich höher als die Kriechrate der anderen untersuchten Korund-Typen. Der hochreine Korund und der Korund mit SiO₂ und MgO haben Kriechraten in der gleichen Größenordnung (ca. 10^{-7} s^{-1}). Bei einer Belastung von 220 MPa hat

der hochreine Korund eine Kriechrate von $7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Die Kriechrate liegt im Bereich der Kriechraten der FP-Faser, die aus 99,9 % Korund besteht (Abb. 7.8). Da es sich bei beiden Fasern um sehr reine Korund-Keramikfasern handelt, kann angenommen werden, dass sich die Kriechrate der selbst hergestellten hochreinen Korund-Keramikfaser, bei höheren Belastungen, ähnlich wie die FP-Faser verhält.

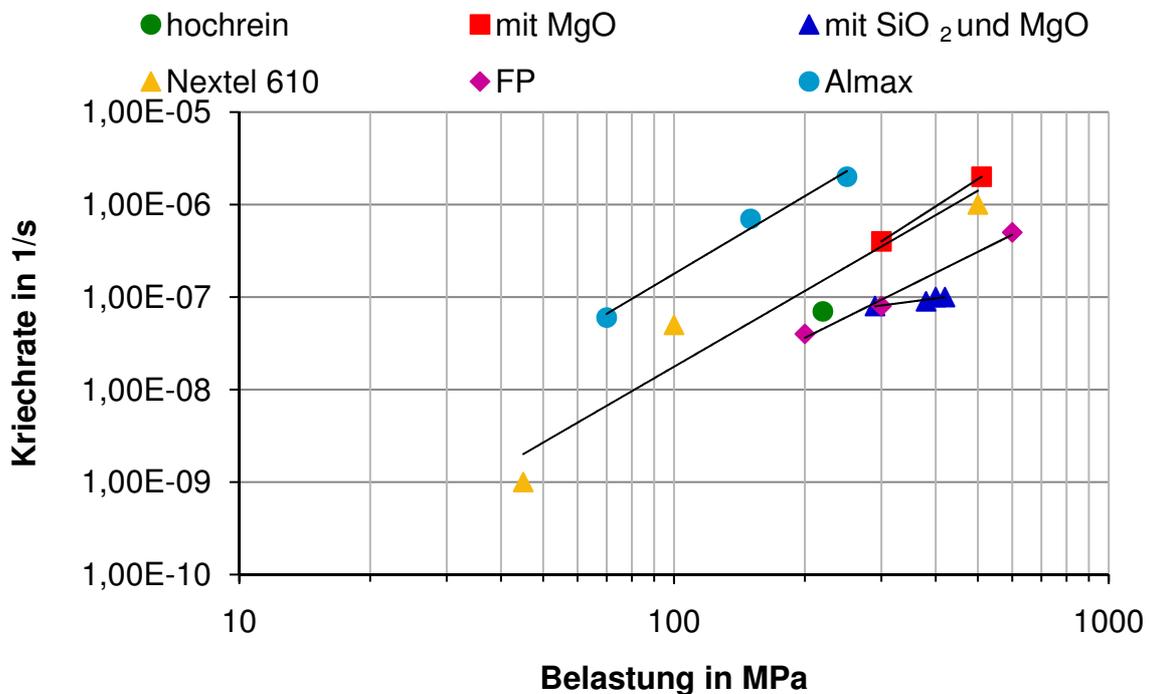


Abb. 7.8: Kriechraten der untersuchten Korund-Keramikfasern bei 1000 °C im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Kriechraten der Fasern Nextel 610, FP und Almax.

Die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO konnte mit verschiedenen Belastungen untersucht und die entsprechenden Kriechraten ermittelt werden (Abb.7.8). Dabei zeigt sich, dass die Kriechrate bei höherer Belastung weniger stark zunimmt als die Kriechrate der FP-Faser und der Korund-Keramikfaser mit MgO. Der Zusatz von MgO als Sinteradditiv führt, wie in der Literatur bereits bekannt, zur Erhöhung der Kriechrate [81, 161]. Es ist dagegen zu erkennen, dass die Kombination von SiO₂ und MgO zu keiner Erhöhung der Kriechraten führt. Im Gegenteil, die Kombination bewirkt, dass bei höheren Belastungen die Kriechrate weniger stark zunimmt als bei der hochreinen FP-Faser. Damit zeigt sich, dass der Zusatz von SiO₂ und MgO das Kriechverhalten gegenüber hochreinem Korund bei hohen Belastungen bei 1000 °C etwas verbessert. Auch gegenüber der Faser Nextel 610 und der Almax Faser ist das Kriechverhalten der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO verbessert. Aus

Abb. 7.8 geht hervor, dass das Kriechverhalten der Faser Nextel 610 bei 1000°C Kriechraten wie die Korund-Keramikfaser mit MgO aufweist. Aufgrund dieser Untersuchungen zeigt sich, dass der negative Effekt von Magnesium auf das Kriechverhalten von Korund durch den positive Effekt von Silicium kompensiert wird [161].

Da die Si-armen Korund-Keramikfasern bereits beim Aufheizen für die Kriechversuche brachen, konnte deren Kriechverhalten nicht untersucht werden. Es ist aber anzunehmen, dass die Si-arme Korund-Keramikfaser entweder ähnliche Kriechraten wie die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO aufweist oder sogar noch eine höhere Kriechbeständigkeit hat, da Silicium das Kriechverhalten von Korund verbessert [161].

Kriechversuche zu im Brennprozess unterschiedlich behandelte Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO zeigen, dass die Optimierung der Mikrostruktur für das Kriechverhalten der Korund-Keramikfasern keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vermutlich unterscheidet sich die Korngröße der untersuchten Fasern zu wenig, um signifikante Änderungen im Kriechverhalten zu beobachten. Die genaue Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf das Kriechverhalten war mit diesen Versuchsreihen nicht möglich, da die bestimmten Kriechraten aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten stark gerundet werden mussten. Daher konnten auch keine Aktivierungsenergien für das Kriechverhalten ermittelt werden, die einen Hinweis auf den Kriechmechanismus geben. Wie bereits erwähnt, kann aber davon ausgegangen werden, dass das Kriechen aufgrund der geringen Korngrößen durch GBS bestimmt wird.

Dennoch können die Ergebnisse mit den Kriechraten kommerziell erhältlicher Korund-Keramikfasern verglichen werden. Sie zeigen, dass die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern eine vergleichbare bzw. bessere Kriechbeständigkeit aufweisen als die kommerziell erhältlichen Fasern Nextel 610 und Almax.

Um das exakte Kriechverhalten der selbst hergestellten Korund-Keramikfasern zu bestimmen, sind noch weitergehende Untersuchungen vor allem bei höheren Temperaturen nötig. Dabei sollte überprüft werden, ob die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern bei Temperaturen größer als 1000°C eingesetzt werden können. Diese Untersuchungen würden aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen und es wurden daher nur einige wenige Kriechversuche zum Abschätzen des Kriechverhaltens bei 1000°C durchgeführt.

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1. Optimierungen

Aus den Untersuchungen zur Optimierung des Brennprozesses wird deutlich, dass verschiedene Parameter im Brennprozess die Mikrostruktur unterschiedlich stark beeinflussen.

Es zeigt sich, dass eine Haltezeit im Bereich der Pyrolyse (bei 600°C) der organischen Bestandteile der Grünfaser keinen Einfluss auf das weitere thermische Verhalten der Faser im Brennprozess hat. Auch die Ausbildung der polykristallinen Mikrostruktur kann dadurch nicht beeinflusst werden, da die Faser in diesem Bereich noch amorph vorliegt. Haltezeiten bei höheren Temperaturen im Bereich der Bildung des metastabilen Aluminiumoxides dagegen haben einen großen Einfluss auf die Ausbildung der Mikrostruktur der Faser und ihre Eigenschaften.

Bei gleicher Temperatur im Bereich der Bildung des metastabilen Aluminiumoxides führen längere Haltezeiten zu einer stärker ausgeprägten Kornstruktur. Dabei sind bei 0 min Haltezeit die einzelnen Körner noch schwer voneinander abzugrenzen. Bei 10 min sind die Körner bei allen Behandlungstemperaturen (850°C, 900°C und 950°C) sehr deutlich zu erkennen. Während bei 20 min und 30 min bereits das Sintern der Körner beginnt, haben sich die einzelnen Körner bei 10 min klar ausgeprägt, ohne dass sie einem Sinterprozess unterlegen sind.

Es ist zu erkennen, dass bei höheren Behandlungstemperaturen bei gleicher Haltezeit die Körner gröber werden, da die Kristallisationskeime nach ihrer Bildung ab ca. 850°C wachsen. Die Korngröße ist davon abhängig wie lange und bei welcher Temperatur die Körner nach der Keimbildung erhitzt werden. Je höher die Temperatur und je länger sie bei ihr belassen werden, umso größer können die Körner der metastabilen Aluminiumoxid-Phase werden.

Bei langen Haltezeiten bei 950°C (20 min, 30 min) und 900°C (30 min) ist zu erkennen, dass bereits Sinterprozesse einsetzen, die zur Verdichtung des Gefüges führen. Bei diesen Vorbehandlungsbedingungen ist die Temperatur hoch genug und die Verweilzeit ausreichend, dass Sintervorgänge wie in Kapitel 5.1.3. beschrieben, stattfinden. Nachdem sich aus den Aluminiumoxid-Kristallisationskeimen Körner gebildet haben, d.h. eine polykristalline Phase entstanden ist, kann sich die Mikrostruktur durch Sinterprozesse weiter verdichten. Dabei werden durch Verdampfungs-Kondensations-Mechanismen und Diffusionsprozesse Poren

eliminiert [122]. Es kommt zu einer Verdichtung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase bevor sich die Korund-Phase ausbilden kann. Dies führt im weiteren Sinterprozess dazu, dass das Gefüge der Korund-Körner, bei gleichen Sinterbedingungen wie bei den 10 min vorbehandelten Fasern, weniger dicht wird. Ursache hierfür ist vermutlich, dass aufgrund der Änderung der Kristallstruktur die Dichte der Körner zunimmt. Dadurch können zwischen den dicht gesinterten Körnern zunächst geschlossene Poren entstehen. Diese geschlossenen Poren führen zu einer geringeren Dichte des Gefüges bei der Korund-Keramikfaser, was einen negativen Einfluss auf die mittlere Festigkeit der Faser haben kann.

Während die Haltezeiten im Bereich der Bildung des metastabilen Aluminiumoxides einen großen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung haben, ist der Einfluss auf das thermische Verhalten gering. Bei gleicher Vorbehandlungstemperatur kann eine tendenzielle Abnahme des Massenverlusts bei längerer Haltezeit beobachtet werden. Viel entscheidender für das weitere thermische Verhalten der Faser ist hingegen die Temperatur, bei der die thermische Vorbehandlung stattfindet. Mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur nimmt die Massenabnahme im weiteren Brennprozess ab. Ursache hierfür ist, dass metastabiles Aluminiumoxid hygroskopisch ist. Je höher es thermisch behandelt wird, desto weniger hygroskopisch ist es und die thermisch vorbehandelte Faser adsorbiert weniger Feuchte aus der Luft. Da das Wasser desorbiert, bevor die Korund-Umwandlung stattfindet, hat es keinen Einfluss auf den Verlauf des weiteren Brennprozesses. Deshalb ist für die Wahl der Vorbehandlungsbedingungen nicht der Einfluss auf das thermische Verhalten der Faser ausschlaggebend, sondern der Einfluss auf die Mikrostruktur. Hierzu wurden die Mikrostrukturen der fertig gesinterten Korund-Keramikfaser im Hinblick auf ihre thermische Vorbehandlung untersucht. Bei gleicher Sintertemperatur besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Haltezeit bei der thermischen Vorbehandlung und der Korngröße. Wie oben bereits erwähnt, zeigt es sich, dass bei 10 min thermischer Vorbehandlung das dichteste Gefüge der Korund-Körner erhalten wird, was bei einer thermischen Vorbehandlungstemperatur mit 850°C und einer Sintertemperatur von 1375°C zu einem Maximum der mittleren Festigkeit der Korund-Keramikfaser führt.

Es wird deutlich, dass sowohl die thermische Vorbehandlung als auch die Sintertemperatur die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser beeinflussen. So ist zu erkennen, dass mit zunehmender Sintertemperatur, unabhängig von der thermischen

Vorbehandlung, die Korngrößen nach einem exponentiellen Wachstumsgesetz zunehmen. Dabei beeinflussen die thermischen Vorbehandlungen das Wachstumsgesetz kaum. Während die Korngröße nicht direkt durch die thermische Vorbehandlung beeinflusst wird, hat die Temperatur der thermischen Vorbehandlung neben der Sintertemperatur einen starken Einfluss auf das Gefüge.

Die Zunahme der Sintertemperatur, bei einer thermischen Vorbehandlung mit 850°C, wirkt sich auf das Gefüge aus. Bei 1350°C und 1375°C bilden die Körner ein dichtes Gefüge, bei dem nur wenige intergranulare Poren zu beobachten sind. Höhere Sintertemperaturen hingegen zeigen mit zunehmender Temperatur eine Zunahme an intragranularen Poren, während die Kornmorphologie gleich bleibt. Bei 900°C und 950°C ist die Veränderung im Gefüge nicht zu beobachten. Die höheren Sintertemperaturen führen bei 900°C lediglich zu einer Kornvergrößerung, die möglicherweise mit einer Verdichtung des Gefüges einhergeht. Bei 950°C thermischer Vorbehandlung führt die höhere Sintertemperatur dazu, dass sich die plättchenförmigen Korund-Körner zu globularen Körnern entwickeln, die ein dichteres Gefüge bilden.

Die Veränderungen in der Kornmorphologie und des Korn-Gefüges wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern aus. Die geringere Dichte des Gefüges und die plättchenförmigen Körner bei 950°C Vorbehandlungstemperatur bewirken, dass die mittleren Festigkeiten und E-Moduln, im Vergleich zu den bei 850°C und 900°C vorbehandelten Korund-Keramikfasern, deutlich niedriger sind. Daraus wird ersichtlich, dass eine thermische Vorbehandlung der Korund-Keramikfaser bei 950°C nicht geeignet ist, um gute mechanische Eigenschaften zu erhalten. Die mittleren Festigkeiten bei den Sintertemperaturen 1450°C und 1425°C, bei 900°C und 950°C thermisch vorbehandelten Korund-Keramikfasern, unterscheiden sich nicht. Die hohen Sintertemperaturen scheinen die Unterschiede, welche die metastabile Aluminiumoxid-Phase aufweist, zu eliminieren. Bei niedrigeren Sintertemperaturen wird deutlich, dass die thermische Vorbehandlung die mittlere Festigkeit beeinflusst. Dabei wird erkennbar, dass bei einer thermischen Vorbehandlung für 10 min bei 850°C und einer Sintertemperatur von 1375°C ein Optimum in der Mikrostruktur erreicht wird. Dies führt zu einem Maximum der Festigkeit von 2100 ± 200 MPa. Bei dieser optimierten Struktur ist das Zusammenspiel von Kornmorphologie, Korngröße (190 ± 20 nm) und Gefüge der Korund-Körner optimal. Aus den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass bei dieser

Korund-Keramikfaser das Gefüge sehr dicht ist und dadurch die Körner viele Kontaktflächen zu benachbarten Körnern aufweisen. Es liegt keine intragranulare Porosität vor, welche diese starken intergranularen Wechselwirkungen, durch viele Kontaktflächen, schwächen können. Es ist aber kein direkter Zusammenhang zwischen der Korngröße (D) und der mittleren Festigkeit (F) der Korund-Keramikfasern erkennbar, wie es in der Literatur bisher beschrieben ist ($F \propto D^{-1/2}$) [134]. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, dass neben der Korngröße, noch andere Faktoren für eine hohe mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser wichtig sind.

Untersuchungen zum Einfluss der Heizraten zeigen, dass sowohl die untersuchte Heizrate bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase als auch die Heizrate nach ihrer Bildung keinen großen Einfluss haben. Aus früheren Untersuchungen war bereits bekannt, dass schnellere Heizraten als $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase zu schlechteren Fasereigenschaften führen [34]. Daher wurde nur untersucht, ob eine langsamere Heizrate zu einer Verbesserung führt. Es wird deutlich, dass die Heizraten die mikrostrukturelle Entwicklung der Faser beeinflusst. Die langsamere Heizrate aber einen geringfügigen negativen Einfluss auf das Gefüge der Körner und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser hat. Aus den Untersuchungen hat sich ergeben, dass die bisher verwendete Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase bereits optimal gewählt war.

Bei den untersuchten Heizraten von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ nach der Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase zeigt sich, dass die Heizrate keinen Einfluss auf die Korngrößen und mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser hat. Es stellt sich heraus, dass höhere Heizraten zu einem dichteren Gefüge der Körner führen, diese Verdichtung aber vermutlich mit intragranularer Porosität einhergeht, so dass die mittlere Festigkeit der Korund-Keramikfaser nicht beeinflusst wird. Aus diesen Untersuchungen ist zu erkennen, dass die Heizraten nicht die ausschlaggebenden Parameter für die Optimierung der Korund-Keramikfaser sind.

Die ebenfalls untersuchten Haltezeiten bei der Sintertemperatur von 1350°C zeigen, dass eine Haltezeit von 5 min ausreichend ist, um eine dichte Kornstruktur zu erhalten, die auch bei längeren Haltezeiten zu keiner optimierten Struktur führen. Im Gegenteil bewirken längere Haltezeiten eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bei gleichbleibender Mikrostruktur, da einzelne Filamente miteinander

versintern und dabei Oberflächendefekte beim Ablösen der Fasern voneinander entstehen.

Es zeigt sich, dass die entscheidenden Größen zum einen die thermischen Vorbehandlungsbedingungen und zum anderen die Sinter Temperatur sind.

Aus allen diesen Untersuchungen wird deutlich, dass die Bildung und Entwicklung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase entscheidend für die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfaser sind. Dabei sind Vorbehandlungstemperatur und Haltezeit, sowie die Sinter Temperatur, die entscheidenden Parameter, um die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser zu optimieren.

Während die Variation der Parameter beim Brennprozess vergleichsweise wenig Einfluss auf die Kornmorphologie, Korngröße und das Gefüge hat, wird die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser durch das Verändern der Menge an Sinteradditiven stärker beeinflusst. Untersuchungen zum Einfluss von Silicium und Magnesium als Sinteradditive zeigen, dass Sinteradditive die Mikrostruktur, das thermische Verhalten und die mechanischen Eigenschaften von Korund-Keramikfasern bereits bei kleinen Mengen an Sinteradditiven stark beeinflussen.

Der Einfluss der Sinteradditive macht sich beim thermischen Verhalten insofern bemerkbar, dass mit zunehmender Menge an Sinteradditiven die Phasenumwandlungstemperatur zu Korund zunimmt (Abb. 6.2). Wie in der Literatur beschrieben [106], stabilisieren Verunreinigungen die weniger geordnete metastabile Aluminiumoxid-Phase und es ist eine höhere Temperatur nötig, um sie in Korund umzuwandeln. Neben dem Einfluss auf die Phasenumwandlung, beeinflussen die Sinteradditive auch die Massenabnahme im Verlauf des Brennprozesses. Dabei hat der hochreine Korund den geringsten Massenverlust, der Si-arme und der Korund mit MgO etwas mehr. Der stärkste Massenverlust tritt, nach einer thermischen Vorbehandlung bei 850 °C bzw. 900 °C, beim Korund mit SiO₂ und MgO auf. Wie bei den Untersuchungen zum Brennprozess ist zu erkennen, dass der größte Massenverlust bis 200 °C auftritt. Auch hier ist er durch die Desorption von Wasser verursacht. Die Sinteradditive scheinen die Hydrophilie der Oberfläche der Korund-Keramikfaser zu beeinflussen. Dabei gilt, je mehr Sinteradditive enthalten sind, umso hydrophiler ist die Oberfläche. Da die Wasseradsorption keinen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung der Faser hat, ist dieser Effekt für den weiteren Verlauf

des Brennprozesses nicht entscheidend. Wichtiger ist die Beobachtung, dass der Massenverlust zwischen 200°C und 600°C ebenfalls durch die Sinteradditive beeinflusst werden kann. Während die hochreine, die Si-arme und die Korund-Keramikfaser mit MgO ab 200°C keinen Massenverlust mehr aufweisen, ist bei der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO noch ein geringer Massenverlust erkennbar. Vermutlich hemmen die großen Mengen an Sinteradditiven (0,7 Gew.% SiO₂ und 0,5 Gew.% MgO) die Korngrenzenmobilität so stark, dass auch die Diffusionsprozesse der Pyrolyseprodukte aus der Faser gehemmt werden und diese erst bei höherer Temperatur bzw. nach nochmaligem Erhitzen, die Faser verlassen können.

Neben dem Einfluss auf das thermische Verhalten, beeinflussen die Sinteradditive auch die Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase. Bei allen untersuchten Korund-Typen liegt bereits bei 850°C die metastabile Phase vor, allerdings unterscheiden sie sich stark in ihrer Mikrostruktur (Abb. 6.3). Der Si-arme und der Korund-Typ mit MgO haben eine sehr feinkörnige Mikrostruktur, während der hochreine Korund und der Korund mit SiO₂ und MgO bereits deutlich größere Körner aufweisen. Auch die Dichte des Gefüges wird beeinflusst. So führt eine geringe Menge an Silicium (94 ppm) dazu, dass die Dichte des Gefüges der metastabilen Aluminiumoxid-Phase verringert wird, und Magnesium (0,5 Gew.% MgO) bewirkt, wie in der Literatur beschrieben, dass die Dichte zunimmt [91,9,97]. Die Kombination von größeren Mengen an SiO₂ (0,7 Gew.%) und MgO (0,5 Gew.%) bewirken, dass eine Verdichtung des Gefüges stattfindet. Bei 900°C thermischer Vorbehandlung unterscheiden sich die Mikrostrukturen der metastabilen Aluminiumoxid-Phasen nicht mehr so stark (Abb. 6.4). Ursache hierfür ist vermutlich, dass die sehr viel kleineren Körner, die zunächst bei der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO entstehen, eine deutlich höhere Oberflächenenergie haben, als die größeren Körner der hochreinen und der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO, so dass sie zwischen 850°C und 900°C schneller wachsen.

Die Unterschiede in der Entwicklung der Mikrostruktur der metastabilen Aluminiumoxid-Phase machen sich auch in der Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser bemerkbar. Während die Körner des hochreinen Korundes globular und stark facettiert sind, haben die Körner der anderen Korund-Typen eine weniger symmetrische Form. Nicht nur in der Kornmorphologie unterscheiden sich die Körner, auch die Korngrößen sind sehr unterschiedlich: Der hochreine Korund und die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO haben bei niedrigen Sintertemperaturen

Korngrößen von ca. 200 nm. Die Körner der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO sind mit ca. 300 nm deutlich größer. Bei höheren Sintertemperaturen bleiben die Körner der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO mit max. 300 nm deutlich kleiner als die Körner der anderen Korund-Typen bei entsprechender Versuchsanordnung. Die Kombination von Silicium und Magnesium scheint das Kornwachstum zu hemmen, so dass auch bei hohen Sintertemperaturen (1450°C) Körner von ca. 300 nm Größe entstehen. Beim hochreinen Korund sind die Körner bei hohen Sintertemperaturen deutlich größer (bis zu 450 nm). Ursache hierfür ist, dass die Korngrenzen keine Hemmung durch Fremdatome erfahren und auch die Poren das Kornwachstum nicht stark hemmen. Bei der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO nehmen die Korngrößen abhängig von der Vorbehandlungsbedingung bei 1450°C auf 500 - 600 nm zu. Die starke Hemmung des Kornwachstums mit zunehmender Sinter Temperatur ist daher nur bei der Kombination von SiO₂ und MgO gegeben. Bei allen anderen Korund-Typen, nehmen die Korngrößen mit steigender Sinter Temperatur stark zu.

Neben der Korngröße wird auch die Dichte der Korund-Keramikfaser durch die Sinteradditive beeinflusst. Die niedrigste Porosität weist die Korund-Keramikfaser mit MgO mit 3 % auf. Die höchste Porosität hat wie erwartet die Si-arme Korund-Keramikfaser (9 %). Die Porosität der hochreinen (7 %) und der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO (5 %) liegt dazwischen. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen zur Dichte von Korund mit Sinteradditiven, die in der Literatur beschrieben sind [91].

Bei hochreinem Korund liegt ausschließlich eine intergranulare Porosität vor, während bei den anderen Korund-Typen sowohl intergranulare als auch intragranulare Poren beobachtet werden können. Bei der Si-armen Korund-Keramikfaser sind nur wenige intragranulare Poren und mehr intergranulare zu beobachten. Die Korund-Keramikfaser mit MgO hingegen hat hauptsächlich eine intragranulare Porosität, die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO hat wenige intragranulare Poren und etwas mehr intergranulare.

Diese Unterschiede in der Porosität, Korngröße und Kornmorphologie wirken sich auch auf die mechanischen Eigenschaften der Korund-Keramikfasern aus. Die besten mechanischen Eigenschaften hat die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO. Bei zunehmender Sinter Temperatur nehmen die mittleren Festigkeiten dieses Korund-Typs tendenziell ab. Bei der Korund-Keramikfaser mit MgO liegt ein

Maximum in der mittleren Festigkeit mit 1600 ± 200 MPa bei einer thermischen Vorbehandlung mit 10 min bei 900°C und einer Sintertemperatur von 1400°C vor, sonst liegen die Festigkeiten zwischen 1100 MPa und 1400 MPa. Die geringsten Festigkeiten haben die hochreinen und Si-armen Korund-Keramikfasern mit 1000 bis 1300 MPa. Ursache für die geringen Festigkeiten der Si-armen und der hochreinen Korund-Keramikfasern können deren vergleichsweise hohe Porosität, die hauptsächlich intergranular vorliegt, sein. Bei der hochreinen Korund-Keramikfaser kommt hinzu, dass die regelmäßig geformten Körner leichter voneinander abzulösen sind, als die unregelmäßiger geformten des Korundes mit SiO_2 und MgO. Bei der Si-armen Korund-Keramikfaser kann die große Korngröße die Festigkeit negativ beeinflussen. Die Korund-Keramikfaser mit MgO kann bei einer bestimmten Prozessführung ein Maximum in der Festigkeit erreichen. Bei diesem Maximum kommt es wie beim Korund mit SiO_2 und MgO bei 1375°C (thermische Vorbehandlung: 10 min bei 850°C) zu einem optimalen Zusammenspiel der Parameter Korngröße, Kornmorphologie und inter- und intragranulare Porosität.

Die Sinteradditive können im Gegensatz zum Brennprozess die E-Moduln stark beeinflussen. Während bei den Versuchsreihen mit Sinteradditiven beim Korund mit SiO_2 und MgO die E-Moduln ca. 250 GPa betragen, liegen die E-Moduln vom Korund mit MgO deutlich höher bei 270 GPa bis 400 GPa. Der hochreine Korund hat geringere E-Moduln zwischen 170 – 260 GPa und der Si-arme Korund hat ähnliche E-Moduln wie der Korund mit SiO_2 und MgO. Die Sinteradditive können daher die Steifigkeit der Fasern verändern. Durch die Zugabe von Sinteradditiven kann, im Vergleich zum hochreinen Korund, eine höhere Steifigkeit der Korund-Keramikfaser erzielt werden.

Diese Untersuchungen zur Optimierung der Korund-Keramikfaser zeigen, dass die Mikrostruktur und die damit einhergehenden mechanischen Eigenschaften von Korund durch die Prozessführung und Zugabe von Sinteradditiven optimiert werden kann. Dabei haben unterschiedliche Parameter in der Optimierung eine unterschiedliche Wichtigkeit. Den stärksten Einfluss auf die Mikrostruktur haben die Sinteradditive. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass Sinteradditive die Korngröße, Kornmorphologie und das Gefüge der Korund-Körner stark beeinflussen. Es zeigt sich, dass die Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO die besten mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur erreicht. Aber auch die Parameter

im Brennprozess haben einen Einfluss auf die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser. Durch die Wahl der geeigneten Parameter im Brennprozess kann daher die Mikrostruktur der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO zu einem Maximum mit einer mittleren Festigkeit von 2100 MPa führen. Dabei ist die Wahl der Bedingungen bei der thermischen Vorbehandlung entscheidend. Aber auch die Sinter Temperatur beeinflusst die Mikrostruktur. Andere Parameter wie die Heizraten und Haltezeiten spielen eher eine untergeordnete Rolle, sollten aber nicht vernachlässigt werden.

8.2. Hochtemperaturverhalten

Die Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten der hergestellten Korund-Keramikfasern ergeben, dass die Sinteradditive das Kornwachstum bei hohen Temperaturen stark beeinflussen. Bei allen untersuchten Fasern tritt gehemmtes Kornwachstum auf ($n > 2$). Dabei ist die Hemmung abhängig von der Auslagerungstemperatur und den zugesetzten Sinteradditiven.

Bei 1200 °C findet bei allen untersuchten Fasern kein bzw. nur geringes Kornwachstum statt. Die Sinteradditive Silicium und Magnesium bewirken, dass sich nach 1 bis 2 h Auslagerungszeit bei den Si-armen, den Korund-Keramikfasern mit MgO und den Korund-Keramikfasern mit SiO_2 und MgO eine stabile Korngröße ausbildet, die bei längeren Verweildauern bei 1200 °C keinem weiteren Kornwachstum unterliegen. Ursache hierfür ist vermutlich, dass die Sinteradditive die Korngrenzenmobilität bei der entsprechenden Größe von ca. 450 bzw. 200 nm so stark herabsetzen, dass kein Kornwachstum mehr stattfinden kann. Nach dem Modell von Dillon bildet sich bei diesen drei Korund-Keramikfasern vermutlich eine Korngrenzenstruktur des Typs I aus. Das gehemmte Wachstum bei der hochreinen Korund-Keramikfasern kann nicht durch Sinteradditive hervorgerufen werden. Daher liegt die Annahme nahe, dass die Porosität der Faser zu einer Hemmung des Kornwachstums führt. Die Poren hemmen das Kornwachstum aber nicht so stark, dass sich eine stabile Korngröße entwickelt. Bei der Faser Nextel 610 bewirkt die Kombination von Siliciumdioxid und Eisen(III)oxid zwar eine Hemmung des Kornwachstums, diese ist aber nicht so stark, dass das Kornwachstum ganz unterbunden wird. Die Kombination von Silicium und Magnesium scheint daher eine bessere Stabilisierung der Kornstruktur bei 1200 °C zu bewirken als die Kombination

von Silicium und Eisen. Trotz des Kornwachstums der Faser Nextel 610 und der hochreinen Korund-Keramikfaser zeigen alle untersuchten Fasern nach 100 h Auslagerungen bei Raumtemperatur keinen Festigkeitsverlust bei den durchgeführten Zugversuchen. Daher ist zu erkennen, dass die Mikrostruktur aller untersuchten Korund-Keramikfasern bei 1200°C langzeithochtemperaturstabil ist. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der Auslagerungen bei 1300°C. Bei dieser Temperatur macht sich der Einfluss der Sinteradditive viel deutlicher bemerkbar. Während bei der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO bei 100 h bereits Riesenornwachstum auftritt, kann bei allen anderen normales Kornwachstum beobachtet werden. Aufgrund des Riesenornwachstums nimmt die Festigkeit der ausgelagerten Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO so stark ab, dass keine Festigkeitsmessung mehr möglich ist. Bei den anderen untersuchten Fasern kann trotz des stärkeren Kornwachstums die Festigkeit der Fasern nach der Auslagerung bestimmt werden. Dabei ist die Festigkeit der Si-armen und der Korund-Keramikfaser mit MgO unverändert gegenüber der Ausgangsfestigkeit. Die Festigkeit der hochreinen Korund-Keramikfasern und der Faser Nextel 610 nimmt leicht ab. Aufgrund des teilweise starken Kornwachstums ist es erstaunlich, dass die Festigkeiten der Fasern nicht stärker abnehmen. Diese Ergebnisse widersprechen den Untersuchungen aus der Literatur, dass mit zunehmender Korngröße die Festigkeit der Fasern abnimmt [134, 154]. Ursache hierfür ist möglicherweise, dass bei der Kornvergrößerung die Wechselwirkungen der Körner im Gefüge nicht beeinflusst werden.

Da das Kornwachstum der Si-armen, der Korund-Keramikfaser mit MgO und der Faser Nextel 610 global eine starke Hemmung aufweist, kann angenommen werden, dass diese drei Fasern bei 1300°C langzeithochtemperaturstabil sind. Bei der hochreinen Korund-Keramikfaser hingegen zeichnet sich ab, dass nach anfänglicher Hemmung durch die Porosität stärkeres Kornwachstum auftritt, welches bei längerer Auslagerung vermutlich zur weiteren Abnahme der Faserfestigkeit führt. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass die hochreine und die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO bei 1300°C nicht langzeithochtemperaturstabil sind.

Bei 1400°C nehmen die Korngrößen aller untersuchten Korund-Keramikfasern deutlich zu. Daher können nach 100 h Auslagerung nur noch die Festigkeiten der Si-armen Korund-Keramikfaser und der Faser Nextel 610 gemessen werden. Dabei liegen die gemessenen Festigkeiten mit 300 MPa und 1300 MPa deutlich unter der

Ausgangsfestigkeit. Die Abnahme der Festigkeit ist nicht verwunderlich, da nach 100 h Auslagerung die Korngrößen deutlich zunehmen und dadurch zu einer Erhöhung der Sprödigkeit der Fasern führen. Nimmt die Korngröße im Vergleich zur Ausgangskorngröße deutlich zu (Faktor 3 oder mehr), so wird wie in der Literatur eine starke Abnahme in der Faserfestigkeit beobachtet. Bei geringerem Kornwachstum (Faktor 2) ist das nicht der Fall.

Da die Korund-Keramikfasern bereits bei 1400°C ein sehr starkes Kornwachstum aufweisen, ist es zu erwarten, dass bei 1600°C ebenfalls starkes Kornwachstum auftritt. Bei dieser Temperatur tritt bei alle untersuchten Fasern anomales Kornwachstum auf, wie es bereits bei 1300°C und 1400°C bei der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO zu beobachten ist.

Aus den Untersuchungen zum Kornwachstum geht hervor, dass alle untersuchten Korund-Keramikfasern bis 1200°C hochtemperaturstabil sind. Einige der Fasern (Si-arme, mit MgO und Nextel 610) weisen auch noch bei 1300°C Hochtemperaturstabilität auf. Aufgrund dieser Untersuchungen ist anzunehmen, dass die Fasern prinzipiell bis zu 1200°C bzw. 1300°C eingesetzt werden können.

Unter mechanischer Beanspruchung tritt bei polykristallinen Werkstoffen Kriechen auf, was die Einsetzbarkeit bei hohen Temperaturen limitieren kann. Daher wurden Hochtemperaturkriechversuche durchgeführt. Aus Kapazitätsgründen (Universität Bremen) konnten nur wenige Kriechversuche bei 1000°C durchgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass die Kriechrate der Korund-Keramikfasern abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung ist. Die höchste Kriechrate, bei gleicher Belastung, kann bei der Korund-Keramikfaser mit MgO beobachtet werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der Literatur, dass MgO das Kriechverhalten von Korund negativ beeinflusst [81, 161]. Die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO weist eine ähnliche Kriechrate wie der hochreine Korund auf. Der negative Effekt, den Magnesium auf das Kriechverhalten von Korund hat, scheint durch den positiven Effekt von Silicium aufgehoben zu werden. Interessant ist, dass bei hochreinen und Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO (Si/Mg 1,4) ähnliche Korngrößen vorliegen, wohingegen die anderen hergestellten Korund-Typen deutlich größere Körner aufweisen. Die Ursache hierfür ist möglicherweise, dass die Kombination von Si und Mg bei einem Si/Mg Verhältnis von 1,4 zu ähnlichen Aktivierungsenergien für die Kornbildung und das Kriechen führt. Um die genauen

Ursachen für dieses ähnliche Verhalten in der Kornbildung und beim Kriechen zu klären, sollten weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

Aufgrund der Ergebnisse des Hochtemperaturkriechverhaltens kann festgestellt werden, dass die selbst hergestellten Fasern bei 1000°C ähnliches Kriechverhalten wie die kommerziell erhältliche Faser Nextel 610 aufweisen. Diese Faser wird bereits in CMCs verwendet, die bis 1000°C hochtemperaturstabil sind. Daher kann angenommen werden, dass auch die selbst hergestellten Fasern mindestens bis zu dieser Temperatur eingesetzt werden können. Welcher der vier verschiedenen Korund-Typen die besten Eigenschaften für den Einsatz in CMCs, besitzt hängt davon ab, welche Eigenschaften für die Anwendung am wichtigsten sind. Wird für das Bauteil eine möglichst hohe mechanische Festigkeit gewünscht, so eignet sich die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO am besten, da diese Faser die höchsten Festigkeiten der untersuchten Korund-Typen aufweist. Dieser Faser-Typ zeigt auch bei 1000°C sehr gute Kriechbeständigkeit und mikrostrukturelle Stabilität, die aber bei 1300°C verloren geht. Deutlich geringere Festigkeiten gegenüber den Korund-Keramikfasern mit SiO₂ und MgO weisen die hochreinen und Si-armen Korund-Keramikfasern auf. Da die hochreine Korund-Keramikfaser zusätzlich geringere mikrostrukturelle Stabilität gegenüber Hochtemperaturauslagerungen zeigt, ist dieser Korund-Typ weniger geeignet für den Einsatz in CMCs, auch wenn die Kriechrate bei 1000°C ähnlich der Kriechrate von Korund mit SiO₂ und MgO ist. Die Si-arme Korund-Keramikfaser hingegen weist eine höhere Stabilität der Mikrostruktur gegenüber der Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO auf, so dass sie für Hochtemperaturanwendungen interessant ist. Aufgrund von messtechnischen Schwierigkeiten konnte das Kriechverhalten der Faser nicht untersucht werden. In der Literatur wird ein positiver Einfluss von Silicium beschrieben, so dass angenommen werden kann, dass die Si-arme Korund-Keramikfaser geringere Kriechraten aufweisen wird, als die hochreine Korund-Keramikfaser, was sie für Hochtemperaturanwendungen interessant macht. Wie die Si-arme Korund-Keramikfaser zeigt die Korund-Keramikfaser mit MgO keinen Verlust der Festigkeit nach Auslagerungen bei 1300°C, was sie ebenfalls interessant für Hochtemperaturanwendungen macht. Aufgrund ihrer etwas höheren Festigkeiten im Vergleich zur Si-armen Korund-Keramikfasern ist es denkbar sie ebenfalls in CMCs einzusetzen. Der Nachteil dieser Korund-Keramikfaser ist, dass sie höhere Kriechraten als die Korund-

Keramikfaser mit SiO_2 und MgO aufweist. Da die Kriechraten aber im Bereich der Kriechraten der Faser Nextel 610 liegen, ist es trotzdem denkbar, sie aufgrund ihrer Langzeitstabilität bei 1300°C in CMCs einzusetzen.

Es hat sich bei den Hochtemperaturuntersuchungen gezeigt, dass die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern teilweise ein ähnliches oder besseres Hochtemperaturverhalten aufweisen als kommerziell erhältliche Korund-Keramikfasern. Im Vergleich zu der Faser Nextel 610 weisen sie geringere Festigkeiten bei Raumtemperatur auf. Da die Fasern aber geringere oder ähnliche Kriechraten aufweisen und teilweise auch eine höhere mikrostrukturelle Stabilität bei hohen Auslagerungstemperaturen haben, ist es durchaus denkbar, dass diese Fasern in CMCs für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden können. Aufgrund ihres geringen Kornwachstums bei 1200°C und guten Kriechverhaltens bei 1000°C , im Vergleich zu anderen untersuchten Korund-Keramikfasern, erscheint die Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO mit ihrer hohen Festigkeit (2100 MPa) besonders gut für Hochtemperaturanwendungen in CMCs bei 1000°C geeignet zu sein.

9. Zusammenfassung

Die Strukturuntersuchungen der polykristallinen Korund-Keramikfasern ergeben, dass die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern, mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive, eine Korund-Kristallstruktur aufweisen. Die Sinteradditive sind homogen in der Korund-Phase verteilt, so dass auch an den Korngrenzen keine Anreicherung der Sinteradditive festgestellt werden kann. Abhängig vom Brennprozess und der Menge an Sinteradditiven haben die untersuchten Korund-Keramikfasern Korngrößen zwischen 150 nm und 600 nm .

Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter im Brennprozess zeigen, dass die verschiedenen Parameter die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO unterschiedlich stark beeinflussen. So haben die Heizraten bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase und nach deren Bildung keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO . Es muss nur beachtet werden, dass die Heizrate bis 600°C langsam genug gewählt wird, dass keine Pyrolysegase in der Faser eingeschlossen werden. Haltetemperaturen ($850 - 950^\circ\text{C}$) und Haltezeiten ($0 - 30\text{ min}$) im Bereich der Bildung

des metastabilen Aluminiumoxides hingegen beeinflussen die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO . Es zeigt sich, dass mit zunehmender Haltetemperatur und Haltezeit eine Strukturvergrößerung der metastabilen Phase stattfindet. Lange Haltezeiten bei 900°C und 950°C führen zum Versintern des metastabilen Aluminiumoxides, was sich nachteilig auf die Umwandlung in Korund und dessen mikrostrukturelle Entwicklung auswirkt. Die Untersuchungen zeigen, dass eine thermische Vorbehandlung von 10 min bei 850°C eine optimale mikrostrukturelle Entwicklung induziert, die bei entsprechendem Sinterprozess zu den besten Festigkeiten der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO führt. Neben der thermischen Vorbehandlung im Bereich der Aluminiumoxid-Bildung hat die Sintertemperatur einen großen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung und die Festigkeit der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO . Mit steigender Sintertemperatur nimmt die Korngröße der Korund-Körner exponentiell zu. Die Sintertemperatur beeinflusst nicht nur die Korngröße der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO , sondern auch das Gefüge. Dabei ist der Einfluss auf die Veränderung des Gefüges auch abhängig von der thermischen Vorbehandlung. Aufgrund der Einflüsse von Sintertemperatur und thermischer Vorbehandlung auf die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO kann eine maximale Festigkeit bei Raumtemperatur mit $2100 \pm 200 \text{ MPa}$ bei einer thermischen Vorbehandlung von 10 min bei 850°C und einer Sintertemperatur von 1375°C erreicht werden.

Neben der Optimierung der Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO durch den Brennprozess wurden Untersuchungen zum Zusatz von verschiedenen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigen, dass Sinteradditive die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Fasereigenschaften beeinflussen. Während die Veränderung der Parameter im Brennprozess die Kornmorphologie und das Gefüge der polykristallinen Korund-Keramikfasern vergleichsweise gering beeinflusst, haben die Sinteradditive einen sehr starken Einfluss auf die Mikrostruktur. Bei gleichem Herstellungsprozess der Korund-Keramikfaser haben Si-arme (94 ppm Silicium) und Korund-Keramikfasern mit MgO (94 ppm Silicium und 0,5 Gew.% MgO) deutlich größere Körner als hochreine und Korund-Keramikfasern mit SiO_2 und MgO (0,7 Gew.% SiO_2 , 0,5 Gew.% MgO). Ursache hierfür ist, dass die unterschiedlichen Mengen an Sinteradditiven die Korngrenzenmobilität beim Kornwachstum beeinflussen, indem

sie die Diffusionsgeschwindigkeit der Al^{3+} -Kationen hemmen oder beschleunigen. Die Kornmorphologie wird ebenfalls durch die Sinteradditive beeinflusst. Im hochreinen Korund sind die Körner globular und stark facettiert, die anderen Korund-Typen haben weniger symmetrisch geformte Körner. Auch das thermische Verhalten und die Entwicklung der Porosität der Korund-Keramikfaser werden durch die Sinteradditive verändert. Wie in der Literatur beschrieben, nimmt die Porosität der Korund-Keramikfasern mit steigender Menge an Silicium zu und mit steigender Menge an Magnesium ab. Die großen Unterschiede in der Mikrostruktur machen sich auch in den Fasereigenschaften bemerkbar. Die geringsten Festigkeiten weisen die hochreine und die Si-arme Korund-Keramikfasern mit 1000 – 1300 MPa (abhängig vom Brennprozess) auf. Etwas bessere Festigkeiten hat die Korund-Keramikfaser mit MgO , die bei den meisten Brennprozessen Festigkeiten zwischen 1100 - 1400 MPa hat und bei einer thermischen Vorbehandlung mit 10 min bei 900°C und 1400°C Sintertemperatur ein Maximum von 1600 ± 200 MPa aufweist. Die mit Abstand besten Festigkeiten hat die Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO . Bei vergleichbaren Brennprozessen liegen die Festigkeiten dieser Fasern mindestens 200 MPa höher als die Fasern der anderen Korund-Typen.

Da für die Anwendung von Korund-Keramikfasern in keramischen Verbundwerkstoffen (CMCs) nicht nur die Festigkeit bei Raumtemperatur ausschlaggebend für deren Eignung als Faserverstärkung ist, sondern auch ihr Hochtemperaturverhalten, wurden Untersuchungen zum Kornwachstum und Hochtemperaturkriechverhalten durchgeführt.

Auslagerungen bis zu 100 h bei 1200°C zeigen, dass die Fasern der verschiedenen Korund-Typen bei dieser Temperatur eine stabile Mikrostruktur haben und es zu keinem Festigkeitsverlust bei Raumtemperatur kommt. Als Vergleich wurde bei diesen Auslagerungsversuchen ebenfalls die Faser Nextel 610 untersucht, da diese Faser in CMCs Anwendung findet und ihr Hochtemperaturverhalten sie bis zu einer Temperatur von 1000°C einsatzfähig macht. Auslagerungen bei 1300°C ergeben, dass die Korund-Keramikfaser mit SiO_2 und MgO bei 100 h anomales Kornwachstum und die hochreine Korund-Keramikfaser starkes Kornwachstum aufweist, so dass diese beiden Fasern bei 1300°C nicht langzeithochtemperaturstabil sind. Die Si-arme, die Korund-Keramikfaser mit MgO und die Faser Nextel 610 zeigen zunächst starkes Wachstum, das aber zu einer stabilen Mikrostruktur führt, was keinen bzw. kaum Einfluss auf die Faserfestigkeit bei Raumtemperatur hat. Ab 1400°C zeigen

alle untersuchten Fasern sehr starkes Kornwachstum, was mit einem großen Festigkeitsverlust einhergeht, so dass sie bei dieser Temperatur nicht mehr langzeithochtemperaturstabil sind.

Die Untersuchungen zum Kriechverhalten bei 1000 °C ergeben, dass die Kriechraten der untersuchten Korund-Keramikfasern abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Faser sind. Die Korund-Keramikfaser mit MgO zeigt ein ähnliches Kriechverhalten wie die Faser Nextel 610, wohingegen die hochreine Korund-Keramikfaser und die Korund-Keramikfaser mit SiO₂ und MgO geringere Kriechraten bei gleicher Belastung aufweisen. Die Si-arme Korund-Keramikfaser konnte nicht auf ihr Kriechverhalten untersucht werden. Ein Einfluss der Mikrostruktur auf das Kriechverhalten konnte nicht festgestellt werden, da die Korngrößen aller untersuchten Fasern im Bereich des GBS (Grain Boundary Sliding) Mechanismus des Kriechens liegen und im Vergleich zu den Sinteradditiven einen geringen Einfluss auf das Kriechverhalten haben.

Die Untersuchungen zur Optimierung von Korund-Keramikfasern zeigen, dass sowohl durch den Brennprozess als auch durch den Zusatz von Sinteradditiven die Mikrostruktur und das Hochtemperaturverhalten der Korund-Keramikfasern beeinflusst werden kann. Aufgrund der Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten zeigt sich, dass alle untersuchten Fasern bei 1000 °C eingesetzt werden können, da bei dieser Temperatur kaum oder kein Kornwachstum auftritt und das Kriechverhalten ähnlich oder besser als das der bereits in CMCs eingesetzten Faser Nextel 610 ist.

10. Summary

Structural investigations of self-manufactured polycrystalline α -alumina ceramic fibers show that fibers with different amounts of silicon and magnesium doping have a single crystalline phase. This crystalline phase is α -alumina. The silicon and magnesium dopants are homogeneously mixed in the α -alumina phase, there was no enrichment detected on grain boundaries. Depending on the firing process and the amount of doping grain sizes lay between 150 nm and 600 nm.

The investigation about the influence of different parameters in the firing process of α -alumina ceramic fibers with SiO_2 and MgO shows that their influence on microstructural evolution is quite different. The heating rate up to the evolution of metastable alumina phase and thereafter does not influence the properties of the α -alumina ceramic fibers with SiO_2 and MgO , as far as the heating rate until 600°C is slow enough that pyrolysis gases are not enclosed in the fiber. However, the holding temperature (850°C - 950°C) and the hold time (0 min - 30 min) in the range of the formation of metastable alumina have a strong influence on the microstructural evolution of α -alumina ceramic fibers with SiO_2 and MgO . With increasing holding temperature and hold time structural coarsening of the metastable alumina phase appears. Long hold times at 900°C and 950°C lead to sintered metastable alumina grains. This effect is negative for the microstructural evolution of the metastable alumina phase with regard to the transformation to α -alumina. The variation of different holding temperatures and hold times shows that a thermal pretreatment of 10 min at 850°C induces an optimal microstructural evolution which leads to the best tensile strengths of the α -alumina ceramic fibers with SiO_2 and MgO , if the following sintering process is chosen well. Besides the thermal pretreatment the sintering temperature is another important factor for the microstructural evolution and tensile strength of the α -alumina ceramic fibers with SiO_2 and MgO . With increasing sintering temperature grain size grows exponentially. The sintering temperature not only influences the grain size, it also influences the grain structure of the α -alumina ceramic fiber with SiO_2 and MgO . The sintering temperature is one factor which influences the grain structure, the other factor is thermal pretreatment. Due to the influence of the sintering temperature and the thermal pretreatment on the microstructural evolution of α -alumina ceramic fiber with SiO_2 and MgO a maximal tensile strength at room temperature with 2100 ± 200 MPa can be achieved. To

reach these values the thermal pretreatment has to be 10 min at 850°C and the sintering temperature has to be 1375°C.

Besides optimization of α -alumina ceramic fibers with SiO₂ and MgO through the firing process, investigations on doping with different amounts of silicon and magnesium were made. This shows that doping influences the microstructure and properties of α -alumina ceramic fibers. Whereas the modifying parameters in the firing process have little influence on the grain morphology and the grain structure of the polycrystalline α -alumina ceramic fiber, doping strongly affects the microstructure. Manufactured via the same firing process Si-poor (94 ppm) and α -alumina ceramic fibers with MgO (94 ppm silicon and 0.5 wt% MgO) have a considerable larger grain size than ultrapure and α -alumina ceramic fibers with SiO₂ and MgO (0.7 wt% SiO₂, 0.5 wt% MgO). This is because different amounts of dopants influence the mobility of grain boundary by affecting the diffusion velocity of Al³⁺-cations. The grain morphology is also affected by doping. In ultrapure α -alumina the grain shape is globular and faceted. The other α -alumina types have more unsymmetrical shaped grains. Furthermore thermal behavior and evolution of porosity of α -alumina ceramic fiber is influenced by doping. With increasing amounts of silicon porosity rises and with increasing amounts of magnesium porosity decreases as it is described in literature. The great differences in microstructure have influence on the properties of the α -alumina ceramic fibers. The poorest tensile strengths of 1000 – 1300 MPa (in dependence of the firing process) were found with ultrapure and Si-poor α -alumina ceramic fibers. The α -alumina ceramic fibers with MgO have better tensile strengths. The tensile strengths of most firing processes are between 1100 – 1400 MPa. The process with thermal pretreatment for 10 min at 900°C and a sintering temperature of 1400°C induces a maximum in tensile strength (1600 ± 200 MPa). By far the largest tensile strengths possess α -alumina ceramic fibers with SiO₂ and MgO. Manufactured the same way their tensile strengths are 200 MPa or more higher than the tensile strengths of the other α -alumina types.

Not only the tensile strengths at room temperature are important for the application of α -alumina ceramic fibers in ceramic matrix composites (CMCs). It is also essential to know their high temperature behavior. In order to evaluate whether or not the manufactured α -alumina ceramic fibers can be used as reinforcement in CMCs their high temperature behavior was investigated. Therefore, investigations on high temperature grain growth and high temperature creep behavior were performed.

At 1200°C (testing time up to 100 h) all investigated fibers show a stable microstructure which is accompanied by no loss in room temperature tensile strength. As comparison the fiber Nextel 610 (3M) was treated the same way since this fiber is already used as reinforcement in CMCs up to 1000°C. After 100 h firing at 1300°C α -alumina ceramic fibers with SiO₂ and MgO showed abnormal grain growth, whereas with ultrapure α -alumina ceramic fiber strong normal grain growth was found. Therefore, they are not long-term high temperature stable at 1300°C. Si-poor, α -alumina ceramic fibers with MgO and the fiber Nextel 610 show strong grain growth until an equilibrium microstructure is reached. No or little loss in room temperature tensile strength is observed in this case. At 1400°C and higher all fibers show very strong grain growth which leads to a loss in room temperature tensile strength. The fibers are not long-term high temperature stable at 1400°C or above.

The investigation of the creep behavior at 1000°C shows that the creep rate of α -alumina ceramic fibers is dependent on the chemical composition. The α -alumina ceramic fiber with MgO has a similar creep behavior as the fiber Nextel 610. Ultrapure and α -alumina ceramic fibers with SiO₂ and MgO exhibit a lower creep rate at the same strain. The creep behavior of Si-poor α -alumina ceramic fibers could not be measured, because of technical problems. It is expected that their creep rate is similar to ultrapure or even better. No influence of microstructure on the creep behavior was observed. The reason is that all grain sizes of the investigated fibers were in the region of grain boundary sliding mechanism and have little influence in comparison to doping.

Investigations on optimization of α -alumina ceramic fibers show that firing process and doping influences microstructural evolution and high temperature behavior of α -alumina ceramic fibers. High temperature behavior examinations suggest that all manufactured fibers can be used as reinforcement in CMCs at temperatures up to 1000°C because they show little or no grain growth and creep behavior. This is comparable to the commercial fiber Nextel 610 which is used as reinforcement in CMCs at this temperature.

11. Experimenteller Teil

11.1. Herstellung von Korund-Keramikfasern

11.1.1. Spinnmassenherstellung

Zur Herstellung der Spinnmasse wird eine wässrige Lösung von basischem Aluminiumchlorid (Locron NK der Fa. Clariant) vorgelegt. Die Lösung des basischen Aluminiumchlorids enthält bereits die entsprechenden Mengen an Sinteradditiven. Unter Rühren wird so viel PVP zugegeben, dass ein Oxid-Polymer-Verhältnis von 70:30 vorliegt. Nachdem das PVP homogen in der Lösung verteilt ist, wird ein Teil des Wassers im Vakuum entfernt. Es wird so viel Wasser im Vakuum entfernt, dass bei den durchgeführten rheologischen Untersuchungen eine Nullscherviskosität von 200 - 300 Pa·s bei 25 °C gemessen wird.

11.1.2. Spinnprozess

Die Spinnmasse mit einer Nullscherviskosität von 200 - 300 Pa·s bei 25 °C wird in das Vorratsgefäß der Spinnanlage gefüllt und zur Entgasung über Nacht stehen gelassen. Im Trockenspinprozess wird die Spinnmasse unter Druck und mithilfe einer Spinnpumpe durch eine 90 Loch Spinndüse gepresst. Die 90er Filamentbündel werden senkrecht durch einen beheizten Spinnschacht abgezogen. Im Spinnschacht werden die Fasern verstreckt und getrocknet. Vor dem Aufwickeln werden sie mit einer Spinnpräparation benetzt, um das Verkleben der Faserbündel zu verhindern. Die Grünfaserspulen werden luftdicht verpackt gelagert.

11.1.3. Brennprozess

Die Grünfaser wird kontinuierlich im Rohofen (s. Kapitel 11.2.2) oder diskontinuierlich im Kammerofen (s. Kapitel 11.2.1.) gebrannt.

11.2. Herstellung der Proben für die Optimierung

11.2.1. Kammerofen

Im Kammerofen Typ HAT 16/18 der Firma Nabertherm werden diskontinuierlich Korund-Keramikfasern hergestellt. Dazu werden jeweils vier bis sechs ca. 20 cm lange Grünfaserbündel zwischen Keramik-Platten gespannt, so dass beim Schrumpfen der Faser während des Brennprozesses die Fasern unter Spannung bleiben können (Abb. 11.1).

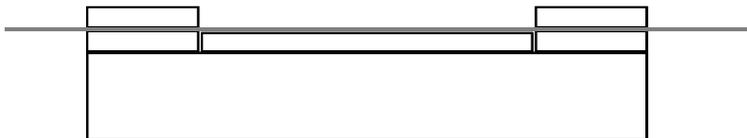


Abb. 11.1: Die Grünfaserbündel werden zwischen Keramikplatten gespannt in den Kammerofen eingebracht.

Das Heizprogramm wird entsprechend der untersuchten Parameter eingestellt. Die Heizrate, die Endtemperatur und Haltezeiten können frei gewählt werden. Bei diesem Ofen besteht auch die Möglichkeit mehrere Heizraten, Endtemperaturen und Haltezeiten nacheinander einzustellen, ohne dass der Brennprozess unterbrochen wird.

11.2.2. Rohrofen

Zur Herstellung kontinuierlicher Korund-Keramikfasern wird der Brennprozess im Rohrofen durchgeführt (Abb. 11.2). Dazu werden zwei Rohröfen hintereinander angeordnet, damit die Faser eine genügend lange Haltezeit bei der Sintertemperatur erfährt. Beide Rohröfen sind von der Firma Carbolite Furnances. Der „kleine Rohrofen“ ist vom Typ TZF 12/75 (drei Heizzonen) mit einer max. Temperatur von 1200 °C, der „große“ ist vom Typ CTI 16/75 (eine Heizzone) mit einer max. Temperatur von 1600 °C.

Abb. 11.2: Die Faser wird unter Spannung durch die Rohröfen gezogen.

Um die Faser ständig unter Spannung zu halten, wird sie über Umlenkrollen mit einem Gewicht dazwischen geführt.

Die Aufwickelgeschwindigkeit beträgt $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, was einer Verweilzeit von 5 min der Faser bei der Sintertemperatur entspricht.

11.2.3. Proben für die Untersuchungen zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase

Die Proben wurden im Muffelofen P330 der Firma Nabertherm hergestellt. Hierzu wurden sie lose auf ein Drahtgitter gelegt und mit der gewünschten Heizrate bis zur entsprechenden Temperatur erhitzt und bei dieser entsprechend belassen.

11.2.4. Auslagerungen

Die Auslagerungen wurden im Kammerofen Typ HAT 16/18 der Firma Nabertherm durchgeführt. Die Korund-Keramikfasern wurden ohne Spannung mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf die Auslagerungstemperatur gebracht und entsprechend lang bei dieser Temperatur belassen. Die Abkühlung erfolgte ohne definierte Abkühlrate.

11.3. Analysemethoden

11.3.1. Rheologie

Die Messungen werden mit einer Platte-Platte-Geometrie durchgeführt. Hierzu wird in ein Rheometer (SR 500) der Firma Rheometrics die beheizbare Pelletier-Platte eingebaut. Als Messprogramm wird das zugehörige Programm RSI Orchestrator verwendet. Es wird der „Dynamic Frequency Sweep“ Modus gewählt und im Frequenzbereich von $\omega = 0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $\omega = 250 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen. Zur Bestimmung der Masterkurve bei 25°C wird die Spinnmasse bei 15°C , 25°C , 35°C und 45°C vermessen. Die Masterkurve zur Bestimmung der Nullscherviskosität wird mit der dreiparametrischen Carreau-Gleichung gefittet.

11.3.2. DSC/TG

Die Differential Scanning Calorimetry und die Thermogravimetrie werden mit dem Gerät STA (Simultaneous Thermal Analysis) 409 der Fa. Netzsch durchgeführt. Durch das gleichzeitige Erhitzen einer Referenz mit der Probe, ist es möglich den Massenverlust und das Thermogramm gleichzeitig zu bestimmen. Zur thermischen Analyse der Fasern werden diese gemörsert und in Korund-Tiegeln eingewogen. Die Thermogramme und Massenabnahmen werden in dem Programm Proteus von Netzsch und Origin ausgewertet.

11.3.3. Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Korund-Keramikfasern werden mit dem Vertikalgoniometer PW 1050 mit der Steuereinheit PW der Firma. Philips aufgenommen. Die Röntgenstrahlung ist die Kupfer K_{α} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 154 pm. Die Probe wird in Faserform parallel auf den Probenträger geklebt oder als Pulver auf einen Klebestreifen der Fa. Tesa aufgestreut. Zur Auswertung der Daten wird die Software „ADM Software Version 4.1“ verwendet.

11.3.4. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen werden mit zwei verschiedenen Geräten aufgenommen. Das ältere Gerät DSM 962 der Fa. Zeiss hat eine Wolframkathode als Detektor. Das neue Gerät Auriga Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss hat einen Si-Detektor. Zur Probenpräparation werden die Fasern mit Pt/Pd besputtert. Die Schichtdicke des Sputters beträgt 3 - 5 nm. Die graphische Auswertung der Korngrößen erfolgte am PC mit dem Programm Lince (TU Darmstadt). Dazu wurden die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchflächen herangezogen, da keine glatten Schnitte aller Fasern vorlagen. Es wurde über mindestens 50 Korngrößen ein Mittelwert gebildet. Da bei dieser Methode dreidimensionale Effekte der Bruchflächen nicht berücksichtigt werden konnten, sind diese Werte nicht als Absolutwerte zu sehen, sondern als Relativwerte, die im Rahmen dieser Arbeit miteinander verglichen werden.

Zur Untersuchung der Porosität wurden FIB-Schnitte der Fasern gemacht und mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss aufgenommen. Bei diesen Aufnahmen wurde mit der Software Lince die Porosität bestimmt.

11.3.5. EDX

Die EDX-Aufnahmen wurden im Auriga Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss gemacht. Als EDX Detektor ist der Oxford Instruments INCA Synergy X-Max 50 Detektor eingebaut. Die Proben werden vor der Messung mit Pt/Pd besputtert. Die Dicke der Sputterschicht beträgt 3 - 5 nm.

11.3.6. Hochauflösende TEM-Aufnahmen

Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurden im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung des Transmissionsmikroskops CM 30ST der Fa. Philips betrug 300 kV. Die Aufnahmen wurden mit einer Gatan CCD Kamera gemacht. Zur Auswertung der Daten wurde die Software Digital Micrograph 3.6.1. verwendet.

11.3.7. Chloranalyse

Die Proben für die Chloranalysen werden im Kammerofen hergestellt. Aufgrund der großen Mengen an benötigtem Fasermaterial werden die Fasern ohne Spannung gebrannt.

Die Chloranalyse wird bei der Firma Clariant in Gersthofen durchgeführt. Hierzu wird jeweils 1g der zu untersuchenden Faser eingewogen. Es erfolgte ein Soda/Pottasche Aufschluss. Der Supernatant wird mit 6 %-iger Schwefelsäure/PVA und einem 10 ml Chloridstandard aufgestockt und die Lösung mit Silbernitrat potentiometrisch titriert. Der Chlorgehalt wird durch den Vergleich mit dem Leerwert berechnet.

11.3.8. Festigkeitsmessungen und E-Modul-Bestimmung

Die Festigkeitsmessung und E-Modul Bestimmung erfolgt mit dem Fafegraph HR und Favimat der Firma Textechno. Die Einzelfasern werden mit 10 mm Einspannlänge zwischen zwei Abzugsklemmen eingespannt. Nach einer Vorspannung von 0,1 cN werden die Fasern mit $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ Prüfgeschwindigkeit belastet. Aus den durchgeführten Versuchen werden, aus mindestens 20 Versuchen, die 6 besten Werte zur Bestimmung des Mittelwertes der Festigkeit und der E-Moduln ausgewählt, da durch geringfügig schräges Einspannen der Fasern deutlich schlechtere Festigkeiten erzielt werden. Die Auswertung der Zugversuche erfolgt mit der zum Messgerät zugehörige Software. Die Mittelwertbestimmung erfolgt in Excel.

11.3.9. Kriechversuche

Die Kriechversuche wurden an der Universität Bremen im Institut Keramische Werkstoffe und Bauteile durchgeführt. Die Messanordnung zur Durchführung der Kriechversuche ist Eigenbau. In die Spannvorrichtung des Kriechprüfgerätes wurden Einzelfasern mit ca. 50 mm Länge eingespannt und bei einer Temperatur von 1000°C mit unterschiedlichen Gewichten belastet (Abb. 11.3). Hierzu wurde ein Thermoelement Typ S zur Regelung der Ofentemperatur und ein Thermoelement des Typ K zur Messung der Temperatur des Messaufbaus verwendet. Der Wegesensor zur Messung der Ausdehnungsgeschwindigkeit ist ein kapazitiver Sensor der Firma Micro Epsilon Typ: Cappa NCDT Serie 600 mit einem Messbereich von 1 mm.

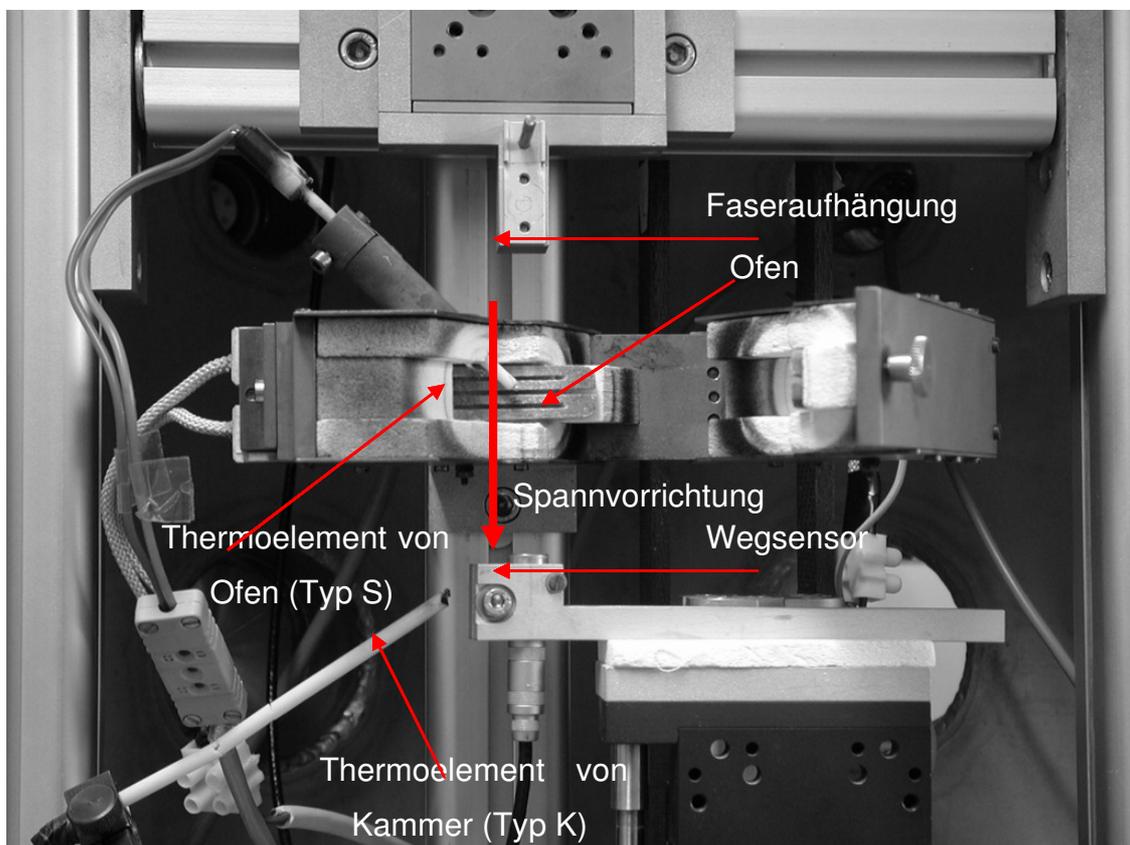


Abb. 11.3: Prüfaufbau für Kriechexperimente.

12. Literatur

- [1] Y.M. Agamawi, J. White, *The System Al₂O₃-TiO₂-SiO₂*, Trans. Brit. Ceram. Soc. 51 [5] (1952) 293-325
- [2] S. Al-Assafi, T. Cruse, J.H. Simmons, A.B. Brennan, M.D. Sacks, *Sol-gel processing of continuous mullite fibers*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 15 (1994) 1060-1067
- [3] R.J. Angel, C.T. Prewitt, *Crystal structure of mullite a reexamination of the average structure*, Am. Min. 71 (1986) 1476-1482
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J.J. Melendez-Martinez, T.A. Cruse, R.E. Koritala, J.L. Routbort, K.C. Goretta, *Compressive creep of mullite containing Y₂O₃*, Act. Mater. 50 (2002) 4325-4338
- [5] E. Arzt, M.F. Ashby, R.A. Verrall, *Interface Controlled Diffusional Creep*, Acta Metall. 31 [12] (1983), 1977-1989
- [6] I.-J. Bae, S. Baik, *Abnormal Grain Growth of Alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 80 [5] (1997) 1149-56
- [7] S.I. Bae, S. Baik, *Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina*, J. Am. Ceram. Soc., Volume 76, Issue 4 (1993) 1065-1067
- [8] M. Bäurer, *Kornwachstum in Strontiumacetat*, Dissertation, Universität Karlsruhe 2008
- [9] R.D. Bagley, D.L. Johnson, *Effect of magnesia on grain growth in alumina*, Adv. Ceram. 10 (1984) 666-678
- [10] T. Ban, K. Okada, *Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition*, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 227-230
- [11] C. Baudin, J.S. Moya, *Influence of titanium dioxide on the sintering and microstructural evolution of mullite*, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C-134
- [12] S.J. Bennison, M.P. Harmer, *Swelling of hot-pressed alumina*, J. Amer. Ceram. Soc. 68 (11) (1985) 591-7
- [13] M.-H. Berger, V. Lavaste, A.R. Bunsell, *Properties and Microstructures of Small-Diameter Alumina-Based Fibers*, aus: A.R. Bunsell, M.-H. Berger, *Fine Ceramic Fibers*, Marcel Dekker, New York Basel, 1999
- [14] J.D. Birchall, *The preparation and properties of polycrystalline aluminium oxide fibers*, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 82 (1983) 143-145
- [15] J.E. Blendell, W.C. Carter, C.A. Handwerker, *Faceting and wetting transitions of anisotropic interfaces and grain boundaries*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (7) (1999) 1889-1900
- [16] P. Brand, G. Ziegenbalg, K. Köhnkem, *Kinetics and mechanism of corundum formation in the thermal decomposition of basic aluminium chloride gels*, Crystal Research and Technology 29 (1994) 179-186
- [17] K.D. Budd, M.D. Wilson, *Ytria-alumina fibers*, US Patent 5,348,918, Fa. 3M (1994)
- [18] R.J. Brook, *Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties*, Proceedings of the British Ceramic Society 32 (1982) 7-24.
- [19] A.R. Bunsell, M.-H. Berger, *Fine Ceramic Fibers*, Marcel Dekker, New York Basel, 1999

- [20] A.R. Bunsell, M.-H. Berger, *Fine diameter ceramic fibers*, J. Europ. Ceram. Soc. 20 (2000) 2249-2260
- [21] J.E. Burke, D. Turnbull, *Recrystallization and grain growth*, Progress in Metal Physics 3 (1952) 220-292
- [22] A. Caballero, M. Ocaña, *Synthesis and structural characterization by X-ray absorption spectroscopy of tin-doped mullite solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1910-14
- [23] J.W. Cahn, *The impurity-drag effect in grain boundary motion*, Acta Metall. 10 (1962) 789-98
- [24] R.M. Cannon, W.H. Rhodes, A.H. Heuer, *Plastic deformation of fine-grained alumina (Al₂O₃): I. Interface-controlled diffusional creep*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1-2) (1980) 46-53.
- [25] W.R. Cannon, T.G. Langdon, Review: *Creep of ceramics, Part 1 Mechanical characteristics*, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1-50
- [26] W.R. Cannon, T.G. Langdon, Review: *Creep of ceramics, Part 2 An examination of flow mechanisms*, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1-20
- [27] T.-Y. Chan, S.-J. Liu, S.-T. Lin, *Effects of high concentrations of liquid phase and magnesia on the grain growth of alumina*, Ceramics International Volume 24, Issue 8 (1998) 617-625
- [28] K.-C. Chen, Eur. Patent Appl. 0600588A1, Sept. 30, 1993
- [29] L. Chen, B. Wang, S. Lui, Y. Yan, *Preparation of mullite fibers*, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1494-1498
- [30] B. Clauss, *Preparation and Characterization of spinning dopes for dry-spinning of continous alumina green fibers*, Angewandte Makromolekulare Chemie 217 (1994) 139-158
- [31] B. Clauß, R. Schäfer, B. Schmid, H. Bertagnolli, W. Oppermann, *Untersuchungen zur Herstellung Yttrium-stabilisierter Zirconiumoxidfasern*, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band 15 (2000) Heft 1
- [32] B. Clauß, *Fasern und Preformtechniken zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe*, aus: W. Krenkel, Keramische Verbundwerkstoffe, Wiley-VCH Verlag Weinheim 2003
- [33] B. Clauß, D. Schawaller, *Modern Aspects of Ceramic Fiber Development*, Advances in Science and Technology 50 (2006) 1-8
- [34] B. Clauß, ITCF Denkendorf, private Korrespondenz, 2010
- [35] B. Clauß, in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry (in Vorbereitung)
- [36] N. Claussen, J. Jahn, *Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 228
- [37] G. Corman, Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 (1991) 1745-66
- [38] F. Deleglise, M.H. Berger, D. Jeulin, A.R. Bunsell, *Microstructural stability and room temperature properties of the Nextel 720 fiber*, J. Europ. Ceram. Soc. 21 (2001) 569-580
- [39] F. Deleglise, M.H. Berger, A.R. Bunsell, *Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanism of mullite/alumina fiber*, J. Europ. Ceram. Soc. 22 (2002) 1501-1512
- [40] S.J. Dillon, M.P. Harmer, *Intrinsic grain boundary mobility in alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 89 (12) (2006) 3885-3887

- [41] S.J. Dillon, M.P. Harmer, *Direct observation of multilayer adsorption on alumina grain boundaries*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (3) (2007) 996-998
- [42] S.J. Dillon, W.C. Carter, M.P. Harmer, *Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science*, Acta Mat. 55 (2007) 6208-6218
- [43] S.J. Dillon, M.P. Harmer, G. S. Rohrer, *Influence of interface energies on solute partitioning mechanisms in doped aluminas*, Acta Mat. 58 (2010) 5097–5108
- [44] S.J. Dillon, M.P. Harmer, G.S. Rohrer, *The Relative Energies of Normally and Abnormally Growing Grain Boundaries in Alumina Displaying Different Complexions*, J. Am. Ceram. Soc. 93 [6] (2010) 1796–1802
- [45] H. Duong, J. Wolfenstine, *Creep behavior of fine-grained two-phase Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ materials*, Mater. Sci. Eng. A172 (1993) 173-179
- [46] Y. Estrin, *Vacancy effects in grain growth*, Proceedings of the first joint international conference “Recrystallization and grain growth”, ed. G. Gottstein and D.A. Molodov. Springer, Heidelberg 2001
- [47] T.-T. Fang, F.-S. Shiau, *Examination of morphological changes of pore channel network during the intermediate stage of sintering of undoped, MgO-doped and ZrO₂-doped alumina compacts by modified statistical theory of sintering*, J. Mater. Sci. 40 (2005) 1709 – 1715
- [48] M. Filal, D. Monceau, G. Petot-Ervas, C. Petot, J.G. Zao, *Processing of submicron α -alumina powders doped with Mg-physical and chemical characterization*, Journal de physique III, Vol. 3 (1993)
- [49] F. Fischer, S. Bauer, *Ein Tausendsassa in der Chemie Polyvinylpyrrolidon*, Chem. Unserer Zeit 43 (2009) 376-383
- [50] E. Fitzer, J. Schlichting, *Anorganische Fasern. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 11, Issue 9 (2004) 330-341
- [51] J.D. French, J. Zhao, M.P. Harmer, H.M. Chan, G.A. Miller, *Creep of Duplex Microstructures*, J. Am. Ceram. Soc. 77 [11] (1994) 2857-2865
- [52] D. Galusek, *Microstructure-Property Relationships in Sintered Alumina Ceramics*, Advances in Science and Technology 45 (2006) 564-571
- [53] L. Gauckler, ETH Zürich, private Korrespondenz, 2009
- [54] K.L. Gavrilov, S.J. Bennison, K.R. Mineska, J.M. Chabala, R. Levi-Setti, *Silica and magnesia dopant distributions in alumina by high-resolution scanning secondary ion mass spectrometry*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (4) (1999) 1001-1008
- [55] K.L. Gavrilov, S.J. Bennison, K.R. Mikeska, R. Levi-Setti, *Role of magnesia and silica in alumina microstructure evolution*, J. Mater. Sci. 38 (2003) 3965 – 3972
- [56] J.C. Goldsby, H.M. Yun, G.N. Morscher, J.A. DiCarlo, *Annealing effects on creep of polycrystalline alumina-based fibers*, Materials Science and Engineering 242 (1) (1998) 278-283
- [57] G.S. Grest, M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, A.D. Rollett, *Abnormal grain growth in three dimensions*, Skripta Metallurgica et Materialia 24(4) (1990) 661-665
- [58] M.P. Harmer, R.J. Brook, *The effect of MgO additions on kinetics of the hot pressing in Al_2O_3* , J. Mater. Sci. 15 (1980) 3017-3024
- [59] K. Hayashi, T.M. Kyaw, Y. Okamoto, *Thermal properties of mullite/partially stabilized zirconia composites*, High Temp. High. Press.30 (1998) 283-290
- [60] J. Helbig, U. Schönholzer, *Grundzüge der Keramik*, ETH Zürich Vorlesungsskript Ingenieurkeramik 1 2001

- [61] A.H. Heuer, N.J. Tighe, R.M. Cannon, *Plastic deformation of fine-grained alumina (Al_2O_3): II. Basal slip and nonaccommodated grain-boundary sliding*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1–2) (1980) 53–58.
- [62] B. Hildmann, H. Schneider, M. Schmücker, *High Temperature Behaviour of Polycrystalline Aluminosilicate Fibers with Mullite Bulk Composition: II Kinetics of γ - Al_2O_3 -Mullite Transformation*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 287
- [63] M. Hillert, *On the theory of normal and abnormal grain growth*, Acta Metall. 103(3) (1965) 227-238
- [64] W.B. Hillig, *A Methodology for Estimating the Mechanical Properties of Oxides at High Temperatures*, J. Am. Ceram. Soc. 76 [1] (1993) 129-138
- [65] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag 2007
- [66] S. Holzner, *Herstellung und Charakterisierung carbonsäuremodifizierter Sol-Gel-Vorstufen von Mullit*, Dissertation, Universität Würzburg 2005
- [67] S.-H. Hong, G.L. Messing, *Mullite transformation kinetics in P_2O_5 -, TiO_2 - and B_2O_3 -doped aluminosilicate gels*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1551-1559
- [68] S.-H. Hong and G.L. Messing, *Anisotropic Grain Growth in Diphasic-Gel-Derived Titania-doped Mullite*, J. Am. Ceram. Soc. 81[5] (1998) 1269-1277
- [69] F.J. Humphreys, *A unified theory of recovery, recrystallisation and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures I. The basic model*, Acta Metall. 45 (10) (1997) 4231-4240
- [70] T. Ikegami, N. Iyi, I. Sakaguchi, *Influence of magnesia on sintering stress of alumina*, Ceramics International 36 (2010) 1143–1146
- [71] M. Imose, A. Ohta, Y. Takamo, H. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Low-Temperature Sintering of Mullite/Yttria-Doped Zirconia Composites in the Mullite-Rich Region*, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1050-1052
- [72] M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai, *Sintering of Mullite Prepared by Sol-Gel Method*, in Ceramic Transactions Vol 6. Mullite and Mullite Matrix Composites edited by S. Somiya, R. F. Davis, J. A. Pask 1987
- [73] M.G. Jenkins, S.T. Gonczy, E. Lara-Curzio, N.E. Ashbaugh, L.P. Zawada, *Continuous-Fiber Ceramic Composites*, West Conshohocken, American Society for testing and materials 1997
- [74] G.D. Kim, D.A. Lee, H.I. Lee, S.J. Yoon, *A study on the development of mullite fibers using the sol-gel process*, Mater. Sci. and engineering, A 167 (1993) 171-178
- [75] J.H. Kim, S. Lee, K.S. Lee, D.K. Kim, *The effect of grain boundary phase on contact damage resistance of alumina ceramics*, J. Mater. Sci. 39 (2004) 7023 – 7030
- [76] J.W. Kim, J.E. Lee, Y.G. Jung, C.Y. Jo, J.H. Lee, U. Paik, *Synthesis behavior and grain morphology in mullite ceramics with precursor pH and sintering temperature*, J. Mat. Res. 18 (2003) 81-87
- [77] M.J. Kim, S.M. Kim, D.Y. Yoon, *Singular Grain Boundaries in Alumina Doped with Silica*, J. Am. Ceram. Soc. 87 [3] (2004) 507–509
- [78] B.H. King, J.W. Halloran, *Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Colloidal Sols*, J. Am. Ceram. Soc. 78 [8] (1995) 2141-2148
- [79] F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus, *Alumina-silica phase diagram in the mullite region*, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 750-759

- [80] W. Kollenberg, *Technische Keramik*, 1. Auflage, Vulkan-Verlag Essen **2010**
- [81] R.S. Kottada, A.H. Chokshi, *The High Temperature Tensile and Compressive Deformation Characteristics of Magnesia Doped Alumina*, *Acta Mater.* 48 (**2000**) 3905–3915
- [82] W. Krenkel, *Keramische Verbundwerkstoffe*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**
- [83] W. Krenkel, *Ceramic Matrix Composites*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**
- [84] R. Krüger, *Pyrolyse- und Sinterverhalten Sol-Gel-abgeleiteter Al₂O₃-YAG-Fasern*, Dissertation, Universität Würzburg **2002**
- [85] S. Lartigue, L. Priester, *Grain Boundaries in Fine-Grained Magnesium-Doped Aluminas*, *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 161(**1988**) 430-37
- [86] D.D. Lavaste, M.H. Berger, A.R. Bunsell, J. Besson, *Microstructure and mechanical characteristics of alpha-alumina fibers*, *J. Mater. Sci.* 30 (**1995**) 4215-25
- [87] V. Lavaste, J. Besson, M.-H. Berger, A. R. Bunsell, *Elastic and Creep Properties of Alumina-Based Single Fibers*, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [11] (**1995**) 3081-3087
- [89] P.Y. Lee, T. Uchijama, T. Yano, *Processing and performance of alumina fiber reinforced alumina composites*, *J. Mater. Sci. Technol.* 19 (**2003**)
- [90] E.M. Lopasso, J.J. Andrade Gamboa, J.M. Astigueta, D.M. Pasquevich, *Enhancing effect of Cl₂ atmosphere on transition aluminas transformation*, *J. Mater. Sci.* 32 (**1997**) 3299-3304
- [91] N. Louet, H. Reveron, G. Fantozzi, *Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -alumina containing low amounts of SiO₂*, *J. Europ. Ceram. Soc.* 28 (**2008**) 205-215
- [92] I. MacLaren, R.M. Cannon, M.A. Gülgün, R. Voytovych, N. Popescu-Porion, C. Scheu, U. Täffner, M. Rühle, *Abnormal grain growth in alumina: Synergetic effects of Ytria and Silica*, *J. Am. Ceram. Soc.* 86(4) (**2007**) 650- 659
- [93] A. Mamoun, T. Epicier, H. Gros and G. Fantozzi, *Microstructural study of a MgO-doped alumina-based ceramic*, *Materials Chemistry and Physics*, 32 (**1992**) 169-176
- [94] P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider, *Reaction Sequence and Microstructural Development of CeO₂-doped Reaction Bonded Mullite*, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (**1999**) 2517-22
- [95] S. Mielke, *Keramische Fasern für wasserfeste Leichtmetalle in Keramikbauteile*, F. Eisfeld, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, **1989**
- [96] C. Milz, J. Göring, H. Schneider, *Mechanical and microstructural properties of Nextel 720 fibers relating to its suitability for high temperature application in CMCs*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 20 (**1999**) 191-198
- [97] D. Monceau, C. Petot, G. Petot-Ervas, J.W. Fraser, M.J. Fraser, M.J. Graham, G.L. Sproule, *Surface segregation and morphology of Mg-doped α -alumina*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 80 (9) (**1997**) 2361-2366
- [98] G.N. Morscher, K.C. Chen, K.S. Mazdidasni, *Creep-Resistance of Developmental Polycrystalline Yttrium-Aluminum Garnet Fibers*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 [4] (**1994**) 181-188
- [99] J.S. Moya, M.I. Osendi, *Microstructure and mechanical properties of mullite/ZrO₂ composites*, *J. Mater. Sci.* 19 (**1984**) 2909

- [100] M.K. Murthy, F.A. Hummel, *X-ray study of solid solution of TiO₂, Fe₂O₃ and Cr₂O₃ in mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)*, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 267
- [101] Z. Nakagawa, T. Aosaki, N. Enomoto, *Crystallization Process of Amorphous Aluminas to α -Alumina*, In: S. Somiya, R.P.H. Chang, M. Doyama, R. Roy, *Frontiers of Materials Science and Engineering* (1998) 52-55
- [102] R. Naslain, *Ceramic oxide fibers from sol-gels and slurries*, ed.: F.T. Wallenberger, (ed) *Advanced Inorganic Fibers. Processing, Structures, Properties, Application*. Kluwer, Boston 2000
- [103] S. Nufer, A.G. Marinopoulos, C. Elsässer, W. Kurtz, M. Rühle, *Spatially resolved analytical electron microscopy at grain boundaries of α -Al₂O₃*, J. Mater. Sci. Technol., 18 (2002)
- [104] S.D. Nunn, D. Popovic, S. Baskaran, J.W. Halloran, G. Subramanian, S.G. Bike, *Suspension dry spinning and rheological behavior of ceramic-powder-loaded polymer solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (10) (1993) 2460-2464
- [105] S.H. Oh, Y. Kauffmann, C. Scheu, W.D. Kaplan, M. Rühle, *Ordered liquid alumina at the interface with sapphire*, Science 310 (2005) 661-663
- [106] A. Odaka, T. Yamaguchi, T. Fujita, S. Taruta, K. Kitajima, *Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in M²⁺-substituted α -alumina powders*, J. Mater. Sci. 43 (2008) 2713–2720
- [107] K. Okada, N. Otsuka, *Chemical Composition Change of Mullite During Formation Process*; Science of Ceramics 14. (1988) 497-502
- [108] P.K. Panda, V.A. Jaleel, G. Lefebvre, *Thermal shock study of α -alumina doped with 0.2 % MgO*, Materials Science and Engineering A 485 (2008) 558–561
- [109] Patent DE 10 2007 022 821 A1 Fa. Clariant 2008
- [110] D. Popovich, J.L. Lombardi, B.H. King, *Fabrication and Mechanical Properties of Polymer Melt Spun Yttrium Aluminum Garnet Fibers*, Ceram. Eng. Sci. Proc.18 [3] (1997) 65-72
- [111] J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzeta, S. Kurajica, J. Schmauch, *Cobalt incorporation in mullite*, American Mineralogist, Vol. 92 (2007) 408-411
- [112] M. Pozo de Fernandez, C. Kang, P.L. Mangonon, *Process ceramic fibers by sol-gel*, Chemical engineering Progress 49-53, Sept. 1993
- [113] R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya, *The Manufacture of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Fibres by Blow Spinning from a Sol-Gel Precursor*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1759-1764
- [114] R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya, *The Sintering Behaviour, Mechanical Properties, and Creep Resistance of Aligned Polycrystalline Yttrium Aluminium Garnet (YAG) fibres, Produced from Aqueous Sol-Gel Precursor*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1747-1758
- [115] L. Radonjic, V. Srdic, *Effect of magnesia on the densification behavior and grain growth of nucleated gel alumina*, Materials Chemistry and Physics 47 (1997) 78-84
- [116] H. Rager, H. Schneider, H. Graetsch, *Chromium incorporation in mullite*, American Mineralogist 75 (1990) 392-397
- [117] E.A. Richards, C.J. Goodbrake, H.G. Sowman, *Reactions and Microstructure Development in Mullite Fibers*, J. Am. Ceram. Soc. 74 (10) (1991) 2404-2409

- [118] P.D.D. Rodrigo, P.Boch, *High purity mullite ceramics by reaction sintering*, Int. J. High Techn. Ceramics 1 (1985) 3-30
- [119] N. Roesch, Fa. Clariant, private Korrespondenz, **2010**
- [120] M.D. Sacks, J.A. Pask, *Sintering of mullite-containing materials:I,Effect of composition*, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982a) 65-70
- [121] M.D. Sacks, J.A. Pask, *Sintering of mullite-containing materials: II,Effect of agglomeration*, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982b) 70-77
- [122] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag **1982**
- [123] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik Teil 2:Keramische Werkstoffe*, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag **1982**
- [124] D. Schawaller, *Untersuchungen zur Herstellung keramischer Fasern im System Si-B-C-N und Si-C-N*, Dissertation, Universität Stuttgart **2001**
- [125] L.E.A. Scheucher, *Geologischer Aufbau und Verwitterungsbildungen im Regenwald der Österreicher, Costa Rica – Detailuntersuchungen südwestlich der Tropenstation La Gamba*, Diplomarbeit, Universität Loeben **2006**
- [126] Schlussbericht AiF-Projekt 9993, *Entwicklung und Anwendung von Spinnpräparationen für das Trockenspinnen anorganischer Endlosfasern* **1996**
- [127] Schlussbericht AiF-Projekt ITCF Denkendorf, *Herstellung hochfester und temperatur-beständiger oxidkeramischer Endlosfasern für den Einsatz in Hochleistungs-Verbundwerkstoffen*, **2002**
- [128] Schlussbericht Projekt ITCF Denkendorf und DLR, *Herstellung hochfester und höchsttempera-turbeständiger Oxidfasern für den Einsatz in Hochleistungs-Verbundwerkstoffen*, **2005**
- [129] Schlussbericht AiF-Projekt ITCF Denkendorf, *Kontinuierliche Herstellung von relativ kosten-günstigen oxidkeramischen Hochleistungsfasern*, **2005**
- [130] M. Schmücker, F. Flucht, H. Schneider, *High Temperature Behaviour of Polycrystalline Alumosilicate Fibers with Mullite Bulk Composition: I Microstructure and strength-properties*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 281-285
- [131] M. Schmücker, F. Flucht, H. Schneider, *Temperature stability of 3M Nextel 610, 650 and 720 fibers- a microstructural study*, High temperature ceramic matrix composites, ed. W.Krenkel, R. Naslain and H.Schneider. Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 74-78
- [132] M. Schmücker, H. Schneider, *Kinetics of Mullite Grain Growth in Alumino Silicate Fibers*, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005a) 488-490
- [133] M. Schmücker, H. Schneider, T. Mauer, B. Clauß, *Temperature-dependent evolution of grain growth in mullite fibers*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005b) 3249-3256
- [134] M. Schmücker, PPT Fasergefüge von Nextel-Fasern, private Korrespondenz **2009**
- [135] H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*, Wiley-VCH Weinheim, **2005**
- [136] A. Simon, MPI Stuttgart, private Korrespondenz, **2010**
- [137] K.G. Skinner, W.H. Cook, R.A. Potter, H. Palmour, *Effekt of TiO₂, Fe₂O₃ and alkali on mineralogical and physical properties of mullite-type and mullite-forming Al₂O₃-SiO₂ mixturesI*, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1953) 349

- [138] R.L. Smith, G.S. Rohrer, A.J. Perotta, *The influence of diasporic seeding and chloride concentration on the transformation of "Diasporic" precursors to corundum*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1896-1902
- [139] K.C. Song, *Preparation of mullite fibers from aluminum isopropoxide-aluminum nitrate-tetraethylorthosilicate solutions by sol-gel method*, Mater. Lett. 35 (1998) 290-296
- [140] S.V. Sotirchos, S.F. Nitodas, *Factors influencing the preparation of mullite coatings from metal chloride mixtures in CO₂ and H₂*, J. Crystal Growth 234 (2002) 569-583
- [141] H.G. Sowman, D.D. Johnson, *Ceramic oxide fibers*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 6 (1985) 1221-30
- [142] H. Stolpmann, Fa. CeraFib, private Korrespondenz, 2010
- [143] S. Sumita, H.K. Bowen, *Effects of foreign oxides on grain growth and densification of sintered Al₂O₃*, Ceramic Transactions 21 (1988) 840-847
- [144] M. Tang, R.M. Cannon, W.C. Carter, *Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries*, Physical Review B 73 (2005)024102-1 024102-14
- [145] M.D. Taylor, *Chemistry and Manufacture of Alumina and Aluminosilicate Fibers*, aus: A. R. Bunsell, M.-H. Berger (Eds.), *Fine Ceramic Fibers*, 63-110, Marcel Dekker Verlag (1999)
- [146] A. Towata, H.J. Wang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara, *Preparation of polycrystalline YAG/ alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method*, Composites: Part A 32 (2001) 1127-1131
- [147] D.S. Tucker, J.S. Sparks, D.C. Esker, *Production of Continuous Mullite Fiber via Sol-Gel Processing*, Am. Ceram. Soc. Bull. 69 (12) (1990) 1971-1974
- [148] K.R. Venkatarachi, L.T. Moeti, M.D. Sacks, J.H. Simmons, *Preparation of Mullite-Based Fibers by Sol-Gel Processing*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 11 (9-10) (1990) 1512-1525
- [149] F.T. Wallenberger, (ed) *Advanced Inorganic Fibers. Processing, Structures, Properties, Application*, Kluwer, Boston, (2000)
- [150] J.G. Wang, C.B. Ponton, P.M. Marquis, *Effects of green density on crystallization and mullization in the transiently sintered mullite*, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3457-3461
- [151] D.M. Wilson, S.L. Lieder, D.C. Lueneburg, *Microstructure and high temperature properties of Nextel 720 fibers*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 16 (1995) 1005-1014
- [152] D.M. Wilson, *Statistical tensile strength of NextelTM 610 and NextelTM 720 fibers*, J. Mater. Sci. 32 (10) (1997) 2535-2542
- [153] D.M. Wilson, *New high temperature oxide fibers*, 3M
- [154] D.M. Wilson, L.R. Visser, *High performance oxide fibers for metal and ceramic composites*, Processing of fibers & composites conference, Barga, Italy, 2000
- [155] P. Wong, M.D. Robinson, *Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Al₂O₃*, J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) 617
- [156] Z. Xiao, and B.S. Mitchell, *Optimization of process parameters in the production of mullite fibers via inviscid melt spinning (IMS)*, Chem. Eng. Comm. 173 (1999) 123-133
- [157] L. A. Xue and I. Chen, *Influence of additives on the γ-to-α transformation of alumina*, J. Mat. Sci. Letters 11 (8) (1992)

- [158] T. Yogo, I.A. Aksay, *Synthesis of mullite fiber from an aluminosiloxane precursor*, J. Mat. Chem. 4 (1994) 353-359
- [159] J.H. Yoo, J.C. Nam, and S. Baik, *Quantitative Evaluation of Glass-Forming Impurities in Alumina: Equivalent Silica Concentration (ESC)*, J. Am. Ceram. Soc. 82 [8] (1999) 2233–38
- [160] W. Yoon, W.M. Kriven, *Synthesis and Microstructural Design of Oxide Fibers*, Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Urbana-Champaign, (2005)
- [161] H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Grain boundary electronic structure related to the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al₂O₃*, Acta Mater. 50 (2002) 2955-2966
- [162] R.-S. Zhou, R.L. Snyder, *Structures and Transformation Mechanisms of the η-, γ- and θ-Transition Aluminas*, Acta Cryst. B47 (1991) 617-630
- [163] D. Zöllner, Dissertation, Zusammenfassung; <http://hydra.nat.uni-magdeburg.de/fnw/pdf/DZd.pdf>
- [164] http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/New_High_Temp_Oxide_Fibers.pdf
- [165] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/TurbineSeal/papers/2000/V1-25Wilson.pdf>
- [166] <http://cimewww.epfl.ch/people/cayron/Fichiers/thesebook-chap2.pdf>
- [167] <http://www.ceramics.uni-bremen.de/download/HDichte.pdf>
- [168] Kornwachstum Internet Skript:
<http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/lectures/lectures/pwe/pwe-default-page/c14-kornv.pdf>
- [169] www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.html
- [170] http://ogobin.de/bin/studium/mawi_darstellung_und_charakterisierung_fester_stoffe.pdf
- [171] <http://www.fkp.tu-darmstadt.de/media/fkp/fprakt/roentgen.pdf>
- [172] https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/Auszug_Kristallographie_West.pdf
- [173] <http://www.merck-chemicals.com> (PVP Sicherheitsdaten)
- [174] http://www.oskar-moser.de/files/upload/technische_daten_Saphir.pdf
- [175] <http://www.werkstoffe.de/Werkstoffe/werkPhysikalischDetails.do;jsessionid=E29E2F26FF8CD76D2F5797475C0B0D0D?werkid=4389>
- [176] <http://www.uni-due.de/wt/> (Skript Keramische Werkstoffe Universität Duisburg)