



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7186

Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

H. Geßwein

Institut für Materialforschung

Dezember 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7186

**Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken
im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Holger Geßwein

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften
der Universität Freiburg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071866

Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Dipl.-Min. Holger Geßwein

Freiburg im Breisgau

2005

Dekan: Prof. Dr. J. G. Korvink
Hauptreferent: Prof. Dr. J. Haußelt
Korreferent: Prof. Dr. P. Woias
Tag der mündlichen Prüfung: 29. September 2005

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Reaktionssinterprozess für die Herstellung von dichtgesinterten Oxidkeramiken im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ entwickelt, bei dem als reaktive Komponenten anstatt der reinen Metalle intermetallische Verbindungen wie ZrAl_3 , ZrSi_2 und Zr_2Si verwendet werden.

Während des Reaktionssinterns in Umgebungsluft werden die intermetallischen Verbindungen zu ZrO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 oxidiert. Das neu gebildete Al_2O_3 reagiert mit SiO_2 zu Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Die Oxidationsreaktionen und die Mullitbildung sind jeweils mit einer Volumenvergrößerung verbunden, die den Sinterschwund vollständig kompensieren kann. Um die Verdichtungseigenschaften der Ausgangspulvermischungen zu verbessern, wurde zusätzlich ein Si-Harz als so genannter *low loss* Binder verwendet. Im Vergleich zu konventionellen Bindern werden diese nicht vollständig ausgebrannt, sondern nach der Pyrolyse verbleibt ein keramischer Rückstand, was den Sinterschwund ebenfalls verringert. Durch den relativ hohen Gehalt an organischem Binder ist eine Bearbeitung im Grünzustand möglich. Daher können auch in einem für die Mikrosystemtechnik relevanten Dimensionsbereich komplex geformte Grünkörper hergestellt werden, die durch den Reaktionsbindeprozess exakt wiedergegeben werden. Durch eine Variation des Zr/Al/Si-Verhältnisses sind verschiedene Phasenzusammensetzungen in dem ternären Oxidsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ herstellbar.

Es wurden verschiedene Keramiken in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Mullit- ZrO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$ hergestellt und charakterisiert. Der Reaktionssinterprozess wurde mit thermischen Analysemethoden (TG/DSC) und der Dilatometrie untersucht. Außerdem wurde die Phasenentwicklung während des Reaktionssinterns anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen quantitativ bestimmt. Aufgrund einer dichten Mikrostruktur weisen reaktionsgesinterte Mullit- ZrO_2 (45/55 Vol.-%) Keramiken biaxiale Festigkeiten von 630 MPa auf. Dreiphasige reaktionsgesinterte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$ (25/45/30 Vol.-%) Keramiken zeigen vergleichbare Festigkeiten von 635 MPa. Die höchsten Festigkeiten von 780 MPa zeigen reaktionsgesinterte $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (62/38 Vol.-%) Keramiken, bei denen der Sinterschwund jedoch nicht vollständig kompensiert werden kann.

Das Oxidationsverhalten von ZrAl_3 -Pulver, das ein Hauptbestandteil der Grünkörper ist, wurde thermogravimetrisch untersucht. Nichtisotherme und isotherme TG-Messungen wurden in einer multivariaten nichtlinearen Regressionsanalyse ausgewertet, um ein geeignetes Zeitgesetz zu finden, das den Umsatz des ZrAl_3 -Pulvers über ein weites Temperatur-Zeit-Umsatz-Feld beschreiben kann. Mit den ermittelten kinetischen Parametern wurde ein eindimensionales Modell für die Oxidation von ZrAl_3 -Grünkörpern aufgestellt, das zusätzlich noch die Abhängigkeit der Gesamtreaktionsrate von der Diffusion des gasförmigen Sauerstoffes durch die poröse Feststoffmatrix und die Wechselwirkung von Energie- und Massenbilanzen berücksichtigt.

Schließlich wurden erste Versuche zur Mikroformgebung durch Prägen und spanabhebende Mikrostrukturierung kaltisostatisch verdichteter Grünkörper durchgeführt, die das Potenzial dieses Formgebungsverfahrens für die entwickelten reaktionsgesinterten Keramiken aufzeigen. Mögliche Anwendungsfelder dieser Strukturkeramiken sind in der Mikrosystemtechnik und der Dentaltechnik zu finden.

Development of reaction sintered oxide ceramics in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Abstract

This thesis describes a modified reaction bonding process capable of providing reaction bonded oxide ceramics in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ with high density and zero-shrinkage. Instead of using pure metals intermetallic compounds like ZrAl_3 , ZrSi_2 and Zr_2Si were used as reactive components.

During heat treatment in an oxidizing atmosphere the intermetallics oxidize to ZrO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 . The Al_2O_3 formed thereby reacts with SiO_2 to form mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). The oxidation reactions and the mullite formation are associated with a volume expansion which effectively compensates the sinter shrinkage. To improve the compactibility of the starting powder siloxanes are used as so-called low-loss binders. Compared to binders that are usually applied this type of binder does not totally burn out during the pyrolysis but is partially ceramised so that the sinter shrinkage is further reduced. The relatively high amount of organic binder in the precursor compacts makes easy green machining possible. So even complex shapes can be formed in the green state and can be reproduced exactly by the reaction bonding process. By adjusting the initial Zr/Al/Si ratio composites belonging to different phase fields in the ternary oxide system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ can be produced.

Different starting powder compositions which result in the formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, mullite- ZrO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-mullite-ZrO}_2$ composites were fabricated and investigated. Simultaneous thermal analysis and dilatometry were used to investigate the processes occurring during reaction bonding. Phase changes during reaction bonding were studied by quantitative X-ray powder diffractometry. Due to their dense microstructure reaction bonded 55/45 (vol.-%) mullite- ZrO_2 composites exhibit biaxial flexure strengths up to 630 MPa. Reaction bonded $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-mullite-ZrO}_2$ composites (30/25/45 vol.-%) show biaxial flexure strengths of 635 MPa.

The oxidation behavior of the main component of the green bodies ZrAl_3 has been studied using thermogravimetry. Nonisothermal and isothermal measurements were simultaneously used in a multivariate non-linear regression analysis to determine the most appropriate rate law. The kinetic rate law is incorporated in a more detailed model describing the oxidation of ZrAl_3 green bodies and taking into account energy and material balances.

In preliminary tests the potential for micro patterning of cold isostatically pressed green bodies through embossing and shape cutting was established. These engineering ceramics could be applied in the fields of microtechnology or dentistry for example.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung in das Themengebiet	1
1.2	Zielsetzung	5
2	Grundlagen	7
2.1	Die Auswahl der Edukte	7
2.2	Betrachtungen zum Sinterschwund	8
2.3	Beschreibung der Stoffsysteme	9
2.4	Quantitative Phasenanalyse	14
2.5	Kinetik von heterogenen Reaktionen	15
2.5.1	Nicht-katalytische Gas-Feststoff Reaktionen	15
2.5.2	Methoden der kinetischen Analyse	18
2.6	Modellierung des Oxidationsprozesses	22
3	Experimenteller Teil	27
3.1	Herstellung der Keramiken	27
3.1.1	Überblick über das Gesamtverfahren	27
3.1.2	Die verwendeten Edukte	27
3.1.3	Pulveraufbereitung und Herstellung der Granulate	27
3.1.4	Formgebung	30
3.1.5	Sintern der Keramiken	31
3.2	Charakterisierungsmethoden	31
3.2.1	Übersicht	31
3.2.2	Physikalisch-chemische Methoden	33
3.2.3	Mechanische Charakterisierung	39
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Berechnungen zum Sinterschwund	43
4.2	Oxidationsverhalten des $ZrAl_3$	46
4.2.1	Charakterisierung des Ausgangspulvers	46
4.2.2	Oxidationsprodukte und Reaktivität des $ZrAl_3$	47
4.2.3	Formalkinetische Beschreibung der Oxidation	52
4.2.4	Thermisches Verhalten kompakter $ZrAl_3$ -Körper	63
4.3	Reaktionsgesinterte Oxidkeramiken	75
4.3.1	Charakterisierung der Edukte	77
4.3.2	Al_2O_3 - ZrO_2 Keramiken	78
4.3.3	Mullit- ZrO_2 Keramiken	84
4.3.4	Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 Keramiken	95
4.4	Mikrostrukturierte Bauteile	107

5 Zusammenfassung und Ausblick	111
Literaturverzeichnis	115
A Ergänzende Abbildungen	125
A.1 Weibull-Diagramme	125
A.2 Röntgendiffraktogramme	126
A.3 Sonstige	134
B Symbolverzeichnis	137

1 Einleitung

1.1 Einführung in das Themengebiet

Keramische Hochleistungswerkstoffe stellen eine Werkstoffklasse dar, die in der Technik immer bedeutender wird. Gleichzeitig hat der Trend zur Miniaturisierung in den letzten Jahren stetig zugenommen, was neue Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe, deren Herstellung und Bearbeitung, insbesondere der Formgebung und Strukturierung, stellt. Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften bietet sich der Einsatz keramischer Materialien in der Mikrotechnik an, speziell unter Bedingungen bei denen Metalle oder Kunststoffe nur begrenzt einsetzbar sind. Mögliche Anwendungsbereiche reichen von der Verwendung als Funktionsmaterialien in der Sensorik oder Umwelttechnik z. B. für mikrostrukturierte Analysesysteme und für die Mikroverfahrenstechnik bis hin zur Medizin- und Dentaltechnik als Strukturmaterialien für z. B. Implantate, Kronen und Brücken.

Traditionell werden Keramiken in zwei Typen eingeteilt. Dies sind zum einen die Funktionskeramiken, die sich durch besondere physikalische Eigenschaften auszeichnen und deren Hauptanwendungen sich im Bereich der Sensor-, Mess- und Regeltechnik finden. Als typische Vertreter sind hier die Piezokeramiken oder keramische Hochtemperatursupraleiter zu nennen. Zum anderen werden davon die Strukturkeramiken unterschieden, die eine hohe mechanische Stabilität sowie hohe chemische und thermische Beständigkeit aufweisen. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Oxid- und Nichtoxid-Strukturkeramiken und deren Eigenschaften.

Die meisten Herstellungsverfahren keramischer Bauteile basieren auf der Verdichtung eines porösen Formkörpers durch eine geeignete Temperaturbehandlung (Sintern). Dies ist mit einer linearen Schwindung, die typischerweise im Bereich von 15–20 % liegt, verbunden. Um gesinterte Bauteile mit den gewünschten Abmessungen zu erhalten, muss der Grünkörper entsprechend größer dimensioniert werden. Erfolgt nun die Schwindung nicht isotrop, so muss das Bauteil aufwendigen und kostenintensiven Nachbearbeitungsprozessen unterzogen werden. Speziell bei Mikrobauteilen ist eine Nachbearbeitung aufgrund der geringen Dimensionen allerdings kaum möglich. Daher sind für den Einsatz von Strukturkeramiken in der Mikrosystemtechnik Verfahren notwendig, mit denen der Sinterschwund minimiert werden kann.

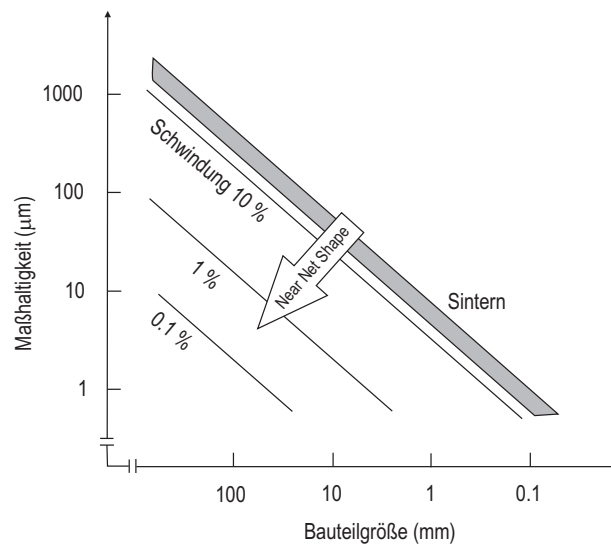
Eine Verbesserung der Maßhaltigkeit a_l bei der Herstellung keramischer Bauteile lässt sich nach Greil [2] durch eine Verringerung der Schwindungstoleranz Δs oder der Gesamtschwindung s erreichen:

$$a_l = 2\Delta l \Delta s = 2s l_{\text{grün}} \Delta s \quad (1.1)$$

wobei $\Delta l = (l_{\text{sinter}} - l_{\text{grün}})$ die lineare Sinterschwindung ist. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die Verringerung der Schwindung während des Herstellungsprozesses ist also von besonderer Bedeutung für die Reduzierung der Nachbearbeitungskosten, die Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Maßhaltigkeit sowie einer einheitlichen Mikrostruktur und Eigenschaften komplex geformter Bauteile. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick

Tabelle 1.1: Strukturkeramiken nach [1].

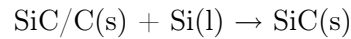
Keramik	Eigenschaften
<i>Oxide</i>	
Al_2O_3	Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit
ZrO_2	Hohe Risszähigkeit, thermischer Isolator
Cordierit	Niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient, thermischer Isolator, Thermoschockbeständigkeit
Al_2TiO_5	Niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient, thermischer Isolator, Thermoschockbeständigkeit
Mullit	Hochtemperaturbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit
Komposite	Hohe Risszähigkeit und Festigkeit
<i>Nichtoxide</i>	
Si_3N_4	Hohe Risszähigkeit und Festigkeit, Thermoschockbeständigkeit, Verschleißfestigkeit
AlN	Hochtemperaturbeständigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit
SiC	Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit
Komposite	Hohe Risszähigkeit und Festigkeit

**Abbildung 1.1:** Die Maßhaltigkeit als Funktion der Bauteilgröße für verschiedene Sinterschwindungen nach Greil [2].

über mögliche Ansätze für die Herstellung schwindungsarmer Keramiken gegeben werden.

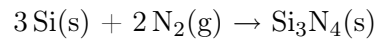
Reaktionsinterverfahren

Bei Reaktionsinterverfahren mit einer Infiltration wird eine Gas- oder Schmelzphase in einen porösen Vorformling, der aus einem keramischen Pulver, Whiskern, Fasern oder Schäumen bestehen kann, infiltriert. Ein bekanntes Beispiel ist das RBSC (*reaction bonded silicon carbide*) bei dem unter Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre flüssiges Si in einen porösen Grünkörper aus SiC und/oder C infiltriert wird und eine Reaktion nach folgendem Schema stattfindet:



Eine weitere *Near Net shape* Prozesstechnik für die Herstellung von keramischen Matrix Kompositen ist das DIMOXTM-Verfahren (*directed metal oxidation*) [3]. Bei diesem Prozess wird eine poröse keramische Form über eine Metallschmelze positioniert. Das flüssige Metall wird in einer Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre oxidiert, so dass die Keramik-Metall Matrix direkt in die poröse Form wachsen kann. Beispiele sind die Reaktion zwischen einer Aluminiumlegierung und Luft, die zu einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Verbundwerkstoff führt oder die Reaktion einer Aluminiumlegierung mit einer Stickstoff-haltigen Atmosphäre, die zu einer Matrix aus AlN/Al führt.

Reaktionsgebundene Keramiken weisen gegenüber konventionell hergestellten Keramiken einige Vorteile wie die geringen Kosten der Ausgangsmaterialien, die Vermeidung einer Glasphase durch Zugabe von Sinteradditiven und die *Near Net shape* Herstellung auf. Besonders der geringe Sinterschwund und die daraus resultierende Maßhaltigkeit machen Reaktionsinterverfahren zu geeigneten Herstellungsverfahren für komplex geformete Bauteile [4]. Reaktionsgebundenes Siliciumnitrid RBSN (*reaction bonded silicon nitride*) als bekanntestes Beispiel einer reaktionsgebundenen Nichtoxidkeramik lässt sich durch die Reaktion eines Si-Grünkörpers mit einer N₂-haltigen Atmosphäre gemäß folgendem Reaktionschema herstellen:



Während dieser Reaktion wird eine große Wärmemenge freigesetzt, so dass lokale Überhitzungen des Si-Grünkörpers, die je nach Größe des Grünkörpers einige Hundert Grad Celsius betragen, auftreten können. Für die Herstellung hochwertiger RBSN Keramiken ist demnach eine kontrollierte Prozessführung, vor allem eine sorgfältige Temperaturkontrolle von entscheidender Bedeutung. Die typischen Dichten von RBSN liegen im Bereich von 75–82 % der theoretischen Dichte, was dazu führt, dass die mechanischen Eigenschaften schlechter als die von gesintertem oder heißgepressten Siliciumnitrid sind.

Der RBAO-Prozess (*reaction bonded aluminum oxide*) erfolgt prinzipiell nach dem gleichen Verfahren wie RBSN. Eine Mischung aus Aluminium-Pulver (üblicherweise 30–60 Vol.-%) und Al₂O₃ wird an Luft oxidiert, um gesinterte Al₂O₃-Keramiken zu erhalten [5, 6]. Während des Verdichtungsprozesses werden die Al-Partikel plastisch verformt. Dies führt zu einer hohen Grünkörperdichte und hohen Grünkörperfestigkeit mit Werten von 20–50 MPa [4]. Aufgrund der hohen Festigkeiten ist eine Bearbeitung im Grünzustand möglich, so dass komplexe Formen herstellbar sind. Die bei der Oxidation von Al zu Al₂O₃ auftretende Volumenexpansion von 28 % sorgt für eine Verringerung der Sinterschwindung. Im System Al-Al₂O₃ hat man aber immer noch eine lineare Schwindung von etwa 15 %,

wenn die Sinterdichten 95 % der theoretischen Dichte überschreiten. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von RBAO-Keramiken kann durch die Zugabe von ZrO_2 erreicht werden [7–9]. Um die lineare Schwindung noch weiter zu verringern, ist außerdem die Zugabe anderer Metalle, die eine größere Volumenzunahme während der Oxidation zeigen, möglich. So beträgt die Volumenexpansion zum Beispiel 49 % für Zr, 76 % für Ti, 102 % für Cr und 174 % für Nb. Eine Variante dieses Verfahrens ist die Herstellung von reaktionsgebundenen Keramiken auf Mullit-Basis (*reaction bonded mullite*, RBM). Bei diesem Verfahren werden neben Aluminium Silicium oder Siliciumcarbid als Edukte, die eine Volumenzunahme während der Oxidation erfahren, eingesetzt. Auf diese Weise sind mehrphasige Keramiken mit geringem Sinterschwund aus Mullit/SiC/ Al_2O_3 / ZrO_2 oder Mullit/ Al_2O_3 / ZrO_2 mit Festigkeiten von 610 beziehungsweise 575 MPa herstellbar [10–12].

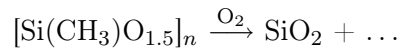
Polymere Precursoren

Die Herstellung keramischer Materialien über die thermische Zersetzung organometallischer Polymere (Pyrolyse von präkeramischen Polymeren) wie $[\text{R}_{1\dots 2}\text{Si}(\text{C}, \text{N}, \text{B}, \text{O})_{0.5\dots 1.5}]$, wobei R eine organische funktionelle Gruppe (z.B. Alkyl oder Aryl) ist, bietet ein weites Anwendungsfeld, da hochreine Vorläufermaterialien verfügbar und plastische Formgebungsverfahren anwendbar sind. Außerdem sind die Herstellungstemperaturen im Vergleich zu konventionellen Pulverrouten niedrig und die Synthese neuer Materialien ist möglich. Geeignete Polymere, die eine hohe keramische Ausbeute aufweisen, basieren auf quervernetzten Polysilanen, -carbosilanen, -silazanen und -siloxanen. Je nachdem ob die Pyrolyse in einer inerten oder reaktiven Atmosphäre durchgeführt wird, sind keramische Materialien unterschiedlichster Zusammensetzung im System Si-O-C-N-B darstellbar [13, 14]. Die Herstellung keramischer Vollkörper ist allerdings schwierig zu erreichen, da die Umwandlung vom Polymer zur Keramik mit einem sehr großen Volumenschwund, der 50 % übersteigen kann, und einer hohen Dichtezunahme von 1 zu 3 g/cm^3 , je nach dem keramischen Pyrolyseprodukt, verbunden ist. Dies führt in der Regel zur Bildung von Poren und Rissen, weshalb diese Polymere im Allgemeinen nur zur Herstellung von keramischen Fasern und Beschichtungen verwendet werden. Neben dem Einsatz als Vorläufermaterialien für Keramiken bietet sich auch die Verwendung als so genannte *low loss* Binder an. Dadurch wird der Sinterschwund verringert, da im Vergleich zu den rein organischen Bindersystemen während der Pyrolyse der Binder nicht vollständig ausbrennt, sondern ein keramischer Rückstand erhalten bleibt.

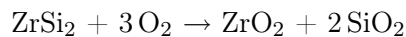
Kombinierte Verfahren

Durch Einbringen von Füllstoffen in die Polymermatrix kann der Schrumpfung und die Porosität, die während der Polymer-Keramik Umwandlung auftreten, vermindert werden. Es werden zwei Arten von Füllstoffen unterschieden: (a) inerte Füllstoffe und (b) reaktive Füllstoffe. Beispiele für inerte Füllstoffe sind SiC, B_4C , Si_3N_4 oder BN. Beim AFCOP-Verfahren (*active filler controlled polymer pyrolysis*) [15] werden reaktive Füllstoffe wie Metalle (Ti, Cr, V, Si, B), intermetallische Verbindungen (CrSi_2 , MoSi_2) oder Keramiken (AlN) verwendet. Diese reaktiven Füller reagieren unter Volumenzunahme mit den Zersetzungsprodukten des Polymers, so dass die Volumenschwindung, die durch die Polymerumwandlung hervorgerufen wird, fast vollständig kompensiert werden kann und die Herstellung von *Near Net shape* Keramiken möglich ist.

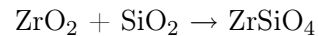
Die Herstellung von schwindungsfrei sinternden Zirkon-Keramiken stellt ein solches kombiniertes Verfahren dar. Bei diesem Verfahren, das am Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Freiburg und am Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt wurde, wird der Sinterschwund durch die Oxidation der intermetallischen Verbindung ZrSi_2 und der Verwendung eines Polysiloxanes (Polymethylsilsesquioxan PMSS) als *low loss* Binder vollständig kompensiert [16]. Aus den Edukten ZrSi_2 , ZrO_2 und PMSS wird durch Sprühtrocknung ein Sprühgranulat hergestellt, das durch axiales und kalisostatisches Pressen zu einem Grünkörper verdichtet wird. Während des Reaktionssinterns wird zunächst das Polysiloxan zu SiO_2 pyrolysiert:



und das Zirkoniumdisilicid oxidiert:



Anschließend erfolgt die Bildung des ZrSiO_4 und der Sinterprozess setzt ein:



Aufgrund der verhältnismäßig großen Volumenzunahme von über 100 % während der Oxidation des Zirkoniumdisilicids kann der Sinterschwund vollständig kompensiert werden. Durch den relativ hohen Anteil des organischen *low loss* Binders lässt sich dieses Material im Grünzustand spanabhebend bearbeiten. Die biaxiale Festigkeit des gesinterten Werkstoffes beträgt ca. 350 MPa.

1.2 Zielsetzung

Reaktionssinterverfahren sind etablierte Verfahren für die Herstellung keramischer Werkstoffe, die den Vorteil eines geringen Sinterschwundes bieten. Stand der Technik reaktionsgesinterter *Net shape* Oxidkeramiken sind schwindungsfrei sinternde Zirkon-Keramiken, die in der Dentaltechnik bereits als vollkeramische Kronen verwendet werden. Im Vergleich zu konventionell hergestellten oxidischen Strukturkeramiken wie ZrO_2 oder Al_2O_3 weisen diese Keramiken aber geringere Festigkeiten auf. Um neue Anwendungsfelder erschließen zu können, ist eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften notwendig. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung reaktionsgesinterter *Net shape* Oxidkeramiken, die gegenüber der Zirkon-Keramik höhere Biegefestigkeiten und Risszähigkeiten sowie eine höhere thermische Ausdehnung, die speziell für Anwendungen im Dentalbereich von Bedeutung ist, aufweisen. Der Ansatz, der verfolgt werden soll, ist die Herstellung von oxidischen Keramiken auf der Basis von Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 , d. h. es müssen zuerst geeignete anorganische Verbindungen ausgewählt werden, durch deren Volumenzunahme während der Oxidation der Sinterschwund kompensiert werden kann. Ein weiteres Ziel ist, die Oxidationskinetik der reaktiven Komponenten zu bestimmen. Anhand eines formalkinetischen Modells ist es dann möglich, die Temperaturführung während des Reaktionssinterns zu optimieren. Zudem sollen die einzelnen Schritte, die bei den verschiedenen Stadien des Reaktionssinterprozesses ablaufen, mit thermoanalytischen Methoden aufgeklärt werden. Hierbei kommt der Phasenentwicklung während des Reaktionssinterns eine große Bedeutung zu, die anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen quantitativ bestimmt werden soll. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist außerdem

eine detaillierte Bestimmung der Materialeigenschaften der hergestellten Keramiken. Schließlich soll untersucht werden, ob mit einem spanabhebenden Formgebungsverfahren mikrostrukturierte reaktionsgesinterte Bauteile hergestellt werden können.

2 Grundlagen

2.1 Die Auswahl der Edukte

Die reaktiven Komponenten

Nahezu alle oxidischen Hochleistungskeramiken basieren auf ZrO_2 - und Al_2O_3 -Keramiken. Ein weiteres vielversprechendes Material für strukturelle keramische Anwendungen ist Mullit, der sich durch seine ausgezeichneten thermomechanischen Eigenschaften wie eine geringe thermische Ausdehnung, geringe thermische Leitfähigkeit, hohe Kriechbeständigkeit und gute chemische Beständigkeit auszeichnet. Demgegenüber steht allerdings eine niedrige Risszähigkeit, die eine industrielle Anwendung häufig verhindert. Um diese oxidischen Keramiken schwindungsfrei über einen Reaktionsbindeprozess herstellen zu können, benötigt man reaktive Komponenten, die während des Sinterprozesses eine Volumenzunahme erfahren. Mögliche Ausgangsstoffe sind neben den reinen Metallen die intermetallischen Verbindungen des Aluminium und Zirkonium. Außerdem sind die Silicide des Zirkonium aufgrund ihres Oxidationsverhalten und ihrer relativ großen Volumenzunahme während der Oxidation geeignete Ausgangsstoffe für einen Reaktionsbindeprozess [17]. In Tabelle 2.1 sind die Volumenänderungen einiger Metalle und Verbindungen während der Oxidation zusammengestellt.

Durch die Verwendung von intermetallischen Verbindungen in den Systemen Zr-Al und Zr-Si als reaktive Komponenten können verschiedene Phasenzusammensetzungen in dem ternären Oxidsystem Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 dargestellt werden. Bei der Wahl der Ausgangszusammensetzung ist nun einerseits zu berücksichtigen, dass der Sinterschwund durch die Oxidation der reaktiven Komponenten vollständig kompensiert werden, und dass andererseits eine Strukturkeramik mit möglichst hohen Festigkeiten und Risszähigkeiten erhalten werden soll. Als aussichtsreiches Gebiet erweist sich das Teilsystem Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 , insbesondere das binäre Randsystem Al_2O_3 - ZrO_2 und der pseudobinäre Schnitt Mullit- ZrO_2 .

Tabelle 2.1: Relative Volumenänderungen einiger Verbindungen bei der Oxidation.

Reaktion	relative Volumenänderung (%)
$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2(t)$	76
$Al + 3/4 O_2 \rightarrow 1/2 Al_2O_3$	28
$ZrAl_3 + 13/4 O_2 \rightarrow ZrO_2(t) + 3/2 Al_2O_3$	42
$ZrSi_2 + 3 O_2 \rightarrow ZrO_2(t) + 2 SiO_2(q)$	106
$Zr_2Si + 3 O_2 \rightarrow 2 ZrO_2(t) + SiO_2(q)$	84

q: Quarz, t: tetragonal

Die Binder

Der Zweck eines Binders ist es, einem keramischen Grünkörper eine ausreichende mechanische Stabilität zu geben, so dass Bearbeitungsschritte vor dem eigentlichen Sinterprozess möglich sind. Eine wichtige Anforderung an einen Binder ist, dass er vor dem Sintern vollständig entfernt werden kann, ohne den Grünkörper zu deformieren. Eine Alternative zu den konventionellen Bindern sind die *low loss* Binder, bei denen nach der Pyrolyse ein keramischer Rückstand erhalten bleibt. Die Verwendung dieser Binder bietet sich dann an, wenn der Pyrolyserückstand sich nicht nachteilig auf die Eigenschaften der Keramik auswirkt. Als *low loss* Binder stehen die Polysiloxane mit der allgemeinen Formel $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ für lineare und $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ für zyklische, quervernetzte Polysilsesquioxane zur Verfügung. Bei der Pyrolyse unter oxidierenden Bedingungen entsteht aus den Polysiloxanen SiO_2 . Die keramische Ausbeute, das heißt der Anteil an SiO_2 nach der Pyrolyse, ist dabei um so größer, je kleiner der Alkylrest R ist. Das Polymethylsilsesquioxan ($\text{R} = \text{CH}_3$) erweist sich hier als geeignetstes Polymer.

2.2 Betrachtungen zum Sinterschwund

Die gesamte Volumenänderung, die ein keramischer Formkörper während eines Reaktions-sinterprozesses erfährt, ergibt sich aus der Differenz der Volumina der Produktphasen V_j und dem Volumen der Eduktphasen V_i :

$$\Delta V = \left(\sum V_j \right)^{\text{Produkte}} - \left(\sum V_i \right)^{\text{Edukte}} \quad (2.1)$$

Wenn man isotrope Dimensionsänderungen annimmt, ist die relative lineare Längenänderung $\tilde{\epsilon}_l$ gegeben durch:

$$\tilde{\epsilon}_l = \sqrt[3]{\Delta \tilde{V} + 1} - 1 \quad (2.2)$$

Sind die Gründichte $\rho_{\text{grün}}$, die Sinterdichte ρ_{sinter} , die relativen Massenanteile \tilde{m}_i und die relativen Massenänderungen $\Delta \tilde{m}_i$ der Eduktphasen i bekannt, lässt sich folgender Zusammenhang für die relative Volumenänderung $\Delta \tilde{V}$ während des Reaktionsinterns herleiten [18]:

$$\Delta \tilde{V} = \left(1 + \sum_i \tilde{m}_i \Delta \tilde{m}_i \right) \cdot \rho_{\text{grün}} / \rho_{\text{sinter}} - 1 \quad (2.3)$$

Daraus ergibt sich eine relative lineare Längenänderung $\tilde{\epsilon}_l$, die gegeben ist durch:

$$\tilde{\epsilon}_l = \sqrt[3]{\left(1 + \sum_i \tilde{m}_i \Delta \tilde{m}_i \right) \cdot \rho_{\text{grün}} / \rho_{\text{sinter}} - 1} \quad (2.4)$$

Die lineare Schwindung eines reaktionsgesinterten Formkörpers lässt sich also durch eine Variation der Massenanteile der Eduktphasen i , die während des Reaktionsinterns eine Massenänderung erfahren, und des Verhältnisses von Grün- und Sinterdichte einstellen. Wie aus Gleichung (2.4) ersichtlich ist, sind theoretisch viele Zusammensetzungen möglich, die zu dichten, schwindungsfreien Keramiken führen. Praktisch existieren jedoch Grenzen in der maximal erreichbaren Gründichte, die abhängig vom Anteil des organischen Binders und des aufgetragenen Verdichtungsdruckes ist.

Im Rahmen dieser Arbeit werden reaktionsgebundene Oxidkeramiken im System Zr-Al-Si-O untersucht. Als reaktive Komponenten werden die kommerziell erhältlichen

intermetallischen Verbindungen ZrAl_3 , ZrSi_2 und das als Labormuster zur Verfügung stehende zirkoniumreichere Silicid Zr_2Si eingesetzt. Die relativen Massenänderungen $\Delta\tilde{m}_i$ dieser Verbindungen während der Oxidation können unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen folgendermaßen berechnet werden:¹

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}} &= \frac{n \cdot M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si-Harz}}} - 1 \approx -0,11 \\ \Delta\tilde{m}_{\text{ZrSi}_2} &= \frac{M_{\text{ZrO}_2} + 2 \cdot M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{ZrSi}_2}} - 1 = 0,65 \\ \Delta\tilde{m}_{\text{Zr}_2\text{Si}} &= \frac{2 \cdot M_{\text{ZrO}_2} + M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Zr}_2\text{Si}}} - 1 = 0,46 \\ \Delta\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3} &= \frac{M_{\text{ZrO}_2} + 3/2 \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{ZrAl}_3}} - 1 = 0,60\end{aligned}$$

wobei M_i die Molmasse der Komponente i ist. Die Quotienten in oben genannten Ausdrücken entsprechen dabei jeweils der keramischen Ausbeute des Si-Harzes, ZrSi_2 , Zr_2Si und ZrAl_3 . Die theoretische Sinterdichte der reaktionsgebundenen Keramik lässt sich berechnen, wenn man von einer vollständigen Oxidation der im Grünkörper vorhandenen intermetallischen Verbindungen, einer vollständigen Pyrolyse des Si-haltigen Polymers und einer Phasenbildung nach dem entsprechenden thermodynamisch stabilen Phasendiagramm ausgeht.

2.3 Beschreibung der Stoffsysteme

Die Systeme Al-Zr und Si-Zr

Von den Phasendiagrammen der binären Übergangsmetallaluminide ist das Al-Zr-System, das schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist, eines der komplizierteren. Es existieren zehn Verbindungen unterschiedlicher Konzentrationen mit sehr engen Stabilitätsbereichen in der Größenordnung von 1%. Zwei dieser Verbindungen (Zr_5Al_3 und Zr_5Al_4) sind Hochtemperaturphasen. Außerdem wandeln sich bei hohen Temperaturen einige Phasen in die jeweils höhertemperaturbeständigen um. Das Phasendiagramm, das hauptsächlich aus Zweiphasengebieten aufgebaut ist, zeigt auch eine strukturelle Vielfalt: es existieren Phasen mit hexagonaler, orthorhombischer, tetragonaler und kubischer Struktur, wobei vier Phasen Prototypstrukturen darstellen [19]. Die Verbindung ZrAl_3 , die aluminiumreichste in diesem System, ist ein sprödes Material mit tetragonaler Symmetrie (Raumgruppe $I4/mmm$).

Auch im metallischen System Si-Zr tritt eine Reihe intermetallischer Verbindungen auf [22]. Das Phasendiagramm dieses Systems ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die silici-

¹Die relative Massenänderung des organischen Binders (Si-Harz) ergibt sich aus folgender Betrachtung: $[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1,5}]_n \xrightarrow{\text{O}_2} n \cdot \text{SiO}_2 + \text{gasförmige Produkte}$, mit n : Kettenlänge des Polymers. Daraus folgt:

$$\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}} = \frac{n \cdot M_{\text{SiO}_2}}{M_{[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1,5}]_n}} - 1 \approx -0,11$$

Für das in dieser Arbeit eingesetzte Si-Harz beträgt $\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}} \approx -0,18$. Der Massenverlust ist hier höher als der theoretische, was auf das Abdampfen niedermolekularer SiO_2 -Anteile zurückzuführen ist [17].

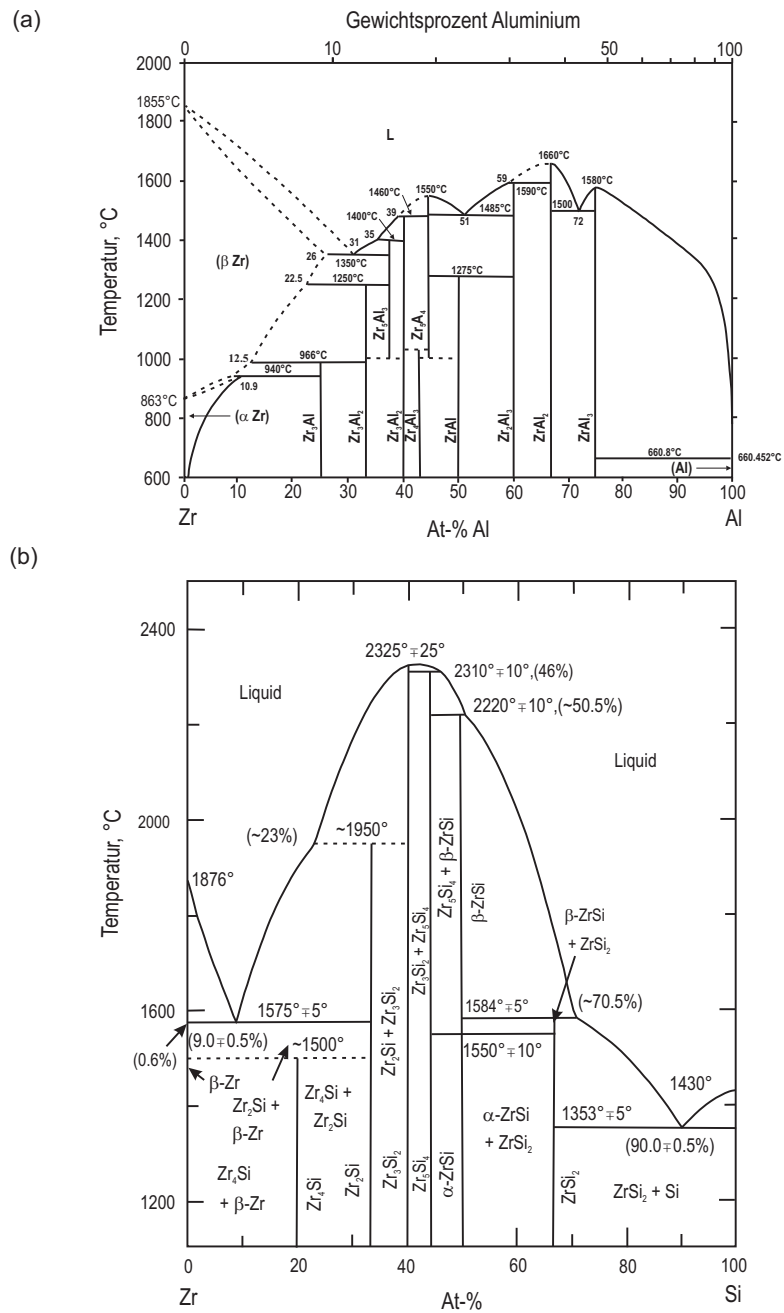


Abbildung 2.1: (a) Das Al-Zr Phasendiagramm [20] und (b) das Si-Zr Phasendiagramm [21].

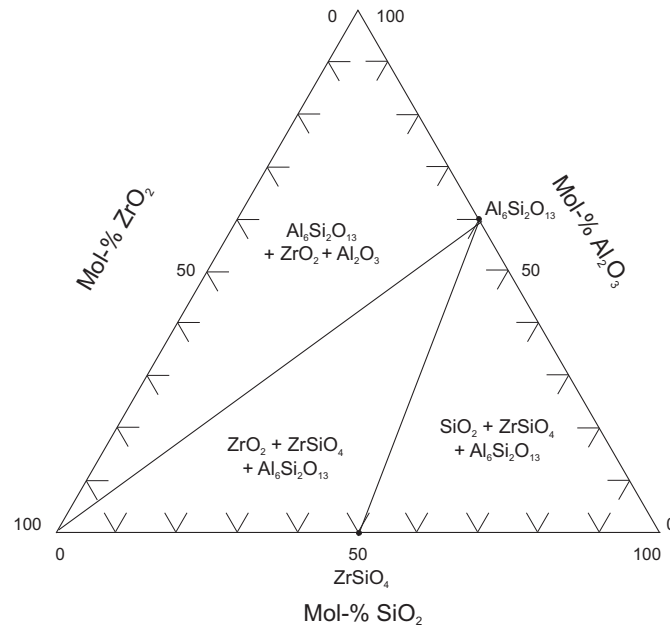


Abbildung 2.2: Subsolidusphasenbeziehungen im ternären Oxidsystem Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

umreichste Verbindung ZrSi_2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$. Für die peritektische Zersetzung dieser Verbindung in β - ZrSi und Schmelze werden in der Literatur Temperaturen von $1620\text{ }^\circ\text{C}$ oder $1584\text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Daneben existieren noch sechs weitere zirkoniumreichere Verbindungen unterschiedlicher Strukturen, wie zum Beispiel das Zr_2Si mit einer tetragonalen Struktur der Symmetrie $I4/mcm$.

Das System Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2

Die schematischen Subsolidusphasenbeziehungen im ternären Oxidsystem Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Detailliertere Informationen über dieses System, insbesondere über Liquidusbeziehungen, findet man bei Greca et al. [23]. Es existieren drei Dreiphasenbereiche, die jeweils durch Zweiphasenlinien voneinander getrennt sind. Im Al_2O_3 -reichen Bereich koexistieren Al_2O_3 , Mullit und ZrO_2 nebeneinander. Daran schließt sich das Dreiphasenfeld ZrO_2 -Mullit-Zirkon an und schließlich in der SiO_2 -reichen Ecke des Diagramms das Feld Zirkon-Mullit- SiO_2 . Abbildung 2.3 zeigt die Phasendiagramme der binären Randsysteme des ternären Oxidsystems.

Das System Al_2O_3 - SiO_2

Im System Al_2O_3 - SiO_2 (vgl. Abbildung 2.3(a)) tritt als einzig stabile binäre Verbindung der Mullit auf, der durch die Formel $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ dargestellt werden kann. Mullit ist eine nichtstöchiometrische Verbindung, wobei x die Anzahl der Sauerstoffstellen pro Elementarzelle angibt. In der Literatur findet man häufig Werte zwischen 0,17 und 0,59 [27]. Neuere Arbeiten belegen allerdings, dass unter bestimmten Synthesbedingungen der Stabilitätsbereich auf die Al_2O_3 -reichere Seite ($x \leq 0,90$) ausgedehnt werden kann [28]. Für $x = 0$ repräsentiert die obige Formel die Zusammensetzung der

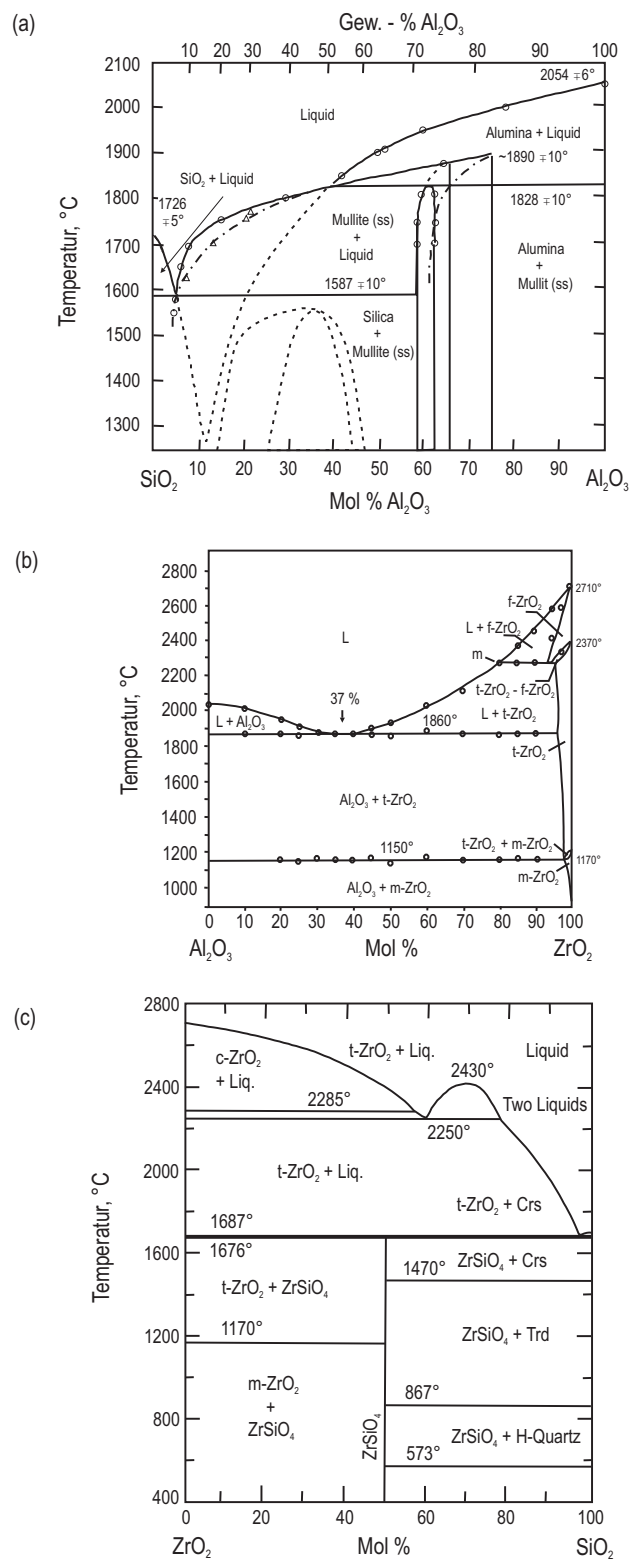
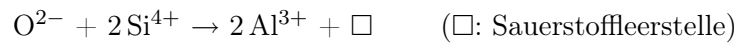


Abbildung 2.3: Phasendiagramme der binären Randsysteme des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nach Pask [24], (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nach Lakiza und Lopato [25], (c) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ nach Buttermann und Foster [26].

drei polymorphen Modifikationen Sillimanit, Andalusit und Kyanit von Al_2SiO_5 , die eine strukturelle Verwandtschaft zu Mullit aufweisen, und $x = 1$ führt zur Zusammensetzung des ι - Al_2O_3 . Die Variation der Zusammensetzung des Mullits basiert auf der Austauschreaktion:



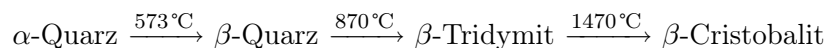
Diese Austauschreaktion hat eine Veränderung der Gitterparameter zur Folge, so dass durch eine Bestimmung der Gitterparameter die chemische Zusammensetzung abgeschätzt werden kann [29]. Die zwei bekanntesten Zusammensetzungen des Mullits sind der so genannte 2:1 und der thermodynamisch stabile 3:2 Mullit ($x = 0,4$ oder $x = 0,25$), wobei sich hier auf das molare $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ Verhältnis bezogen wird. Die durchschnittliche Struktur des Mullits ist orthorhombisch mit der Raumgruppe $Pbam$.

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

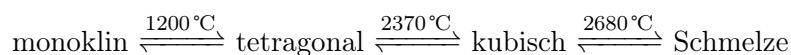
Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ist ein einfaches eutektisches System mit einem geringen Löslichkeitsbereich auf der ZrO_2 -reichen Seite. Die Umwandlung des kubischen ZrO_2 , das in einer Fluorit-Struktur kristallisiert, in die tetragonale Modifikation findet bei 2370°C statt. Mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt nimmt die Umwandlungstemperatur ab auf 2260°C . Das Eutektikum liegt bei einer Temperatur von 1860°C und einer Zusammensetzung von 37 Mol-% ZrO_2 . Die Phasentransformation des tetragonalen zu monoklinen ZrO_2 ist vom eutektoiden Typ. Die Temperatur dieser Transformation nimmt von 1170°C für reines ZrO_2 mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt ab auf 1150°C . Die maximale Löslichkeit von Al_2O_3 in ZrO_2 beträgt 5 Mol-% bei einer Temperatur von 2260°C und verringert sich deutlich mit abnehmender Temperatur [25].

Das System $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Im System $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ tritt als stabile Verbindung der tetragonale Zirkon mit der Zusammensetzung ZrSiO_4 auf. Zirkon ist bis zu einer Temperatur von 1676°C stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt er sich peritektoid zu tetragonalem ZrO_2 und Cristobalit. In dem Phasendiagramm in Abbildung 2.3 sind auch die polymorphen Umwandlungen des SiO_2 und ZrO_2 zu sehen. SiO_2 liegt im festen Zustand je nach Temperatur und Druck in folgenden Modifikationen vor.



Daneben existieren außerdem noch weitere Hochdruckmodifikationen, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Reines ZrO_2 hat bei Atmosphärendruck drei polymorphe Modifikationen mit monokliner ($P2_1/c$), tetragonaler ($P4_2/nmc$) und kubischer Symmetrie ($Fm\bar{3}m$):



Bei höheren Drücken existieren außerdem noch zwei weitere orthorhombische Modifikationen des ZrO_2 und eine dritte, die in teilstabilisiertem ZrO_2 auftreten kann [30]. Die tetragonale und kubische Hochtemperaturmodifikation können durch Dotieren mit Oxiden wie Y_2O_3 , CeO_2 , MgO und CaO bis Raumtemperatur stabilisiert werden. Die

martensitische Phasentransformation von tetragonaler zu monokliner Symmetrie ist mit einer Volumenzunahme von $\sim 4\%$ verbunden. Die kontrollierte Nutzung dieses Effektes ermöglicht die Herstellung von Keramiken mit hoher Festigkeit und Risszähigkeit und wird im Allgemeinen als Umwandlungsverstärkung bezeichnet [31].

2.4 Quantitative Phasenanalyse

Die Untersuchung des Phasenbestandes der gesinterten Oxidkeramiken erfolgt anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen mit der *Rietveld* Methode. Bei der Rietveld Methode handelt es sich um ein Profilanpassungsverfahren zur Kristallstrukturverfeinerung, das ursprünglich für Neutronenbeugung an Kristallpulvern entwickelt wurde [32, 33]. Das Prinzip der Methode besteht darin, alle Messpunkte eines Pulverdiagramms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Die Funktionsparameter werden im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate simultan angepasst. Als zu verfeinernde Parameter kommen dabei die Gitterparameter, die die Lage der Reflexe bestimmen, strukturelle Parameter wie Lageparameter, die die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle beschreiben, thermische Parameter für die Beschreibung der mittleren Amplitude der Wärmeschwingungen der Atome aus der Gleichgewichtslage und Besetzungsparameter, die vor allem bei Mischkristallbildung von Bedeutung sind, sowie Profilparameter, die die Form der gebeugten Reflexe beschreiben, in Betracht. Die integralen Intensitäten I_k der einzelnen Braggreflexe werden aus den Atomparametern des vorgegebenen Strukturmodells berechnet. Die berechnete Intensität $y_{cal}(x_i)$ am Punkt x_i des Diffraktogramms ergibt sich als:

$$y_{cal}(x_i) = S \sum_k m_k (Lp)_k |F_k^2| P_k \Phi(x_i - x_k) + b(x_i) \quad (2.5)$$

wobei S ein Skalenfaktor, m_k die Zähligkeit des Reflexes k , $(Lp)_k$ der Lorentz-Polarisationsfaktor, F_k der Strukturfaktor, P_k eine Funktion zur Korrektur einer Vorzugsorientierung, Φ eine Reflexprofilfunktion (normalisiert auf eine Einheitsfläche und mit einem Maximum bei x_k) und $b(x_i)$ die Intensität des Untergrundes ist [34]. Die gängigsten Profilfunktionen sind Pearson VII, Voigt und Pseudo-Voigt Funktionen [35]. Für Mehrphasensysteme erweitert sich Gleichung 2.5 zu:

$$y_{cal}(x_i) = \sum_j S_j \sum_k m_k (Lp)_k |F_k^2| P_k \Phi(x_i - x_k) + b(x_i) \quad (2.6)$$

wobei jetzt über die Beiträge der einzelnen kristallinen Phasen j aufsummiert wird. Zwischen den einzelnen Skalenfaktoren S_j , die bei einer Rietveld Verfeinerung bestimmt werden, und den Phasenanteilen einer Mehrkomponentenmischung existiert ein einfacher Zusammenhang [36]. Der Gewichtsanteil W der Phase j ergibt sich zu:

$$W_j = S_j (ZMV)_j / \sum_i S_i (ZMV)_i \quad (2.7)$$

und der Volumenanteil VF zu:

$$VF_j = (SV^2)_j / \sum_i (SV^2)_i \quad (2.8)$$

wobei Z , M , V die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, die Masse einer Formeleinheit beziehungsweise das Volumen der Elementarzelle sind. Die Summation erfolgt über alle auftretenden kristallinen Phasen. Gleichung (2.7) bildet die Grundlage der Methode, die eine genaue Phasenanalyse ohne innere Standards und zeitaufwendige experimentelle Kalibrierungen erlaubt. Voraussetzung ist allerdings, dass die Kristallstrukturdaten zur Generierung der berechneten Diagramme, aus denen die Skalenfaktoren ermittelt werden, bekannt sind. Wenn amorphe oder nichtbestimmte Phasen in der Probe vorhanden sind, muss ein bekannter Gewichtanteil W_s eines Standardmaterials zugegeben werden. In diesem Fall errechnen sich die relativen Gewichtsanteile jeder Phase gemäß:

$$W_r = W_s S_r(ZMV)_r / S_s(ZMV)_s \quad (2.9)$$

Der Anteil des amorphen und/oder kristallinen Materials (W_a), das in der Analyse nicht berücksichtigt wurde, berechnet sich schließlich aus der Differenz zwischen 1 und der Summe der absoluten Phaseanteile:

$$W_a = 1 - \sum_r W_r \quad (2.10)$$

Ein Maß für die Güte der Anpassung sind der so genannte gewichtete R -Faktor R_{wp} und der *Goodness of Fit* χ^2 :

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}})^2}{\sum w_i (y_i^{\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}})^2}{N - P} \quad (2.12)$$

Die Terme N und P bedeuten die Anzahl der Datenpunkte beziehungsweise die Anzahl der verfeinerten Parameter. Die Größe w_i ist ein Gewichtungsfaktor, der als $w_i = 1/y_i^{\text{obs}}$ definiert ist. Ein Vorteil der Rietveld Methode gegenüber anderen röntgenographischen Methoden ist, dass das ganze gemessene Pulverdiagramm in die Analyse mit eingeht, so dass systematische Fehler, hervorgerufen durch den instrumentellen Aufbau, Vorzugsorientierungen der Kristallite und Extinktion, verringert werden [37]. Gute Übersichtsbeiträge zur Pulverdiffraktometrie und zur quantitativen Phasenanalyse findet man bei Bish et al. [38], Madsen et al. [39] und Scarlett et al. [40].

Wie bereits erwähnt, ist die Kenntnis der Kristallstrukturdaten für die Anwendung der Rietveld Methode notwendig. In Tabelle 2.2 sind die Daten und Quellen für die in dieser Arbeit relevanten Phasen zusammengestellt.

2.5 Kinetik von heterogenen Reaktionen

2.5.1 Nicht-katalytische Gas-Feststoff Reaktionen

Der in dieser Arbeit untersuchte Reaktionsbinderprozess beruht auf der Oxidation der intermetallischen Verbindung $ZrAl_3$, das in Form eines Pulvers vorliegt. Diese Reaktion stellt eine heterogene Gas-Feststoff Reaktion dar. Ein allgemeines Reaktionsschema nicht-katalytischer Gas-Feststoff Reaktionen ist:

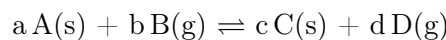


Tabelle 2.2: Zusammensetzung, Massenabsorptionskoeffizienten (MAC in cm^2g^{-1}) für CuK_α -Strahlung und Kristallstrukturen der auftretenden kristallinen Phasen.

Kristalline Phase	Formel	MAC	PDF Karte [†]	Referenz
Mullit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	32,9	82-0037	Balzar et al. [41]
Korund	Al_2O_3	31,7	71-1125	Ishizawa et al. [42]
Zirkon	ZrSiO_4	81,3	83-1378	Mursic et al. [43]
Zirkoniumoxid	ZrO_2	105,9	80-0784 49-1642 81-1315	Howard [44]
Cer-Hexaaluminat	$\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$	37,4	48-0055	Tas et al. [45]
Zirkoniumtrialuminid	ZrAl_3	97,0	48-1385	Ma et al. [46]
Zirkoniumdialuminid	ZrAl_2	105,7	48-1384	Wilson [47]

[†] ICDD Powder Diffraction File Release 1999

wobei hier ein Feststoff A mit einem Gas B zu dem festen Produkt C und Gas D reagiert. Der Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wird, ist ein möglichst einfaches Zeitgesetz mit einer minimalen Anzahl an anpassbaren Parametern zu finden, das die kinetischen Daten adäquat beschreibt. In diesem Abschnitt werden exemplarisch kinetische Gesetze aus dem Gebiet der Oxidation von Metallen beschrieben. Im nächsten Abschnitt werden dann die Methoden der kinetischen Analyse und weitere Reaktionsmodelle, die zur Beschreibung von heterogenen Reaktionen angewendet werden, dargestellt.

Ein typisches Geschwindigkeitsgesetz für Gas-Feststoff Reaktionen bezüglich des Umsatzes α ist:

$$d\alpha/dt = f(r_p, \alpha)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.13)$$

wobei $f(r_p, \alpha)$ eine Funktion der Partikelgröße und des Umsatz, A der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die Temperatur sind. Der fundamentale Reaktionsschritt bei der Reaktion zwischen einem Metall und einem oxidierenden Gas ist der simultane Transport von Elektronen und Ionen durch die entstandene Produktschicht. Die wichtigsten Geschwindigkeitsgesetze (lineares, parabolisches, kubisches und logarithmisches) für Metall-Gas Reaktionen können in Form des von Rozenband und Vaganova [48] aufgestellten kinetischen Oxidationsgesetzes interpretiert werden:

$$d\delta/dt = \delta^{-n} \exp(-l\delta)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.14)$$

wobei δ die Dicke der Produktschicht darstellt. Die Exponenten n und l bestimmen die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Dicke der Oxidschicht. Für das lineare, parabolische und kubische Gesetz ist $l = 0$ und jeweils $n = 0, 1, 2$. Für das logarithmische Gesetz gilt $l > 0$ und $n = 0$. Im Folgenden wird die physikalische Bedeutung dieser Zeitgesetze näher erläutert [49].

Lineares Gesetz: $l = 0, n = 0$. Dieses Gesetz besagt, dass die Geschwindigkeit, mit der die Produktschicht wächst, unabhängig von der Dicke der Schicht ist. Für dieses Gesetz gibt es mehrere Erklärungen: (a) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist eine Oberflächenreaktion. (b) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Ionentransport in einem selbsterzeugten elektrischen Feld in der Produktschicht kontrolliert (Cabrera-Mott Modell). (c) Die Gesamtreaktionsrate wird begrenzt durch die Diffusion des oxidieren-

den Gases durch das poröse Oxid und dem Abplatzen und Aufreißen der schützenden Produktschicht.

Parabolisches Gesetz: $l = 0$, $n = 1$. Das parabolische Gesetz ist das am meisten verwendete Gesetz, um die Oxidation von Metallen zu beschreiben. Nach Wagner [50] beruht das Wachstum der Produktschicht auf einem Konzentrationsgradienten. Die Schicht besteht aus Kationen, Anionen und Elektronen und der Wachstumsmechanismus basiert auf dem Transport dieser geladenen Teilchen, wobei innerhalb der wachsenden Produktschicht ein lokales Gleichgewicht angenommen wird. Das parabolische Gesetz ist nahezu äquivalent zu dem *Shrinking core* Modell [51], bei dem die Reaktionsrate durch die Diffusion von neutralen Atomen anstelle von geladenen Teilchen durch die Produktschicht kontrolliert wird.

Kubisches Gesetz: $l = 0$, $n = 2$. Das kubische Gesetz ist theoretisch nicht so gut begründet, wird aber trotzdem häufig benutzt, wenn eine Beschreibung der experimentellen Daten mit den anderen Zeitgesetzen nicht möglich ist. Dieses Wachstumsgesetz findet man oft als Übergangsstadium, zum Beispiel beim Wachstum von dünnen Oxidfilmen bevor das parabolische Wachstum einsetzt.

Logarithmisches Gesetz: $l > 0$, $n = 0$. Wenn im Verlauf der Oxidationsreaktion die Umsatzrate von mehreren Reaktionsschritten wie dem Elektronentransport in der Produktschicht durch Tunneln, thermische Emission oder Diffusion oder aber durch Diffusion von Ionen zur Reaktionsfront in einem elektrischen Feld bestimmt wird, kann das Wachstum der Oxidschicht mit einem logarithmischen Gesetz beschrieben werden. Für eine detailliertere Beschreibung der Theorie zur Oxidation von Metallen wird an dieser Stelle nur auf die einschlägige Literatur verwiesen [52–54].

Das Ziel der kinetischen Analyse, das hier verfolgt wird, ist ein semiempirisches Geschwindigkeitsgesetz zu verwenden, das im Einklang mit den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen ist. Die einzelnen mikroskopischen Reaktionsschritte sollen nicht aufgeklärt werden. Da die Produktschicht δ nicht direkt messbar ist, muss diese in den Reaktionsumsatz α umgewandelt werden. Dazu sind Annahmen über die Partikelform und Partikelgrößenverteilung notwendig. Eine geeignete, gemittelte Größe, um die Reaktivität eines Pulvers zu quantifizieren, ist die effektive Partikelgröße r_e , die unter der Annahme einer idealisierten Geometrie (Platte, Zylinder, Kugel) aus der gemessenen Pulveroberfläche berechnet wird [55]:

$$r_e = \frac{j+1}{\rho A_{\text{BET}}} \quad (2.15)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_j}{r_e} \right)^{j+1} \quad (2.16)$$

$$\delta = r_e - R_j \quad (2.17)$$

$$\delta = r_e (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{j+1}}) \quad (2.18)$$

Schließlich erhält man aus Gleichung (2.14):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{j+1}{r_e^{1+n}} (1 - \alpha)^{\frac{j}{j+1}} \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{j+1}} \right]^{-n} \exp \left(-l r_e (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{j+1}}) \right) A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.19)$$

wobei $j = 0, 1, 2$ jeweils der Platten-, Zylinder- beziehungsweise Kugelform der Partikel entsprechen und R_j die Dicke des unreaktierten Pulverkerns, ρ die Dichte und A_{BET} die BET-Oberfläche des Pulvers sind. Bei der Herleitung von Gleichung (2.19) wird angenommen, dass die Reaktion irreversibel verläuft und dass nur eine Produktphase entsteht. Außerdem werden Expansionseffekte vernachlässigt. Die unbekannt Parameter A , E_a , l und n können über eine nichtlineare Regressionsanalyse bestimmt werden, wobei für den Exponenten n aufgrund der verschiedenen Potenzgesetze nur ganzzahlige Werte (0, 1 oder 2) erlaubt sind.

2.5.2 Methoden der kinetischen Analyse

Thermische Analysemethoden wie die Thermogravimetrie (TG), die Differenzthermoanalyse (DTA) oder die Dynamische Scanning Kalorimetrie (DSC) sind gängige Methoden, um die Kinetik von thermisch angeregten Feststoffreaktionen zu untersuchen. Einen sehr guten Überblick über die kinetische Analyse thermoanalytischer Daten findet man beim ICTAC Kinetics Project [56–60].

Für kinetische Untersuchungen müssen die differentiellen DTA- und DSC-Signale, beziehungsweise die integralen TG-Signale, durch folgende Transformation in die allgemeine Variable Reaktionsumsatz ($0 \leq \alpha \leq 1$) umgewandelt werden:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_s}^t (\text{DSC}(t) - \text{Basislinie}(t)) dt}{\int_{t_s}^{t_e} (\text{DSC}(t) - \text{Basislinie}(t)) dt} \quad (2.20)$$

$$\alpha(t) = \frac{m(t_s) - m(t)}{m(t_s) - m(t_e)} \quad (2.21)$$

wobei t die momentane Zeit, t_s die Startzeit der Reaktion, t_e die Zeit am Ende der Reaktion, m die Masse, DSC das DSC-Signal und Basislinie das Basisliniensignal der Reaktion sind. Ausgangspunkt der kinetischen Analyse ist die Grundgleichung der chemischen Homogenkinetik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = U(T, \alpha) = K(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.22)$$

das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu einer Reaktionskonstanten K , für deren Temperaturabhängigkeit die Arrheniusgleichung (A : präexponentieller Faktor, E_a : Aktivierungsenergie) angenommen wird und einer Funktion des Umsatzes $f(\alpha)$. Die Funktionen $f(\alpha)$ sind idealisierte Reaktionsmodelle, die unter bestimmten physiko-chemischen Gesichtspunkten hergeleitet wurden [61, 62] oder aber auch empirische Funktionen wie die Gleichung von Šesták und Berggren. Im vorigen Abschnitt wurden bereits Reaktionsmodelle aus dem Gebiet der Metalloxydation vorgestellt und in Tabelle 2.3 sind weitere typische kinetische Modellfunktionen, die bei der kinetischen Analyse von Feststoffreaktionen Verwendung finden, aufgelistet. Die drei Komponenten $f(\alpha)$, E_a und $\ln A$ werden allgemein auch als kinetisches Triplett bezeichnet.

In der Praxis wird häufig die integrale Form des Geschwindigkeitsgesetzes (2.22) verwendet:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{t_\alpha} K(T) dt = \int_0^{t_\alpha} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (2.23)$$

Tabelle 2.3: Kinetische Modellfunktionen $f(\alpha)$ und ihre integrale Form $g(\alpha)$.

Modell		$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha (d\alpha/f(\alpha))$
Keimbildung u. Wachstum ($n = 0, 5; 1; 1, 5; 2; 2, 5; 3; 4$)	An	$n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Phasengrenzfläche ($n = 1, 2, 3$)	Rn	$n(1 - \alpha)^{1-1/n}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}$
Eindimensionale Diffusion	D1	$1/2\alpha$	α^2
Zweidimensionale Diffusion	D2	$-(1/\ln(1 - \alpha))$	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
Dreidimensionale Diffusion			
Jander	D3	$3(1 - \alpha)^{2/3}/2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$	$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Carter	D5	$\frac{3}{2} \frac{(1+(Z-1)\alpha)^{1/3}(1-\alpha)^{1/3}}{(1+(Z-1)\alpha)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}}$	$\frac{(1+(Z-1)\alpha)^{2/3} + (Z-1)(1-\alpha)^{2/3} - Z}{(1-Z)}$
n-te Ordnung	Fn	$(1 - \alpha)^n$	$-\ln(1 - \alpha)$ für $n = 1$ $\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$ für $n \neq 1$
Šesták und Berggren	SB	$\alpha^m(1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$	
Prout-Tomkins	B1	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$

Für isotherme Bedingungen ergibt sich:

$$g(\alpha) = K(T_{\text{iso}}) \int_0^{t_\alpha} dt = K(T_{\text{iso}}) t = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\text{iso}}}\right) t \quad (2.24)$$

Bei nichtisothermen Bedingungen wird $d\alpha/dt$ in Gleichung (2.22) durch $\beta(d\alpha/dT)$ ersetzt, wobei β die lineare Heizrate ist. Die Integration von Gleichung (2.22) führt dann zu:

$$g(\alpha) = \int_0^{t_\alpha} K(T) dt = \int_0^{t_\alpha} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (2.25)$$

Das letzte Integral in Gleichung (2.25) wird als Arrhenius- oder Temperatur-Integral bezeichnet und hat keine analytische Lösung. Um dieses Integral zu berechnen, müssen verschiedene Näherungsformeln [63, 64] benutzt werden oder das Integral muss numerisch integriert werden. Ziel der kinetischen Analyse ist es, das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ oder $g(\alpha)$ mit den entsprechenden Arrheniusparametern zu bestimmen, das die beste Beschreibung der experimentellen Daten liefert. Die in der Literatur verbreitetsten Methoden der kinetischen Analyse sind die modellabhängige und -unabhängige Kinetik. Bei den modellabhängigen Methoden werden die kinetischen Parameter unter der Annahme eines Reaktionsmodells über ein nichtlineares Regressionsverfahren bestimmt und die Güte der Anpassung durch statistische Kenngrößen wie dem Korrelationskoeffizienten beurteilt. Die modellfreie Kinetik erlaubt eine Bestimmung der kinetischen Parameter, ohne dass ein Reaktionsmodell im Voraus angenommen werden muss.

Modellabhängige kinetische Analyse

Das exakte Konzentrationsprofil in festen Partikeln ist nur schwer zugänglich und für die kinetische Analyse müssen vereinfachte Modelle der Bewegung der Reaktand/Produkt

Grenzfläche in hypothetischen Körpern eingeführt werden [65]. Das bedeutet, dass die ermittelten kinetischen Parameter nicht unbedingt dem realen Prozess entsprechen, sondern eher dem gewählten, idealisierten Modell. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint eine formalkinetische Analyse sinnvoll. Formale Analyse bedeutet hierbei, dass empirische Funktionen benutzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit und Temperatur auszudrücken.

Speziell bei Feststoffreaktionen hat man es im Allgemeinen mit komplizierten Reaktionsmechanismen zu tun. Einfache einstufige Reaktionsmodelle werden solchen komplexen Reaktionen nicht gerecht. Eine Möglichkeit der kinetischen Analyse ist ein formalkinetischer Ansatz, bei dem die Gesamtreaktion als Summe von Einzelschritten mit konstanten Arrheniusparametern aufgefasst wird [66]. Die einzelnen Reaktionsschritte in der Form der bekannten Geschwindigkeitsgesetze für homogene oder heterogene Reaktionen können dabei als unabhängig, parallel oder aufeinanderfolgend miteinander verknüpft werden. Auf der Grundlage von statistischen Tests wird ein Modell vorgeschlagen, das die experimentellen Daten bestmöglich beschreibt. Die Zwischen- und Endprodukte sollten hierbei als Pseudokomponenten angesehen werden, die auch mehrere chemische Spezies beinhalten können. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass komplexe Prozesse vereinfacht beschrieben werden können, wobei eine chemische Interpretation aber nur bedingt möglich ist. Ergänzende Untersuchungen, wie zum Beispiel die Röntgendiffraktometrie (XRD) oder die Rasterelektronen- oder Transmissionselektronenmikroskopie (REM/TEM), die das Auftreten von Teilreaktionen belegen, sind unablässlich. Die formalen Schritte des Modells müssen nicht den wirklichen Elementarschritten entsprechen, wobei das Ziel dieser Analyse in erster Linie auch nicht das Auffinden des wirklichen Reaktionsmechanismus ist, sondern vielmehr ein Modell zu finden, das es erlaubt Vorhersagen bei beliebig komplizierten Reaktionsbedingungen zu treffen. Das Aufstellen der formalkinetischen Modelle und die Auswertung der thermokinetischen Experimente erfolgt mit dem kommerziellen Softwarepaket THERMOKINETICS (Netzsch GmbH). Um aussagekräftige kinetische Parameter zu erhalten, ist ein ausreichend großer experimenteller Datensatz notwendig, der idealerweise aus einer Kombination thermoanalytischer Messungen mit verschiedenen linearen Heizraten und isothermen Reaktionstemperaturen besteht. Das heißt es werden gleichzeitig mehrere Kurven ausgewertet. Grundannahme dieser multivariaten Analyse ist, dass die kinetischen Parameter für alle experimentellen Bedingungen identisch sind.

In Abbildung 2.4 sind verschiedene Reaktionsschemata für ein-, zwei- und dreistufige Reaktionen dargestellt. Die Abschätzung der kinetischen Parameter des formalkinetischen Modells erfordert die Berechnung von gewöhnlichen Differentialgleichungen mit einer simultanen Optimierung der Parameter durch die Methode der kleinsten Quadrate. Die Reaktionsgleichungen (Gleichung (2.22)) werden mit einem *Runge-Kutta* Verfahren 5. Ordnung mit automatischer Stützstellenanpassung (*Prince-Dormand* Methode) gelöst und die Summe der Fehlerquadrate wird mit einem *Marquardt* Verfahren minimiert. Im Falle der multivariaten Analyse, bei der mehrere Datensätze gleichzeitig ausgewertet werden, ergibt sich die Summe der Fehlerquadrate (LSQ) zu:

$$\text{LSQ} = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}_{k,i}} - y_{\text{mod}_{k,i}})^2 \quad (2.26)$$

Die experimentellen Werte $y_{\text{exp}_{k,i}}$ sind im Falle von TG-Messungen die normalisierte Masse $y = m(t)/m_0(t = 0)$. Die Modellwerte $y_{\text{mod}_{k,i}}$ resultieren aus der numerischen Lösung der

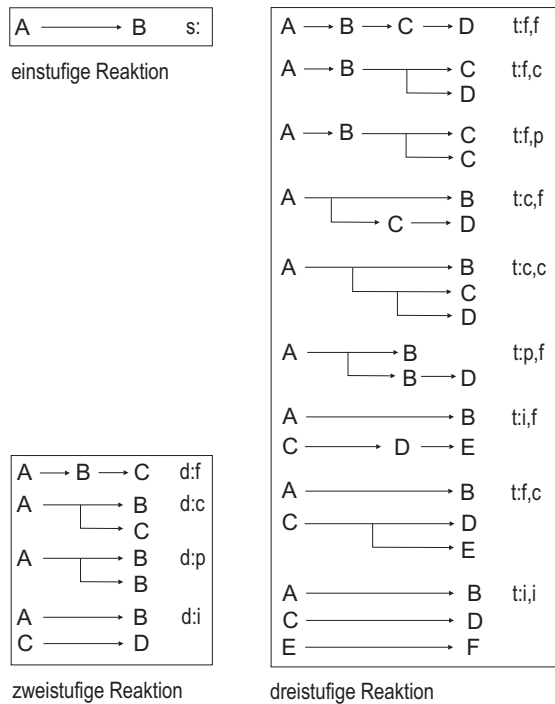


Abbildung 2.4: Schematische Reaktionspfade für ein-, zwei-, und dreistufige Reaktionen. Das erste Zeichen in der Bezeichnung des Reaktionspfades steht für die Anzahl der Stufen (s: single step, für einstufige Reaktionen; d: double step, für zweistufige Reaktionen; t: triple step, für dreistufige Reaktionen). Die folgenden Zeichen charakterisieren die Art der Verknüpfung: p: Parallelreaktion, c: konkurrierende Reaktion, f: Folgereaktionen und i: unabhängige Reaktion [67].

Differentialgleichungen. Die Startwerte für die iterative nichtlineare Regression erhält man mit modellunabhängigen Methoden, die ebenfalls in dem Softwarepaket implementiert sind und im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

Modellfreie kinetische Analyse

Eine Alternative zu der modellbasierten kinetischen Analyse ist die modellfreie Kinetik, die die Berechnung der Aktivierungsenergie ohne Kenntnis des wahren Reaktionsmodells $f(\alpha)$ oder $g(\alpha)$ ermöglicht. Diese Methoden werden auch als *Isoumsatzmethoden* bezeichnet, weil sie eine effektive Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes liefern [68]. Grundlegende Annahme dieser Methoden ist, dass das Reaktionsmodell unabhängig von der Temperatur und der Heizrate des jeweiligen Experimentes ist. Wenn die Aktivierungsenergie im Verlauf der Reaktion von einem konstanten Wert abweicht, sind dies Anzeichen für das Vorliegen einer mehrstufigen Reaktion, so dass die kinetische Beschreibung mit der einstufigen Gleichung (2.22) nicht mehr möglich ist.

Ein Beispiel einer modellfreien Methode ist die Friedman-Analyse [69], die auf der differentiellen Form der kinetischen Gleichung (2.22) beruht. Durch Logarithmieren erhält man:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha_i} = \ln[Af(\alpha)]_{\alpha_i} - \frac{E_{\alpha_i}}{RT_{\alpha_i}} \quad (2.27)$$

wobei der Index α_i Werte bei einem bestimmten Umsatzgrad α_i anzeigt. Nach Friedman trägt man den Logarithmus der Umsatzrate $\ln[d\alpha/dt]_{\alpha_i}$ bei vorgegebenen α_i als Funktion der reziproken Temperatur $1/T_{\alpha_i}$ auf. Da $f(\alpha)$ in Gleichung (2.27) bei festem α_i eine Konstante ist, ergibt die Darstellung von (2.27) über $1/T$ eine Gerade mit der Steigung $-E/R$. Die Umsatzraten $d\alpha/dt$ können direkt aus DSC- oder DTA-Thermogrammen bestimmt werden. TG-Thermogramme müssen zuerst numerisch differenziert werden.

Dadurch kann sich allerdings das Signal-zu-Rausch Verhältnis verringern. Speziell am Anfang oder Ende der Reaktion, wo sich der Umsatz α nur langsam ändert, kann dies aber zu Problemen führen.

Eine integrale Version der modellfreien Analyse ist die Methode nach Ozawa-Flynn-Wall [63, 70], bei der die Aktivierungsenergie aus verschiedenen Messungen bei unterschiedlichen linearen Heizraten ermittelt werden kann. Durch Umformen von Gleichung (2.25) erhält man:

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (2.28)$$

mit

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (2.29)$$

wobei $z = E/RT$ gesetzt wird. Dabei wird die Annahme gemacht, dass unterhalb T_0 noch keine nennenswerte Reaktion stattfindet, so dass in Gleichung (2.25) $T_0 = 0$ gesetzt werden kann. Einsetzen der Näherungsformel nach Doyle [63] für das Temperatur-Integral $p(z)$

$$\ln p(z) = -5,3305 + 1,052z \quad (2.30)$$

und Umstellen von (2.28) liefert schließlich:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 + 1,052 \cdot \frac{E}{RT} \quad (2.31)$$

Für einen festen Umsatzgrad α_j liefert die Auftragung von $\ln \beta_i$ über $1/T_{ij}$ für eine Serie von Messungen mit konstanten Heizraten β_i Geraden mit der Steigung $-1,052 \cdot E/R$. T_{ij} sind die Temperaturen, für die bei der Heizrate β_i der Umsatz α_j erreicht wird. Eine Weiterentwicklung stellen die Isoumsatzmethoden nach Vyazovkin [71] dar, die auf einem numerischen Algorithmus beruhen, der die Fehler verbunden mit der Näherung des Temperatur-Integrals in Gleichung (2.25) vermeidet. Diese Methode liefert modellfreie Aktivierungsenergien für Messungen, die unter einem beliebigen Temperaturprogramm durchgeführt werden können.

2.6 Modellierung des Oxidationsprozesses

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Herstellung von reaktionsgesinterten Oxidkeramiken im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ untersucht. Hauptbestandteil der Grünkörper ist die intermetallische Verbindung ZrAl_3 , dessen Volumenzunahme bei der Oxidation unter Umgebungsluft einen Teil der Sinterschwindung kompensiert. Diese Oxidationsreaktion ist eine stark exotherme Reaktion ($\Delta H = -19,76 \text{ kJ/g}$). Während des Reaktionssinterprozess kann es zur Bildung von Rissen in den Formkörpern kommen, da zum einen ein organischer Binder im Grünkörper vorhanden ist, der zum Teil ausgebrannt werden muss und zum anderen während der Oxidationsreaktion Spannungen im Grünkörper aufgebaut werden können, die die Grünkörperfestigkeit übersteigen. Diese Spannungen treten dann auf, wenn das molare Volumen und der thermische Ausdehnungskoeffizient der Ausgangsverbindungen und Oxidationsprodukte verschieden sind. Das Verhältnis des molaren Volumens der Produkte und Edukte wird auch als *Pilling-Bedworth* Verhältnis bezeichnet. Während des Reaktionssinterns kann es außerdem aufgrund der großen freigesetzten Wärmemenge zu

lokalen Temperaturgradienten führen, die ebenfalls eine Zerstörung des Grünkörpers zur Folge haben können. Um ausgeprägte Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten während des Reaktionssinterns zu vermeiden, ist eine kontrollierte Temperaturführung notwendig, die niedrige Heizraten und/oder längere Haltezeiten in dem Temperaturbereich, in dem die Entbinderung stattfindet und das Maximum der Oxidationsrate der reaktiven Komponente liegt, beinhaltet. Im Folgenden soll daher ein Modell aufgestellt werden, das die Wechselwirkung von Material- und Energiebilanzen berücksichtigt und es ermöglicht, den Einfluss verschiedener Prozessparameter wie die Wärmebehandlung, Probengröße und Atmosphäre auf den Reaktionsbindeprozess zu untersuchen. Das Modell soll nur den Oxidationsschritt des Reaktionsbindeprozesses beschreiben, d. h. es soll die Reaktion eines reaktiven Feststoffes mit einem oxidierenden Gas untersucht werden ($Z + O \rightarrow \text{Produkt}$) [72]. Der reaktive Feststoff ist in diesem Fall $ZrAl_3$ -Pulver, das zu einem zylindrischen Pellet verdichtet ist. Dabei soll berücksichtigt werden, dass Sauerstoff in die poröse Matrix des reaktiven Feststoffes diffundieren muss. Das Modell soll außerdem den Verbrauch beider Reaktanden berücksichtigen. Ziel ist es, Rahmenbedingungen (z. B. Ofentemperatur und Heizraten) zu finden, unter denen der Reaktionsbindeprozess unter kontrollierten Bedingungen (kein *thermal runaway*) abläuft, so dass Spannungen, die zu einer Zerstörung der Grünkörper führen, vermieden werden können.

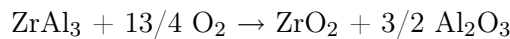
Zugrundeliegende Gleichungen

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Geometrie eines eindimensionalen Modells am Beispiel einer Platte der Dicke $2L$. Der reaktive Feststoff $ZrAl_3$ liegt in dem betrachteten Körper gleichmäßig verteilt vor. Vereinfachend wird angenommen, dass die physikalischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Porosität, Dichte, etc.) während der Reaktion konstant bleiben und dass der Feststoff und das Reaktionsgas in den Poren die gleiche Temperatur haben. Außerdem wird zusätzlich eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von dem gasförmigen Reaktionspartner berücksichtigt. Sauerstoff muss zuerst in die poröse Matrix eindringen, um für die Reaktion zur Verfügung zu stehen. Als Diffusionsmechanismus durch das Porensystem wird die Knudsen-Diffusion angenommen. Dieser Diffusionsmechanismus tritt auf, wenn die Porendurchmesser der Matrix kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sind. Für O_2 Moleküle in Luft variiert die mittlere freie Weglänge bei Temperaturen zwischen 200–1000°C von ca. 80 bis 160 nm [6]. Der effektive Diffusionskoeffizient ist dann gegeben durch [73, 74]:

$$D_{e,O_2} = \epsilon_s D_{O_2} / \tau \quad (2.32)$$

$$D_{O_2} = \frac{4}{3} r_{\text{pore}} \left[\left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{RT}{M_{O_2}} \right) \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

Für die exotherme, nichtkatalytische Reaktion zwischen $ZrAl_3$ und Sauerstoff



kann folgende Gesamtreaktionsrate r aufgestellt werden:

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) f_2(C_g) \quad (2.34)$$

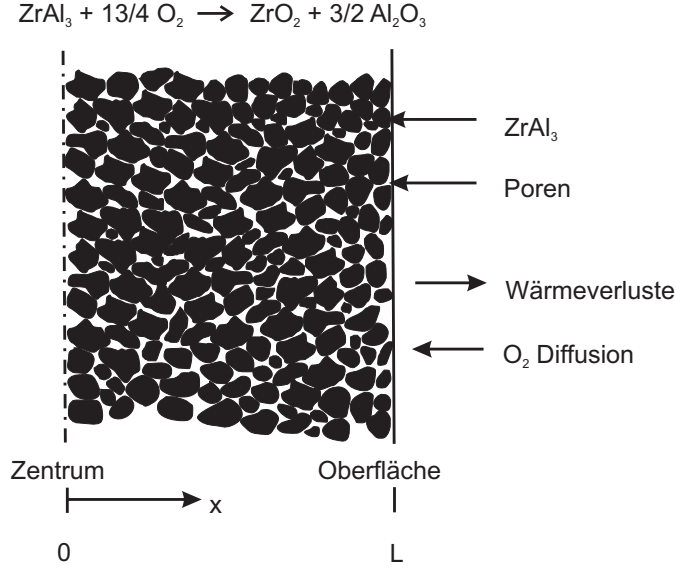


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Modells am Beispiel einer eindimensionalen Platte.

Die Gesamtreaktionsrate setzt sich also aus einem Produkt aus einer temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten, einer Funktion des Umsatzes $f(\alpha)$ und einer Funktion der relativen Konzentration $C_g = c_g/c_{g,0}$ des gasförmigen Reaktionspartners $f_2(C_g)$ zusammen. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsumsatz und relativer Feststoffkonzentration $C_s = c_s/c_{s,0}$ ist $C_s = 1 - \alpha$. Die Massenbilanzgleichungen der reagierenden gasförmigen Komponente (Sauerstoff) und dem Feststoff (ZrAl_3) ergeben sich zu:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e \nabla C_g) - \gamma A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(C_s) f_2(C_g) \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(C_s) f_2(C_g) \quad (2.36)$$

Schließlich ergibt sich aus der Energieerhaltung in dem Material, wenn als einziger Wärmetransportmechanismus die Wärmeleitung angenommen wird:

$$(1 - \epsilon_s) \rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + (1 - \epsilon_s) \rho_s Q r \quad (2.37)$$

Der erste Term in Gleichung (2.37) ist die lokale Änderungsrate der Enthalpie, der zweite beschreibt die konduktive Wärmeleitung und der dritte die Wärmefreisetzung aufgrund der exothermen Reaktion. Für regelmäßige Geometrien (unendliche Platte, unendlich langer Zylinder oder Kugel) gilt für den Laplace Operator $(\nabla \cdot \nabla) = (\partial^2/\partial x^2 + (j/x)(\partial/\partial x))$, wobei j ein Formfaktor ist ($j = 0$ für die Platte, $j = 1$ für den Zylinder und $j = 2$ für die Kugel). Die Bedeutung der Parameter, die in den Gleichungen (2.32)–(2.37) auftreten, wird in Tabelle 2.4 definiert. Die Randbedingungen für die Temperatur und relative Gaskonzentration sind:

$$k \frac{\partial T}{\partial n} + h(T - T_U) + \sigma \epsilon (T^4 - T_U^4) = 0 \quad \text{und} \quad D_e \frac{\partial C_g}{\partial n} + k_g(C_g - C_{g,U}) = 0 \quad (2.38)$$

Tabelle 2.4: Parameter in den Differentialgleichungen.

Größe	Symbol	Einheit
Präexponentieller Faktor	A	1/s
Aktivierungsenergie	E_a	J/mol
Reaktionswärme	Q	J/kg
Universelle Gaskonstante	R	J/kmolK
Dichte Feststoff (ZrAl ₃)	ρ_s	kg/m ³
Dichte Reaktionsgas (O ₂)	ρ_g	kg/m ³
Spezifische Wärmekapazität	c_p	J/kgK
effektive Wärmeleitfähigkeit	k	W/mK
Stefan-Boltzmann Konstante	σ	W(m ² K ⁴) ⁻¹
Emissivität	ϵ	–
Konvektiver Wärmeübertragungskoeffizient	h	W/m ² K
Molekulares Gewicht von Sauerstoff	M_{O_2}	g/mol
Porenradius	r_{pore}	m
Porenanteil	ϵ_s	–
Tortuosität	τ	–
Umgebungstemperatur	T_U	K
Probenradius	Ra	m
Effektiver Diffusionskoeffizient für O ₂	D_{e,O_2}	m ² /s
Massentransportkoeffizient	k_g	m/s
stöchiometrischer Koeffizient	$\gamma = (1 - \epsilon_s)\rho_s/\rho_g$	–

wobei $\partial/\partial n$ die Richtungsableitung senkrecht zur Oberfläche des Materials, T_U die Umgebungstemperatur und $C_{g,U}$ die Konzentration des Reaktionsgases in der Umgebung sind. Der Koeffizient k_g beschreibt den Transport des Reaktionsgases von der Umgebung zum Material. Standardanfangsbedingungen für dieses Problem sind:

$$C_s(x, 0) = 1, 0 \quad T(x, 0) = T_0 \quad C_g(x, 0) = C_{g,\text{Anfang}} \quad (2.39)$$

Bei der Aufstellung der Randbedingungen wird davon ausgegangen, dass der Wärmeaustausch über Konvektion und Strahlung erfolgt. Die Lösung der Material- und Energiebilanzgleichungen liefert die relativen Konzentrationen des Reaktionsgases und des reaktiven Feststoffes sowie die Temperatur des Probenkörpers als Funktion der Zeit und der Position im Probenkörper.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Keramiken

3.1.1 Überblick über das Gesamtverfahren

Die Herstellung der keramischen Formkörper lässt sich, wie in Abbildung 3.1 verdeutlicht, in drei Bereiche unterteilen: (i) Pulveraufbereitung und Granulatherstellung, (ii) Formgebung und (iii) Reaktionssinterprozess.

3.1.2 Die verwendeten Edukte

In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangssubstanzen aufgelistet.

3.1.3 Pulveraufbereitung und Herstellung der Granulate

Für die Herstellung der Granulate wurden zuerst das ZrAl_3 , das im Anlieferungszustand die Form unregelmäßiger Klumpen aufweist, sowie die Silicide ZrSi_2 und Zr_2Si , die in Pulverform vorliegen, jeweils für 48 h mit Isopropanol in einer Planetenkugelmühle (FRITSCH Pulverisette 5) aufgemahlen. Das Massenverhältnis von Pulver : Kugeln : Isopropanol betrug dabei 1 : 1 : 1. Die Mahlbecher und Kugeln, deren Durchmesser 10 mm beträgt, bestehen aus Zirkoniumoxid (Mahlbecher: Mg-ZrO₂, Kugeln: Y-ZrO₂). Im Falle des ZrAl_3 wurde das getrocknete Pulver noch mit einem Analysesieb <125 µm gesiebt, um gröbere Partikel zu entfernen. Als Alternative zur Planetenkugelmühle für die Zerkleinerung des ZrAl_3 wurde eine Kryo-Mühle (SPEX CertiPrep Freezer/Mill 6800) verwendet. Die Aufmahlung des ZrAl_3 erfolgte hier für 5 mal 5 Minuten unter flüssigem Stickstoff. Das so erhaltene Pulver wurde dann anschließend auf eine Fraktion <125 µm gesiebt. Anschließend wurden die getrockneten Pulver zusammen mit den anderen Ausgangsstoffen wie ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, MgO oder CeO₂ noch für weitere 24 h mischgemahlen. Für die Chargen SGNNM04G¹ wurde kryogemahlenes ZrAl_3 Pulver für die Granulatherstellung verwendet. Am Ende des Mischmahlprozesses wurde das organische Bindemittel (Si-Harz oder PVB), das vorher in Isopropanol gelöst wurde, zugegeben. Die so gewonnene Suspension wurde schließlich mit einem NIRO Laborsprühtrockner mit einer Turmeintrittstemperatur von 145 °C, einer Turmaustrittstemperatur von 80 °C und einem N₂-Gasfluss von 45 l/h sprühgetrocknet. Nur der Grobanteil des Granulats wurde weiterverarbeitet.

Bei der Herstellung von geringen Mengen an Granulat wurde auf eine Sprühgranulation verzichtet. Das Lösemittel wurde in diesem Fall nach dem Mischmahlen mittels eines Rotationsverdampfers abgetrennt, und das getrocknete Pulver wurde anschließend auf eine Fraktion kleiner 45 µm gesiebt.

¹Die Bezeichnung der hergestellten Granulate erfolgt nach folgendem Schema: SG NN M JJ G, mit SG: Sprüh Granulat, NN: fortlaufende Numerierung, M: Monat (für Okt., Nov. und Dez.: MM), JJ: Jahr, G: Gefäßwein

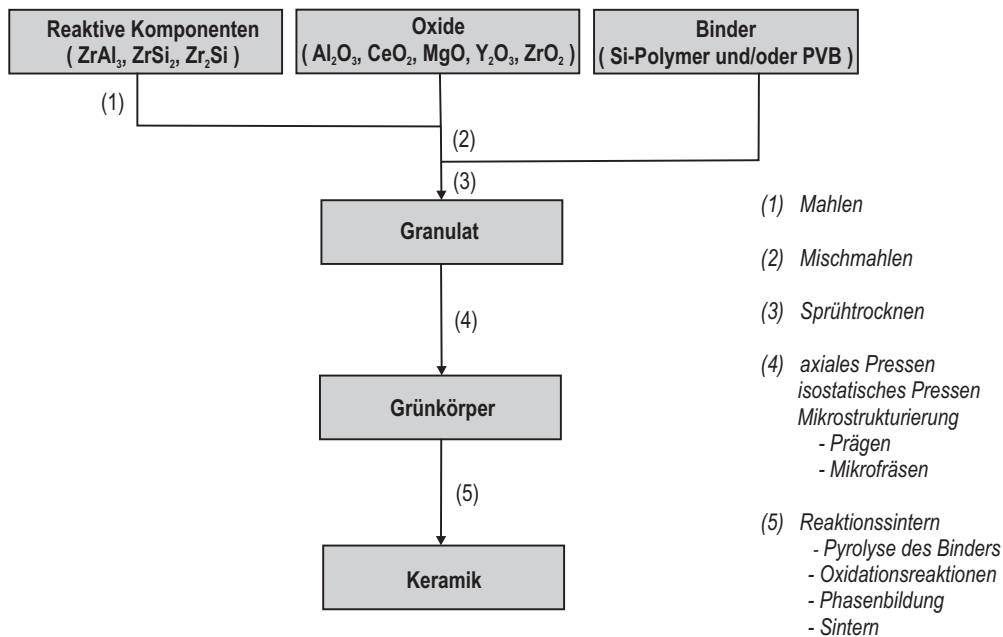


Abbildung 3.1: Flussdiagramm zur Herstellung der reaktionsgebundenen Oxidkeramiken.

Tabelle 3.1: Die verwendeten Ausgangssubstanzen.

Substanz	Typ / Reinheit	Hersteller / Lieferant
Zirkoniumtrialuminid $ZrAl_3$	99 %	Alfa Aesar
Zirkoniumdisilicid $ZrSi_2$		H. C. Starck
Dizirkoniumsilicid Zr_2Si		H. C. Starck*
Zirkoniumoxid ZrO_2	TZ-3Y	Tosoh
Aluminiumoxid Al_2O_3	RC-SP DBM	Reynolds
Yttrium(III)oxid Y_2O_3	99,99 % (REO)	Alfa Aesar
Cerium(IV)oxid CeO_2	99,5 % min (REO)	Alfa Aesar
Magnesiumoxid MgO	p. a. (min. 97 %)	Merck
Si-Polymer [†]	MK-Harz	Wacker Chemie
	Silres K	Wacker Chemie
Polyvinylbutyral PVB	Pioloform BM 18	Wacker Chemie
Isopropanol	p. a.	Merck

* Labormuster

[†] MK-Harz: überwiegend quervernetztes Si-Polymer

Silres K: überwiegend linear vernetzt

Tabelle 3.2: Ausgangszusammensetzungen der Al₂O₃-ZrO₂ Keramiken.

	Zusammensetzung (Gew.-%)								A/Z*
	ZrAl ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CeO ₂	MgO	PVB	Si-Harz	
G02403G A	89,94	3,60	-	3,99	-	0,45	1,01	1,01 [†]	53/47
G02403G B	90,86	3,63	-	4,03	-	0,45	1,02	-	53/47
G02203G	78,29	-	7,83	-	10,64	0,24	3,00	-	55/45
G01303G	82,63	-	1,65	-	13,22	0,50	2,00	-	52/48

*Gerundetes Al₂O₃/ZrO₂-Verhältnis (Gew.-%)[†] MK-Harz**Tabelle 3.3:** Ausgangszusammensetzungen der hergestellten Al₂O₃-Mullit-ZrO₂ Keramiken.

	Zusammensetzung (Gew.-%)								A/M/Z*
	ZrAl ₃	ZrSi ₂	Zr ₂ Si	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgO	Binder	
SG01802G	50,00	12,50	-	31,25	-	2,50	-	3,75 [†]	31/34/35
SG021002G	47,07	-	17,78	25,10	-	3,03	-	7,01 [†]	29/29/42
SG031002G	50,06	-	25,03	3,75	10,01	4,38	-	6,76 [†]	12/32/56
SG041002G	65,15	-	-	16,29	8,14	3,09	-	7,33 [†]	43/16/41
SG01703G	77,64	12,42	-	-	-	3,73	-	6,21 [†]	20/35/45
SG02703G	81,70	11,44	-	-	-	3,86	-	3,01 [§]	32/22/46
SG011003G	79,13	11,08	-	-	-	3,81	-	5,98 [‡]	23/32/45
SG01404G	78,74	11,02	-	-	-	3,79	0,49	5,95 [‡]	23/32/45
SG01504G [¶]	77,21	10,81	-	-	-	3,72	0,48	5,84 [‡]	23/32/45

[¶] +1,94 Gew.-% Presshilfsmittel[†] MK-Harz, [‡] Silres K, [§] PVB*Gerundetes Al₂O₃/Mullit/ZrO₂-Verhältnis (Gew.-%)

Die Mahlversuche zur Partikelfinheit des ZrAl₃ erfolgten an 50 g Pulver mit 50 g Kugeln und 50 g Isopropanol in der oben genannten Planetenkugelmühle. Der Mahlabrieb der Kugeln wurde gravimetrisch bestimmt.

Ausgangszusammensetzungen der Keramiken

In den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 sind die Ausgangszusammensetzungen sowie die Bezeichnungen der Keramiken zusammengestellt, auf die in dieser Arbeit noch Bezug genommen wird. Zusätzlich sind noch die erwarteten Phasenzusammensetzungen der gesinterten Keramiken angegeben. Hierbei wird eine vollständige Oxidation und eine stöchiometrische Phasenbildung nach dem thermodynamisch stabilen ternären Oxid-System Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ sowie der Einbau von Y₂O₃ und CeO₂ in die ZrO₂ Struktur angenommen.

Tabelle 3.4: Ausgangszusammensetzungen und theoretisches ZrO_2 /Mullit Verhältnis der hergestellten Mullit- ZrO_2 Keramiken.

	Zusammensetzung (Gew.-%)								M/Z*
	ZrAl ₃	ZrSi ₂	Zr ₂ Si	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgO	Si-Harz	
SG03702G	46,59	25,63	-	21,67	-	1,46	-	4,66 [†]	61/39
SG02603G	55,00	16,03	-	-	19,98	2,99	-	6,00 [†]	45/53
SG01603G	44,80	-	34,05	-	11,07	4,07	-	6,00 [†]	38/62
SG02802G	31,19	-	29,24	1,46	30,21	4,97	-	2,92 [†]	31/69
SG011203G	44,0	-	34,38	-	10,43	4,72	0,5	5,97 [‡]	38/62
SG03404G	44,22	-	34,56	-	10,48	4,74	-	6,00 [‡]	38/62
SG04404G	43,78	-	34,21	-	10,38	4,69	1,0	5,94 [‡]	38/62

*Gerundetes Mullit/ ZrO_2 -Verhältnis (Gew.-%)

[†] MK-Harz, [‡] Silres K

3.1.4 Formgebung

Die Formgebung der Granulate erfolgte durch axiales Pressen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Verdichtungsdrücken im Bereich von 100–600 MPa mit Standardpresswerkzeugen, deren Seitenflächen mit einem Schmiermittel (Myristinsäure in Ethylacetat) geschmiert wurden. Durch eine Variation des Verdichtungsdrucks wurden Pressdruckkurven aufgenommen, die Informationen über das Verdichtungsverhalten eines Granulates liefern. Außerdem wurden einige Granulate noch durch kaltisostatisches Pressen (*cold isostatic pressing* CIP) verdichtet. Für die Bestimmung der biaxialen Biegefestigkeit der gesinterten Keramiken wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 15 oder 16 mm und einer Höhe von ca. 2 mm hergestellt. Für Risszähigkeitsmessungen wurden Stäbchen mit einer Abmessung von $30 \times 3 \times 3$ mm uniaxial gepresst. Für die Dilatometerversuche wurden zylindrische Formkörper mit einem Durchmesser von 5,9 mm und einer Höhe von 6–14 mm durch uniaxiales Pressen hergestellt und für die Messung der Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden diese Formkörper mit einem Temperaturprogramm, wie es in dem folgenden Abschnitt näher erläutert wird, reaktionsgesintert.

Die Dichte der Grünkörper wurde aus dem Gewicht und den Abmessungen, die jeweils mit einer Analysenwaage beziehungsweise mit einer Mikrometerschraube gemessen wurden, bestimmt. Die Dichte der oxidierten und gesinterten Formkörper wurde mit der Archimedesmethode bestimmt.

Das Prägen der Grünkörper erfolgte mit Standardpresswerkzeugen, wobei als Unterstempel eine Münze verwendet wurde. Prägestempel und Formkörper wurden nach dem Prägen mechanisch voneinander entfernt. Für die Herstellung mikrogefräster Formkörper wurden ca. 3 g Granulat zu zylindrischen Körpern mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Höhe von ca. 10 mm uniaxial mit einem Pressdruck von 50 MPa verdichtet. Anschließend wurden die Grünkörper kaltisostatisch mit einem Pressdruck zwischen 300 und 400 MPa nachverdichtet. Der genaue Pressdruck zur Einstellung der für die Schwindungsfreiheit nötigen Gründichte wurde aus Pressdruckkurven des jeweiligen Granulates bestimmt. Die Mikrostrukturierung dieser Grünkörper erfolgte anschließend am Institut

für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Forschungszentrums Karlsruhe mit einer KERN HSPC 2216 Fräse mit folgenden Fräsparametern:

- Drehzahl: 5000 min^{-1}
- Vorschub f : 100 mm/min
- Werkzeugdurchmesser: $0,4, 0,2, 0,1 \text{ mm}$
- Zustellung in z : $50, 35, 10 \mu\text{m}$
- Tiefe der Strukturen: $400, 200, 100 \mu\text{m}$

3.1.5 Sintern der Keramiken

Das Reaktionssintern, d. h. die Umwandlung vom Grünkörper zur gesinterten Keramik, lässt sich schematisch mit steigender Temperatur in vier Teilbereiche einteilen:

- Entbindern ($T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Oxidation der reaktiven Komponenten ($T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Phasenbildung ($T > 1100 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Sintern (bis $1600 \text{ }^\circ\text{C}$)

Der erste Schritt der thermischen Behandlung ist die Entbinderung der Grünkörper, bei dem das Si-Polymer und/oder PVB pyrolysiert wird. Die Entbinderung erfolgt mit moderaten Heizraten im Bereich von $2\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Der kritische Temperaturbereich von $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$, in dem die Oxidation der intermetallischen Verbindungen stattfindet, wird mit niedrigen Heizraten zwischen $0,5\text{--}1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ durchfahren. Daran schließt sich eine Haltezeit von $1\text{--}3 \text{ h}$. Schließlich wird mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ auf die Sintertemperatur von $1450\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Die Sinterzeit variiert je nach Ausgangszusammensetzung der Keramik zwischen $0,5\text{--}4 \text{ h}$.

Die Entbinderung, Oxidation und das abschließende Sintern der Formkörper wurde in Kammeröfen mit Al_2O_3 -Tiegeln und einem Sinterbett aus ZrO_2 unter strömender Luft durchgeführt. Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Temperaturprofil des Reaktionsinterprozesses, das für alle hergestellten Keramiken einen ähnlichen Verlauf aufweist. Für das Sintern wurden verschiedene Kammeröfen verwendet. Da der zur Verfügung stehende CARBOLITE RHF 1700 Hochtemperaturofen keine genaue Temperaturregelung im Niedertemperaturbereich gewährleistet, wurde die Entbinderung und Oxidation der Formkörper bis zu einer Temperatur von maximal $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem CARBOLITE RHF 1400 Ofen durchgeführt. Anschließend wurden die Proben dann im Hochtemperaturofen bei der entsprechenden Sintertemperatur gesintert. Alternativ stand ein Ofen KAVO Everest[®]therm zur Verfügung, in dem die Proben nach den Temperaturprofilen aus Abbildung 3.2 reaktionsgesintert wurden.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Übersicht

Zur Charakterisierung der Edukte sowie der Zwischen- und Endprodukte des Reaktionsinterverfahrens werden die in Tabelle 3.5 aufgeführten Methoden angewandt. Diese Methoden sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

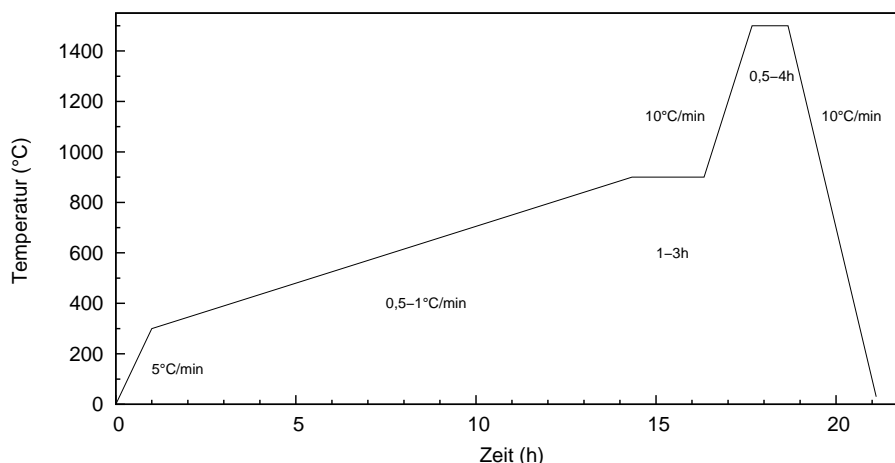


Abbildung 3.2: Typisches Temperaturprofil des Reaktionsintervallverfahrens.

Tabelle 3.5: Die angewandten Charakterisierungsmethoden.

Methode	verwendetes Gerät
<i>Physikalisch-chemische Methoden</i>	
Thermogravimetrie (TG)	NETZSCH STA 449C
Differential Scanning Calorimetry (DSC)	NETZSCH STA 449C, DSC 404C
Dilatometrie	NETZSCH DIL 402C
Laser Flash Methode	NETZSCH LFA 427
Röntgendiffraktometrie (XRD)	SIEMENS D5005
Lichtmikroskopie	LEITZ ARISTOMAT
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	JEOL JSM 6400
Quecksilber-Porosimetrie	POROTEC Pascal 140/440
Partikelgrößenanalyse	MICROTRAC X 100
Oberflächenbestimmung	MICROMERITICS Flow Sorb II 2300
He-Pyknometrie	POROTEC Pycnomatic ATC
Raman Spektroskopie	BRUKER FRA 106
<i>Mechanische Charakterisierung</i>	
Härtebestimmung	LECO V100-C1
Biegebruchfestigkeit, Risszähigkeit	UTS 10 T
dynamischer E-Modul	GRINDOSONIC Mk5

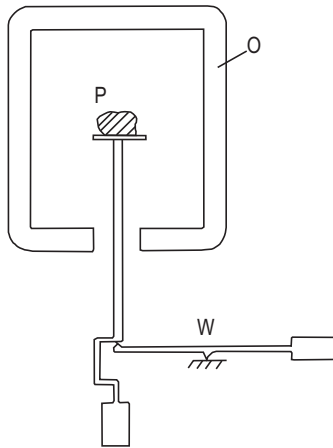


Abbildung 3.3: Thermowaage. P: Probe, O: Ofen, W: Waage [75].

3.2.2 Physikalisch-chemische Methoden

Thermische Analyse

Der Oberbegriff *Themische Analyse* (TA) umfasst eine Vielzahl von Messverfahren wie die Thermogravimetrie, die Dynamische Kalorimetrie, die Dilatometrie, die Thermomikroskopie oder die Thermomechanische Analyse, mit denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit gemessen wird, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist [75]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermischen Analysenmethoden sind die Thermogravimetrie (TG), die Dynamische Differenz Kalorimetrie (DDK) und die Dilatometrie.

Thermogravimetrie (TG). Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit unter genau definierten Reaktionsbedingungen (Gasatmosphäre, Vakuum) bestimmt. Oft wird die TG in Kombination mit einer DSC verwendet, was im Allgemeinen als Simultane Thermische Analyse (STA) bezeichnet wird. Typische Anwendungsgebiete sind die Bestimmung der thermischen Stabilität und Oxidationsbeständigkeit von Verbindungen oder die Untersuchung von Zersetzungsreaktionen sowie die Bestimmung der Kinetik dieser Prozesse. In Abbildung 3.3 ist der Aufbau einer Thermowaage schematisch dargestellt.

Dynamische Differenz Kalorimetrie (DDK). Bei der Dynamischen Differenz Kalorimetrie werden zwei Meßprinzipien unterschieden: (a) die Dynamische Wärmestrom Differenz Kalorimetrie und (b) die Dynamische Leistungskompensations Differenzkalorimetrie. Beide Verfahren werden auch als *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) bezeichnet. Bei diesen kalorimetrischen Methoden wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen (Heizelement) zur Probe und vom Ofen zur Vergleichsprobe als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen:

$$\Phi = \Phi_{\text{Ofen} \rightarrow \text{Probe}} - \Phi_{\text{Ofen} \rightarrow \text{Vergleichsprobe}} \quad (3.1)$$

Die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Wärme (z. B. Reaktionsenthalpie, Umwandlungsenthalpie) ergibt sich durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve über der Zeit. Der prinzipielle Aufbau eines Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters (Scheibenmeßsystem) ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Abbildung 3.4: Dynamisches Wärmestrom-Differenzkalorimeter (Scheibenmeßsystem). P: Probe, R: Vergleichsprobe, O: Ofen, S: Scheibe, Φ_{OP} : Wärmestrom vom Ofen zur Probe, Φ_{OR} : Wärmestrom vom Ofen zur Vergleichsprobe, ΔT Temperaturdifferenz [75].

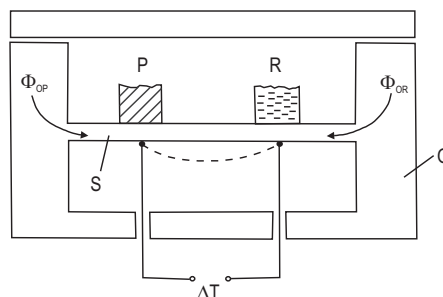
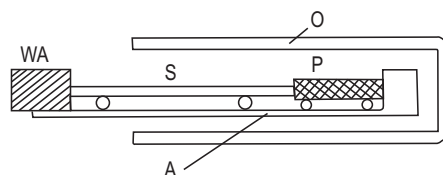


Abbildung 3.5: Dilatometer. P: Probe, O: Ofen, S: Schubstange, A: Auflage, WA: Wegaufnehmer [75].



Dilatometrie. Bei der Dilatometrie wird die lineare thermische Ausdehnung der Probe im Verlauf eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau eines Dilatometers in horizontaler Anordnung.

Der Oxidationsprozess des $ZrAl_3$ wurde mit einem simultanen Thermoanalysegerät untersucht. Die Probenmasse betrug jeweils ca. 10 mg oder 15 mg Pulver für die TG/DSC-Messungen. Als Tiegel wurden Al_2O_3 -Tiegel verwendet und als Referenzmaterial wurde gebrannter Kaolin verwendet. Für die reinen TG-Messungen wurde ein größerer Al_2O_3 -Tiegel benutzt, in den ca. 60 mg $ZrAl_3$ -Pulver eingewogen wurde. Die nichtisothermen Messungen wurden mit Heizraten von 1, 2,5, 5 und $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ unter synthetischer Luft (20,5 % O_2 in N_2) mit einem Gasfluss von 50 ml min^{-1} durchgeführt. Zusätzlich wurden noch Messungen mit isothermen Haltezeiten durchgeführt. Hierbei wurde mit einer konstanten Heizrate auf die jeweilige isotherme Reaktionstemperatur von 500, 600, 700 und $800\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und diese anschließend für mehrere Stunden gehalten. Die Messungen bestehen also aus einer nichtisothermen Aufheizphase und einem isothermen Regime. Die Oxidation des $ZrAl_3$ findet während beiden Regimen statt. Der Auftrieb durch das strömende Gas wurde durch Korrekturmessungen an leeren Al_2O_3 -Tiegeln gleicher Masse korrigiert.

Die TG/DSC-Messungen der Granulate erfolgten wie oben beschrieben unter synthetischer Luft mit einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Die Probenmasse betrug in diesen Fällen ca. 30 mg.

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität des $ZrAl_3$ -Pulver erfolgte mit einem NETZSCH DSC 404C Gerät. Hierfür wurden ca. 19 mg Pulver in einen Pt-Tiegel eingewogen. Um eine Oxidation des Pulvers zu vermeiden, wurde die DSC-Kammer vor der Messung evakuiert und anschließend mit Argon gespült.

Für die Messung der Längenänderungen und Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden Dilatometerkorrekturkurven mit einem Al_2O_3 -Standard ($\varnothing = 5\text{ mm}$, Länge 25 mm) unter gleichen Versuchsbedingungen wie die eigentliche Messung aufgenommen.

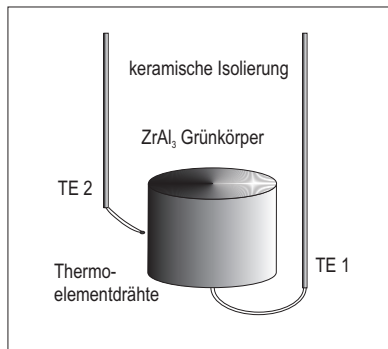


Abbildung 3.6: Schematische Anordnung der Probe und der Thermoelemente (TE 1 und TE 2) im Kammerofen.

Laser Flash Methode

Die Laser Flash Methode, die 1961 von Parker [76] eingeführt wurde, ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Festkörpern, Pulvern und Flüssigkeiten. Bei dieser Methode wird die Vorderseite einer kleinen, üblicherweise scheibenförmigen, planparallelen Probe mit einem kurzen Energieimpuls (Laser) aufgeheizt. Der Temperaturanstieg an der Rückseite der Probe wird mit einem Infrarotdetektor als Funktion der Zeit gemessen. Eine einfache Probenpräparation, geringe Probendimensionen, kurze Messzeiten und eine hohe Messgenauigkeit sind einige Vorteile dieser zerstörungsfreien Messmethode. Wenn die Probe in einen Röhrenofen positioniert wird, ist eine temperaturabhängige Messung einfach zu realisieren. Die Flash Methode basiert auf der Lösung der zeitabhängigen Wärmeleitungsgleichung mit geeigneten Randbedingungen [77].

Die Temperaturleitfähigkeitsmessungen erfolgte an Scheiben aus ZrAl₃-Pulver mit 12 mm Durchmesser und einer Höhe von 1 und 2 mm, die mit einem Druck von 300 MPa uniaxial gepresst wurden. Die geometrische Dichte der Scheiben wurde aus den geometrischen Abmessungen bestimmt und betrug ca. 58 % der theoretischen Dichte des ZrAl₃ ($\rho_{\text{ZrAl}_3} = 4,12 \text{ g/cm}^3$).

Temperaturmessungen an ZrAl₃-Grünkörpern

Für die Messung des Temperaturverlaufs der ZrAl₃-Grünkörper während der Oxidationsreaktion wurden an einen KAVO therm Kammerofen zusätzlich zwei Thermoelemente (Typ S, Pt10Rh-Pt) in das Innere der Ofenkammer angebracht. In die Grünkörper wurde jeweils eine Vertiefung mit dem Durchmesser der Lötperle des Thermoelementes gebohrt, so dass der Grünkörper auf die Lötperle aufgesteckt werden kann. Das zweite Thermoelement wurde so angebracht, dass die Temperatur nahe der Probenoberfläche gemessen werden kann. Die schematische Anordnung der Thermoelemente und des Grünkörpers im Kammerofen sind in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Datenerfassung der Zeit-Temperatur Kurven erfolgte mit einem PC.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine gängige Methode für die Phasenidentifikation von Mineralgemischen oder keramischen Materialien, die Kristallstrukturanalyse, quantitative Phasenanalyse und für die Bestimmung von mikrostrukturellen Größen wie Kristallitgrößen und Mikrospannungen. Die Beugung von Röntgenstrahlen beruht auf

der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Atome. Eine anschauliche Beschreibung der Beugung liefert die Braggsche Gleichung, nach der die Beugung als eine Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls aufgefasst werden kann:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

wobei n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Strahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Einfallswinkel der Strahlung ist.

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem automatischen SIEMENS D5005 Diffraktometer mit $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$) und einem Sekundärmonochromator aus Graphit aufgenommen. Die Datensammlung erfolgte in der vertikalen Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) Geometrie zwischen 20° und $100^\circ 2\theta$ in $0,02^\circ$ Schritten und einer Zählzeit zwischen 10 und 20 Sekunden an gesinterten Keramikscheiben mit einem Durchmesser von 15 und 20 mm und einer Höhe von ca. 1,5 mm. Die Proben wurden während der Messung mit 15 U/min rotiert. Für eine qualitative Phasenanalyse wurde eine Schrittweite von $0,04^\circ$, ein Winkelbereich von 20° bis $70^\circ 2\theta$ und eine Zählzeit von 4 Sekunden pro Schritt gewählt. Die Optik des Diffraktometers bestand aus variablen Divergenz- und Streustrahlblenden, die auf den festen Wert von jeweils 1° eingestellt wurden, einer Monochromatorblende von 0,1 mm und einer Detektorblende von 0,6 mm. Die Röntgenröhre wurde mit 40 kV und 40 mA betrieben.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit der *Rietveld* Methode mit dem Softwareprogramm GSAS [78] verfeinert. Als Profilkorrektur wurde eine Pseudo-Voigt Funktion [79] mit einer Asymmetriekorrektur nach Finger et al. [80] gewählt. Im Laufe der Verfeinerung wurden folgende Parameter optimiert: (i) Untergrundkoeffizienten, (ii) Skalenfaktoren (Phasenanteile), (iii) globale instrumentelle Parameter, (iv) Gitterparameter und (v) Profilparameter. Die Kristallstrukturparameter wurden der Literatur entnommen und wurden nicht verfeinert. Bei Phasen mit Gewichtsanteilen kleiner als ungefähr 10% werden die meisten Parameter in der Rietveld Verfeinerung schlecht bestimmt und werden daher alle bis auf den Skalenfaktor auf Werte gesetzt, die bei Proben mit einem höheren Gewichtsanteil bestimmt wurden. Wenn im Laufe einer Verfeinerung der Anteil einer Phase negative Werte annimmt, wird dieser Wert auf Null gesetzt und die Analyse fortgesetzt.

Mikroskopie

Die Gefügeuntersuchungen der Formkörper sowie das Vermessen der mikrostrukturierten Grünkörper erfolgten lichtmikroskopisch mit der Auflichtmethode.

Die Mikrostruktur der gesinterten Keramiken wurde an Schlifflinien mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Anhand der REM-Aufnahmen können Defekte wie Risse oder Lunker nachgewiesen sowie die mittleren Korn- und Porengrößen abgeschätzt werden. Bei einem REM werden Elektronen aus einer Glühkathode ausgelöst und bis auf 30 kV beschleunigt. Durch mehrere elektromagnetische Linsen wird der Elektronenstrahl fokussiert und durch eine Ablenkeinheit zeilenförmig über die Probenoberfläche geführt. Dort werden die Elektronen zum einen reflektiert (Rückstreuелеktronen), zum anderen können sie in die obersten Schichten eindringen und dort Elektronen ausschlagen (Sekundärelektronen). Die Vergrößerung wird dabei durch die Größe des abgerasterten Bereichs bestimmt. Energieschwache Sekundärelektronen werden über ein Szintillator-Photomultiplier-System zunächst zu einem optischen und dann wieder zu einem elektrischen

Signal verarbeitet. Dieses Signal steuert Helligkeit und Kontrast einer Bildröhre, deren Schreibstrahl synchron zum Strahl im evakuierten Zylinder abgelenkt wird, wobei ein sichtbares Bild entsteht. Neben den Sekundärelektronen können als weiteres Probensignal auch rückgestreute Elektronen detektiert werden, die Aufschluss über die Chemie (Materialkontrast) und/oder Form (Orientierungskontrast) des Objekts liefern. Elemente mit hoher Ordnungszahl erscheinen in der Aufnahme hell, Elemente niedriger Ordnungszahl dunkel.

Quecksilber(Hg)-Porosimetrie

Mit Hilfe der Hg-Porosimetrie kann sowohl die Dichte, die spezifische Oberfläche als auch die Porenvolumenverteilung (offene Porosität) bestimmt werden. Das Verfahren beruht auf der Messung des in einen porösen Feststoff eingepressten Quecksilbervolumen in Abhängigkeit von dem angewandten Druck. Dabei werden nur die Poren erfasst, in die bei dem angewandten Druck Quecksilber eindringen kann. Eine nichtbenetzende Flüssigkeit dringt nur unter Druck in ein poröses System ein. Der aufzuwendende Druck ist umgekehrt proportional zur lichten Weite der Porenöffnungen. Für zylindrische Poren ist der Zusammenhang zwischen Porenradius r_{pore} und Druck p (MPa) durch die Washburn-Gleichung gegeben:

$$r_{\text{pore}} = -\frac{2 \cdot \sigma}{p} \cos \vartheta \quad (3.3)$$

wobei σ die Oberflächenspannung des Quecksilbers (N/m) und ϑ der Kontaktwinkel des Quecksilbers ($^\circ$) auf der Probe, gemessen durch die flüssige Phase, ist [81].

Partikelgrößenanalyse

Laserbeugung ist eine weit verbreitete Methode für die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen. Diese Methode beruht auf der Messung des an Partikeln in Vorwärtsrichtung gestreuten monochromatischen Laserlichts, dessen Intensitätsverteilung mit Hilfe der Beugungstheorie beschrieben werden kann. Einen großen Einfluss auf das Beugungsmuster hat die Form der Partikel. Normalerweise wird ein optisches Modell benutzt, das eine sphärische Partikelform annimmt. Nichtsphärische Partikel zeigen jedoch ein abweichendes Beugungsmuster, das in einem systematischen Fehler in der anscheinenden Partikelgrößenverteilung resultieren kann. Deswegen ist es von Vorteil, die Partikelform, falls bekannt, in das optische Modell mit einzubeziehen, um eine korrekte Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Eine rigorose Theorie, die die Beugung einer einfallenden ebenen Welle an kugelförmigen Partikeln beschreibt, wurde von Mie 1908 aufgestellt. Wenn die Partikelgröße signifikant größer als die einfallende Wellenlänge ist und der Brechungsindex sich signifikant vom umgebenden Medium unterscheidet, wird das meiste Licht in Vorwärtsrichtung unter kleinen Beugungswinkeln relativ zum einfallenden Strahl gestreut. Unter diesen Bedingungen liefert die Fraunhofer Beugungstheorie eine adäquate Beschreibung der Beugungsphänomene [82]. Ein übliches Laserbeugungsinstrument ist in Abbildung 3.7 dargestellt und besteht aus: (a) einer Lichtquelle (Laser), (b) einer Probenzelle, die die Partikelsuspension einer geeigneten Konzentration enthält, (c) einer Fourierlinse und (d) einem Detektor in der Brennebene der Linse.

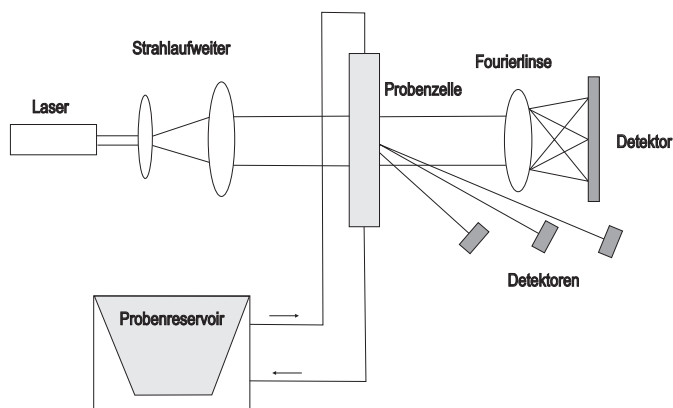


Abbildung 3.7: Optischer Aufbau eines Laserbeugungsinstrumentes.

Oberflächenbestimmung

Die spezifische Oberfläche von Pulvern kann nach dem Verfahren von Brunauer, Emmet und Teller (BET-Verfahren) [83] bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wird die Menge eines physisorbierten Gases, in der Regel Stickstoff bei der Temperatur des Siedepunkts bei etwa 77 K, gemessen. Diese Gasmenge entspricht der erforderlichen Menge eines Adsorbats, um die äußere Oberfläche und die zugängliche, innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Als Adsorptive werden Gase verwendet, die durch Physisorption mit schwachen Wechselwirkungskräften (van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert und durch Druckerniedrigung schnell desorbiert werden.

He-Pyknometrie

Für die Messung der „Reindichte“ eines Stoffes kann die He-Pyknometrie verwendet werden. Hierbei wird die Änderung des Heliumdruckes in einem bekannten Meßzellenvolumen vor und nach Einbringen der Probe gemessen und somit über das allgemeine Gasgesetz (isotherme Bedingungen vorausgesetzt) das Volumen des Feststoffes bestimmt. Durch Division der Masse der Probe durch dieses Volumen ergibt sich schließlich die „Reindichte“.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich wie die IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen und über Gitterschwingungen von Kristallen [84]. Der Raman Effekt bezeichnet die inelastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Materie, bei der das Streusystem von der einfallenden Strahlung Energie aufnehmen oder an sie abgeben kann. Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Laserstrahlung auf die Probe gerichtet. Der größte Anteil des Laserlichts durchstrahlt die Probe, ein sehr geringer Teil wird von der Probe elastisch in alle Raumrichtungen gestreut (Rayleigh-Streuung) und ein noch viel geringerer Teil wird inelastisch durch so genannte Raman-Streuung gestreut. Diese Streustrahlung enthält Informationen über die Probe. Verantwortlich dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) des Moleküls während des Schwingungsvorgangs.

3.2.3 Mechanische Charakterisierung

Biegebruchfestigkeit

Die Bestimmung der Biegebruchfestigkeiten erfolgte durch die biaxiale Biegeprüfung nach DIN EN ISO 6872. Dieser Test erfolgt an Scheiben mit einem Durchmesser von 15 mm, die mit einer Körnung von 46 μm auf eine Höhe von $1,2 \pm 0,2$ mm plangeschliffen werden. Anschließend werden die Scheiben noch mit einer SiC-Suspension auf 20–25 μm poliert. Die Dicke und der Durchmesser der Scheiben wird mit einer Mikrometerschraube vermessen. Für die Festigkeitsmessung wird die Probe konzentrisch auf drei Auflagekugeln platziert, so dass der Prüfstempel die Probe in der Mitte belastet. Aufgrund der einfacheren Probenpräparation im Vergleich zu uniaxialen Drei- oder Vier-Punkt-Biegeversuchen wurde die biaxiale Festigkeitsprüfung gewählt. Die biaxiale Biegefestigkeit kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$S = -0,2387 \cdot P \cdot (X - Y) / d^2 \quad (3.4)$$

Darin bedeuten:

- S : maximale Zugfestigkeit (MPa)
- P : Gesamtbruchbelastung (N)
- d : Dicke des Probenkörpers (mm)
- X : $(1 + \nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2] (r_2/r_3)^2$
- Y : $(1 + \nu) [1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu)/2 (r_1/r_3)^2$
- ν : Poisson-Zahl, wenn nicht bekannt $\nu = 0,25$
- r_1 : Radius der Trägerscheibe (mm)
- r_2 : Radius des belasteten Bereichs (mm)
- r_3 : Radius des Probenkörpers (mm)

Die Streuung der Festigkeiten von spröden Materialien wie Keramiken wird gewöhnlich mit der Weibull-Statistik beschrieben. Die Bruchursache ist bei diesen Werkstoffen in dem Vorhandensein von kleinen Fehlern begründet. Die Streuung der Festigkeit ist auf die Streuung der Fehlergröße zurückzuführen. Daher hat auch die Bauteilgröße einen starken Einfluss auf die Festigkeit. Die Weibull-Verteilung [85] beschreibt die Verteilung der Festigkeit eines perfekt elastischen Körpers unter einer uniaxialen Zugspannung σ . Die vereinfachte zwei-parametrische Weibull-Gleichung lautet:

$$P_f \equiv F(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3.5)$$

Die zwei Parameter in Gleichung (3.5) m und σ_0 , die so genannten Weibull-Parameter, bestimmen die Form und Lage der kumulativen Verteilungsfunktion $F(\sigma)$, die der Bruchwahrscheinlichkeit P_f entspricht. Der Weibull-Modul m bestimmt die „Schiefe“ und Breite der Verteilung, d. h. die Streuung der Bruchspannungen. Er liegt bei technischen Keramiken in einem Bereich zwischen 5 und 20. Der Skalenfaktor σ_0 steht in enger Beziehung mit dem Mittelwert der Bruchspannungen und beeinflusst ebenfalls deren Streuung. Für die Abschätzung der Weibull-Parameter aus den experimentell bestimmten Bruchspannungen können drei Methoden angewendet werden: (i) Lineare Regressions-Analyse, (ii) Momenten-Methode und (iii) Maximum Likelihood-Methode [86].

Die Abschätzung der Weibull-Parameter in dieser Arbeit erfolgte durch die lineare Regressions-Analyse mit der Definition $P_f = \frac{n-0,5}{N}$ für die Bruchwahrscheinlichkeit. Der

Term N steht für die Gesamtzahl der Proben und n für die n -te Probe. Aus Gleichung (3.5) folgt durch zweimaliges Logarithmieren

$$\ln \ln \frac{1}{1-P} = m \ln \sigma_c - m \ln \sigma_0 \quad (3.6)$$

Die Ergebnisse werden in dem so genannten Weibull-Diagramm dargestellt, in dem $\ln \ln 1/(1-P)$ gegen $\ln \sigma_c$ aufgetragen wird. Diese Auftragung ergibt eine Gerade mit der Steigung m , deren Lage durch den Parameter σ_0 bestimmt ist.

Risszähigkeit und Härte

Der Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt, wird als Härte bezeichnet. Die Härte kann über den Vickers-Härtetest bestimmt werden. Hierbei wird eine Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von 136° in eine Probe eingedrückt. Aus den beiden Diagonalen des Eindrucks wird der Härtewert bestimmt:

$$H = \frac{F}{2a^2} \quad (3.7)$$

wobei H die Härte (GPa), F die Last (N) und a die halbe Diagonalenlänge der Eindruckfläche (μm) sind. Häufig wird die Härte auch als dimensionslose Größe H_V (HV) angegeben:

$$H_V = \left(0,102 \frac{\text{mm}^2}{\text{N}}\right) \cdot H \quad (3.8)$$

Die Rissausbreitung kann mit der *Linear elastischen Bruchmechanik* (LEBM) beschrieben werden. Betrachtet man eine ebene Platte mit Anriss, können verschiedene Belastungsarten unterschieden werden. Die wichtigste Belastungsart ist die Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene (Belastungsart I). Nach Griffith [87] kann der Rissfortschritt über ein Energiekonzept, bei dem nur die Gesamtenergien berücksichtigt werden, betrachtet werden. Alternativ dazu kann die Rissausbreitung auch über den Spannungsanstieg vor der Risspitze verstanden werden. Für ein Bauteil der Länge W kann geschrieben werden:

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y(a/W) \quad (3.9)$$

Hierin sind K_I der Spannungsintensitätsfaktor, a die Risslänge, σ eine charakteristische Spannung der rissfreien Komponente und $Y(a/W)$ eine Funktion, die von der Geometrie des Bauteils bestimmt wird. Bei Belastung einer rissbehafteten Probe nimmt K_I mit zunehmender Belastung zu, bis bei einem kritischen Wert instabile Rissausbreitung einsetzt. Dieser Wert wird als kritischer Spannungsintensitätsfaktor oder Risszähigkeit bezeichnet. Die experimentelle Ermittlung der Risszähigkeit K_{Ic} erfolgt prinzipiell nach folgenden Schritten [88]:

- Erzeugung eines Risses in der Probe
- Messung der Bruchlast bzw. Bruchspannung
- Berechnung von K_{Ic} aus der Bruchspannung σ , der Risslänge a und einem Geometriefaktor Y nach der Beziehung $K_{Ic} = \sigma \sqrt{a} Y$

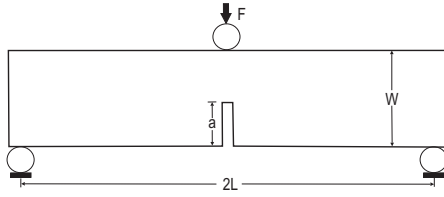


Abbildung 3.8: Geometrie des Dreipunktbiegeversuchs für stabförmige Proben.

In dieser Arbeit wurden Biegebruchproben im Dreipunktbiegeversuch belastet (s. Abbildung 3.8). Der Riss wurde durch Kerben mit einer Rasierklinge erzeugt. Die Länge $2L$ der Proben betrug jeweils 20 mm, die Höhe W ca. 2,3 mm und die Breite B ca. 1,8 mm. In der 3-Punkt-Anordnung ist die Geometriefunktion Y nach Fett [89] gegeben durch:

$$Y = \frac{\sqrt{\pi}}{(1-\alpha)^{3/2}} \left[0,3738\alpha + (1-\alpha) \sum_{\mu,\nu=0}^4 A_{\mu\nu} \alpha^\mu (W/2L)^\nu \right], \quad \alpha = a/W \quad (3.10)$$

Die Koeffizienten $A_{\mu\nu}$ in Gleichung (3.10) sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Tabelle 3.6: Die Koeffizienten $A_{\mu\nu}$ aus Gleichung (3.10) [89].

	$A_{\mu 0}$	$A_{\mu 1}$	$A_{\mu 2}$	$A_{\mu 3}$	$A_{\mu 4}$
$\mu = 0$	1,1200	-0,2387	0,4317	-1,7351	2,4145
$\mu = 1$	-1,8288	-0,2573	-4,9847	16,9047	-18,2883
$\mu = 2$	2,9741	0,2706	18,6767	-60,4912	59,9239
$\mu = 3$	-2,4280	0,5627	-27,3447	87,7078	-85,2405
$\mu = 4$	0,6712	-0,5184	13,5837	-43,5421	42,3503

Elastizitäts-Modul

Die Bestimmung des dynamischen E-Moduls erfolgt mit der Stoßanregungs Methode (*Impulse excitation technique*), bei der die Eigenfrequenzen einer mechanisch angeregten Probe bestimmt werden. Für scheibenförmige Proben gilt nach Martinček [90] folgende Beziehung zwischen den natürlichen Eigenfrequenzen, den Materialeigenschaften und den Probendimensionen:

$$f_i = \frac{K_i}{2\pi r^2} \sqrt{\frac{A}{\rho t}} \quad (3.11)$$

wobei f_i die Eigenfrequenzen, K_i der Geometriefaktor für die jeweilige Eigenfrequenz, r der Radius der Scheibe, A die Plattenkonstante ($A = Et^3/[12(1-\nu^2)]$), t die Scheibendicke, ρ die Dichte der Scheibe, E der Elastizitäts-Modul und ν die Poisson-Zahl für das Scheibenmaterial sind. Gleichung (3.11) ist eine allgemein gültige Gleichung für die erste und zweite natürliche Schwingung. Aus den fundamentalen Eigenfrequenzen (Biegung und Torsion) können der Elastizitäts- und Scher-Modul G nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$E_{1,2} = \frac{37,6991 f_{1,2}^2 D^2 m (1-\nu)}{K_{1,2}^2 t^3} \quad (3.12)$$

$$G = \frac{E}{2(1 - \nu)} \quad (3.13)$$

wobei D , m und t der Durchmesser, die Masse und die Dicke der Probe sind. Die Poisson-Zahl ν wird als Funktion von $2t/D$ und f_2/f_1 bestimmt [91]. $E_{1,2}$ sind die E-Module, die aus der ersten (f_1) und zweiten (f_2) natürlichen Eigenfrequenz berechnet werden. Aus der Bildung des Mittelwertes ergibt sich schließlich der E-Modul E .

Die Messung des dynamischen E-Moduls erfolgte an gesinterten Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 20 mm und einer Höhe von 1,5–2 mm. Der Durchmesser wurde an drei und die Höhe an fünf verschiedenen Stellen mit einer Mikrometerschraube gemessen. Für die Berechnung des E-Moduls wurde der Mittelwert verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Berechnungen zum Sinterschwund

Im Rahmen dieser Arbeit werden die intermetallischen Verbindungen ZrAl_3 , ZrSi_2 und Zr_2Si zur Kompensation des Sinterschwundes eingesetzt. Als organischer Binder wird außerdem ein Si-Harz verwendet, das während des Reaktionsinterprozesses pyrolysiert wird und somit ebenfalls mit in die Berechnung der Schwindung einbezogen werden muss. Im Folgenden wird an zwei Modellsystemen der Einfluss der Ausgangszusammensetzung auf den Sinterschwund verdeutlicht.

Das Modellsystem ZrAl_3 – ZrSi_2 –Si-Harz

Die Gesamtvolumenänderung $\Delta\tilde{V}$ während des Reaktionsinterns ist in diesem System gegeben durch:

$$\Delta\tilde{V} = [1 + (\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3}\Delta\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3} + \tilde{m}_{\text{ZrSi}_2}\Delta\tilde{m}_{\text{ZrSi}_2} + \tilde{m}_{\text{Si-Harz}}\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}})] \cdot \frac{\rho_{\text{grün}}}{\rho_{\text{sinter}}} - 1 \quad (4.1)$$

Für die theoretischen Massenänderungen $\Delta\tilde{m}_i$ der drei Komponenten werden die Werte 0,55 für ZrAl_3 , 0,58 für ZrSi_2 und $-0,18$ für das Si-Harz verwendet.¹ Die theoretische Gründichte $\rho_{\text{grün}}$ ergibt sich aus den Massenanteilen nach der Mischungsregel, und die theoretische Sinterdichte ρ_{sinter} kann berechnet werden, indem man von einer vollständigen Umsetzung in die entsprechenden Oxide und einer Phasenbildung nach dem thermodynamisch stabilen Phasendiagramm Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (vgl. Abbildung 2.2) ausgeht. Die möglichen Bereiche dieses Phasendiagramms, die mit den drei Ausgangsverbindungen ZrAl_3 , ZrSi_2 und Si-Harz dargestellt werden können, entsprechen dem schraffierten Bereich in Abbildung 4.1 (a). Durch die festgelegte Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen ist nur ein begrenzter Ausschnitt aus dem ternären Oxidsystem darstellbar. Dieser Bereich kann aber durch die Zugabe der entsprechenden Oxide noch in gewissen Grenzen vergrößert werden.

Die relative Volumenänderung $\Delta\tilde{V}$ in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung kann gemäß Gleichung (4.1) in einem Dreiecksdiagramm, in dem die relativen Massenanteile \tilde{m}_i der einzelnen Komponenten aufgetragen werden, dargestellt werden. Abbildung 4.2 zeigt die berechneten Volumenänderungen als Konturdiagramm für dieses System. Bei der Berechnung der Volumenänderungen wird davon ausgegangen, dass eine Gründichte von 75 % der theoretischen Dichte (TD) eingestellt und eine Sinterdichte von 98 % TD erreicht wird². In der Silicid-reichen Ecke beträgt die Volumenzunahme ca. 40 %. Zu den beiden anderen Ecken hin nimmt die Volumenzunahme stetig ab und in der Si-Polymer-Ecke beträgt die Volumenabnahme schließlich ca. 80 %. Die grüne Kurve zeigt

¹Für die Massenänderungen $\Delta\tilde{m}_i$ der intermetallischen Verbindungen werden hier Werte verwendet, die aus Vorversuchen mit gemahlener Pulvern (Planetenkugelmühle) bestimmt wurden.

²Bei der Berechnung der theoretischen Sinterdichte werden die Dichten folgender Phasen verwendet: t- ZrO_2 , 3:2 Mullit, α - Al_2O_3 und Quarz.

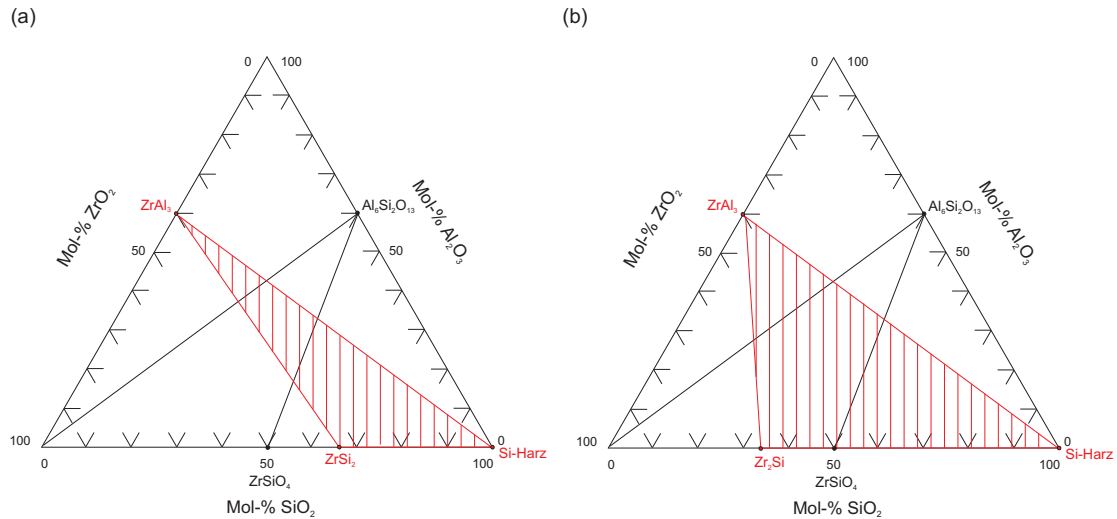


Abbildung 4.1: Mögliche Zusammensetzungen im Dreiphasensystem Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , wenn als Ausgangsverbindungen (a) ZrAl_3 - ZrSi_2 - Si-Harz oder (b) ZrAl_3 - Zr_2Si - Si-Harz eingesetzt werden.

die Ausgangszusammensetzungen, die unter den genannten Bedingungen zu schwindungsfreien Keramiken führen. Die Phasenzusammensetzung der gesinterten Keramiken ändert sich entlang dieser Linie von SiO_2 - ZrSiO_4 , Mullit- SiO_2 - ZrSiO_4 , Mullit- ZrO_2 - ZrSiO_4 zu Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 , wobei die Dreiphasenfelder jeweils von Zweiphasenlinien getrennt sind. Die Knickpunkte der grünen Kurve entsprechen den Ausgangszusammensetzungen, die auf den Zweiphasenlinien Mullit- ZrSiO_4 oder Mullit- ZrO_2 liegen.

Das Modellsystem ZrAl_3 - Zr_2Si - Si-Harz

In diesem System kann analog zu dem im vorigen Abschnitt betrachteten System die Gesamtvolumenänderung $\Delta\tilde{V}$ während des Reaktionsinterns berechnet werden:

$$\Delta\tilde{V} = [1 + (\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3}\Delta\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3} + \tilde{m}_{\text{Zr}_2\text{Si}}\Delta\tilde{m}_{\text{Zr}_2\text{Si}} + \tilde{m}_{\text{Si-Harz}}\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}})] \cdot \frac{\rho_{\text{grün}}}{\rho_{\text{sinter}}} - 1 \quad (4.2)$$

wobei für die relative Massenänderung des Zr_2Si $\Delta\tilde{m}_{\text{Zr}_2\text{Si}} = 0,4$ gesetzt wird. Die prinzipiell möglichen Zusammensetzungen der reaktionsgesinterten Keramiken in diesem System sind in Abbildung 4.1 (b) dargestellt und die zu erwartenden Volumenänderungen, die mit den gleichen Annahmen wie im vorherigen Fall berechnet wurden, sind in Abbildung 4.3 zu sehen.

Durch die Verwendung von Zr_2Si sind ZrO_2 -reichere Phasenzusammensetzungen zugänglich. Dies wird besonders für die Konode Mullit- ZrO_2 deutlich. Die ZrO_2 -reichste Zusammensetzung auf dieser Konode ist durch den Schnittpunkt mit der Verbindungslinie ZrAl_3 - Zr_2Si gegeben. Auch in diesem System sind die größten positiven Volumenänderungen in der Silicid-reichen Ecke des Dreikomponentensystems zu finden. Die grüne Kurve in Abbildung 4.3 entspricht wieder den Ausgangszusammensetzungen, die unter den genannten Rahmenbedingungen zu Keramiken mit $\Delta\tilde{V} = 0$ führen. Die Phasenzusammensetzung entlang dieser Linie ändert sich von ZrO_2 - ZrSiO_4 , Mullit- ZrO_2 - ZrSiO_4 zu Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 . Der Knickpunkt der Linie entspricht einer Zusammensetzung auf der Konode Mullit- ZrO_2 .

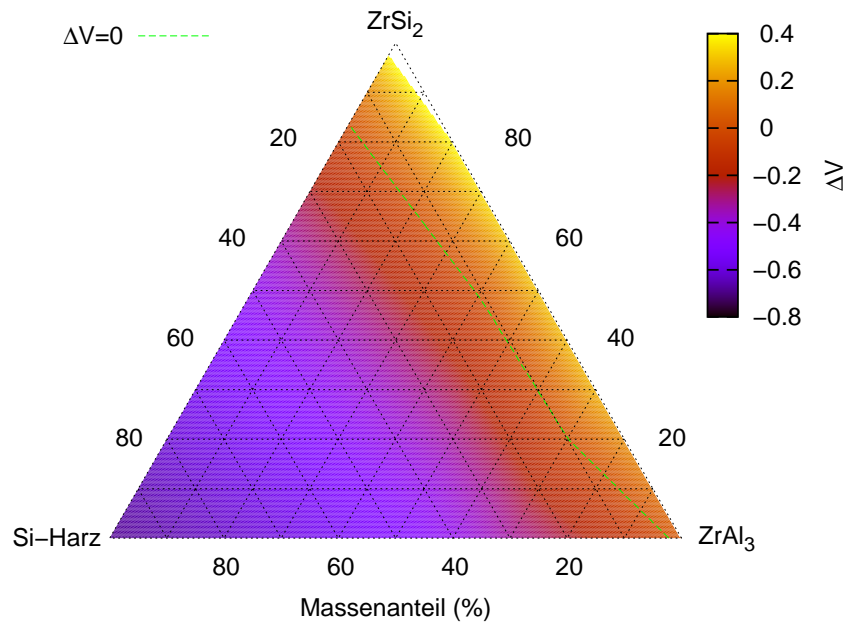


Abbildung 4.2: Relative Volumenänderungen im Modellsystem ZrAl_3 - ZrSi_2 -Si-Harz. Die Volumenänderungen wurden berechnet mit: $\rho_{\text{grün}} = 75\% \text{ TD}$, $\rho_{\text{sinter}} = 98\% \text{ TD}$. Die grüne Linie entspricht den Zusammensetzungen mit $\Delta \tilde{V} = 0$.



Abbildung 4.3: Relative Volumenänderungen im Modellsystem ZrAl_3 - Zr_2Si -Si-Harz. Die Volumenänderungen wurden berechnet mit: $\rho_{\text{grün}} = 75\% \text{ TD}$, $\rho_{\text{sinter}} = 98\% \text{ TD}$. Die grüne Linie entspricht den Zusammensetzungen mit $\Delta \tilde{V} = 0$.

Schlußfolgerungen

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die beiden Zirkoniumsilicide $ZrSi_2$ und Zr_2Si im Vergleich zum Zirkoniumaluminid $ZrAl_3$ die günstigeren relativen Volumenänderungen während der Oxidation aufweisen. Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargelegt, sind das System Al_2O_3 -Mullit- ZrO_2 , das binäre Randsystem Al_2O_3 - ZrO_2 sowie der pseudobinäre Schnitt Mullit- ZrO_2 aussichtsreiche Gebiete für Strukturkeramiken hoher Festigkeit und sollen daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Um solche Keramiken schwindungsfrei über ein Reaktionsbindungsverfahren herzustellen, muss als Hauptkomponente das Zirkoniumaluminid verwendet werden, da die Verwendung der Zirkoniumsilicide als Hauptkomponenten zu SiO_2 -reicheren Keramiken in den Phasenfeldern Mullit- ZrO_2 - $ZrSiO_4$ oder Mullit- SiO_2 - $ZrSiO_4$ führt.

4.2 Oxidationsverhalten des $ZrAl_3$

Der Reaktionsbindeprozess zur Herstellung von schwindungsfreien dichten Keramiken im System Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 beruht zum großen Teil auf der Oxidation der intermetallischen Verbindung $ZrAl_3$ und der damit einhergehenden Volumenvergrößerung. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse zur Charakterisierung, Pulveraufbereitung und zum Oxidationsverhalten des $ZrAl_3$ -Pulvers beschrieben.

4.2.1 Charakterisierung des Ausgangspulvers

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, liegt das $ZrAl_3$ im Anlieferungszustand nicht als Pulver, sondern in Form von Klumpen vor. Das heißt, der erste Verfahrensschritt ist die Aufmahlung des $ZrAl_3$. Für die folgenden Untersuchungen wurde als Ausgangsmaterial $ZrAl_3$ -Pulver mit einer Feinheit $< 125 \mu m$ oder $< 45 \mu m$ verwendet, das nach einer Mahlung in einer Kryomühle und anschließender Siebung erhalten wurde.³ Neben der Phasenzusammensetzung des Pulvers ist die Massenzunahme bei der Oxidation von Bedeutung. Zur Bestimmung der maximalen Massenzunahme wurde das $ZrAl_3$ -Pulver bei $1400^\circ C$ für 2 h in einem Kammerofen unter Luft geglüht. Die maximale Massenzunahme liegt bei ca. 58,6 % und somit gering unter dem theoretischen Wert von 60,4 %. Das geglühte Pulver besteht aus monoklinem und tetragonalem ZrO_2 sowie aus α - Al_2O_3 .

Um die Phasenzusammensetzung des kryogemahlten Pulvers zu untersuchen, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, das in Abbildung 4.4 graphisch dargestellt ist. Neben dem tetragonalen $ZrAl_3$ sind in dem Diffraktogramm auch noch die Reflexe des hexagonalen $ZrAl_2$ zu erkennen. Eine Rietveld Analyse dieses Diffraktogramms ergibt einen Anteil von ca. 6 Gew.-% $ZrAl_2$.

In Abbildung 4.5 sind REM-Aufnahmen der $ZrAl_3$ -Pulver nach verschiedenen Mahlbehandlungen zu sehen. Daraus ist zu erkennen, dass die Pulver eine relativ breite Partikelgrößenverteilung und unregelmäßige Partikelformen aufweisen. Der Einfluss der Mahldauer auf die Partikelfinheit und spezifische Oberfläche sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Nach 8 h Mahldauer ändert sich der d_{50} -Wert kaum und nach 16 h beträgt der d_{90} -Wert $8,5 \mu m$. Die Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Mahldauer ist auch

³Der Vorteil der Kryomahlung in flüssigem Stickstoff gegenüber der Aufbereitung in der Planetenkugelmühle liegt in einer effektiveren Zerkleinerung des groben Ausgangsmaterials. Die kürzeren Mahlzeiten und tiefen Temperaturen führen zu einer geringeren Voroxidation des $ZrAl_3$.

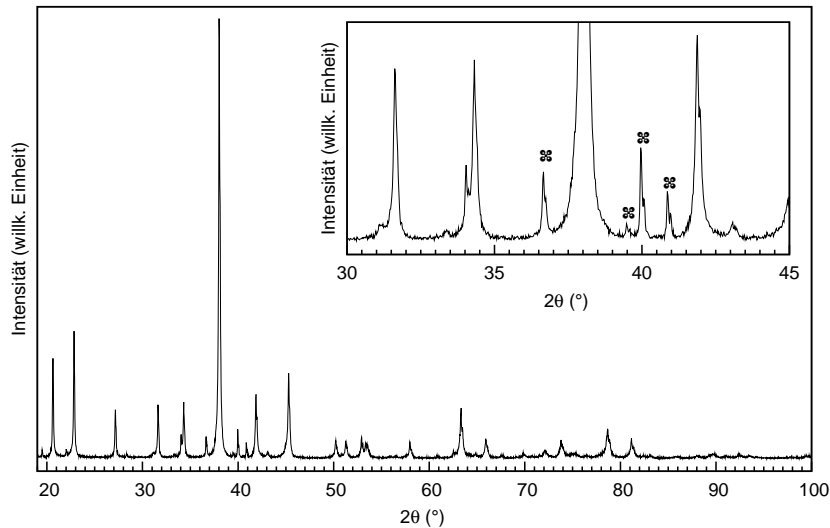
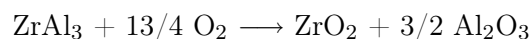


Abbildung 4.4: Röntgenpulverdiffraktogramm des kryogemahlten ZrAl_3 -Pulvers ($< 45 \mu\text{m}$). Zu erkennen sind neben den Reflexen des tetragonalen ZrAl_3 auch noch Reflexe des hexagonalen ZrAl_2 , die in der Abbildung gesondert markiert sind.

aus den Partikelgrößenverteilungen ersichtlich (s. Abbildung A.13). Mit der Verkleinerung der Partikelgröße mit zunehmender Mahldauer geht eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche von ca. $0,5$ auf $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ einher. Die Massenänderung bei der Oxidation nimmt von ca. $58,6\%$ bei dem Ausgangspulver auf $57,0\%$ bei dem 16 h gemahlten Pulver ab. Die Massenänderungen der $2, 4, 8$ und 12 h gemahlten Pulver betragen jeweils $58,5\%$, $58,1\%$, $58,1\%$ und $57,8\%$. Die Dichte des 16 h in der Planetenkugelmühle gemahlten Pulvers, die mit der He-Pyknometrie bestimmt wurde, beträgt $4,10 \text{ g/cm}^3$ und weicht nur gering von der theoretischen Dichte für ZrAl_3 von $4,12 \text{ g/cm}^3$ ab.

4.2.2 Oxidationsprodukte und Reaktivität des ZrAl_3

Die Oxidation von ZrAl_3 ist ein stark exothermer Prozess, der nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:



Für die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus den Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer [92, 93] ein Wert von $\Delta H_{\text{R}} = -19,76 \text{ kJ/g}$. Um die Oxidationsprodukte des ZrAl_3 Pulver zu bestimmen, wurden Oxidationsversuche in einem Temperaturbereich von $600\text{--}1100^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das ZrAl_3 -Pulver wurde hierfür in einem Kammerofen bei den jeweiligen Oxidationstemperaturen mehrere Stunden lang geblüht. Die Charakterisierung der Oxidationsprodukte erfolgte anschließend röntgenographisch, wobei die Zuordnung der Beugungsreflexe der verschiedenen Al_2O_3 -Polymorphe nach Lippens et al. [94] erfolgte. Begleitend dazu wurden Raman Messungen durchgeführt.

Aus den Pulverdiffraktogrammen in Abbildung 4.7 geht hervor, dass während der Oxidation metastabile Aluminiumoxide gebildet werden, die sich schließlich in das thermodynamisch stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandeln. Diese Übergangsaluminiumoxide treten gewöhnlich bei der Dehydrolyse von Boehmit (AlOOH) oder Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [95] oder

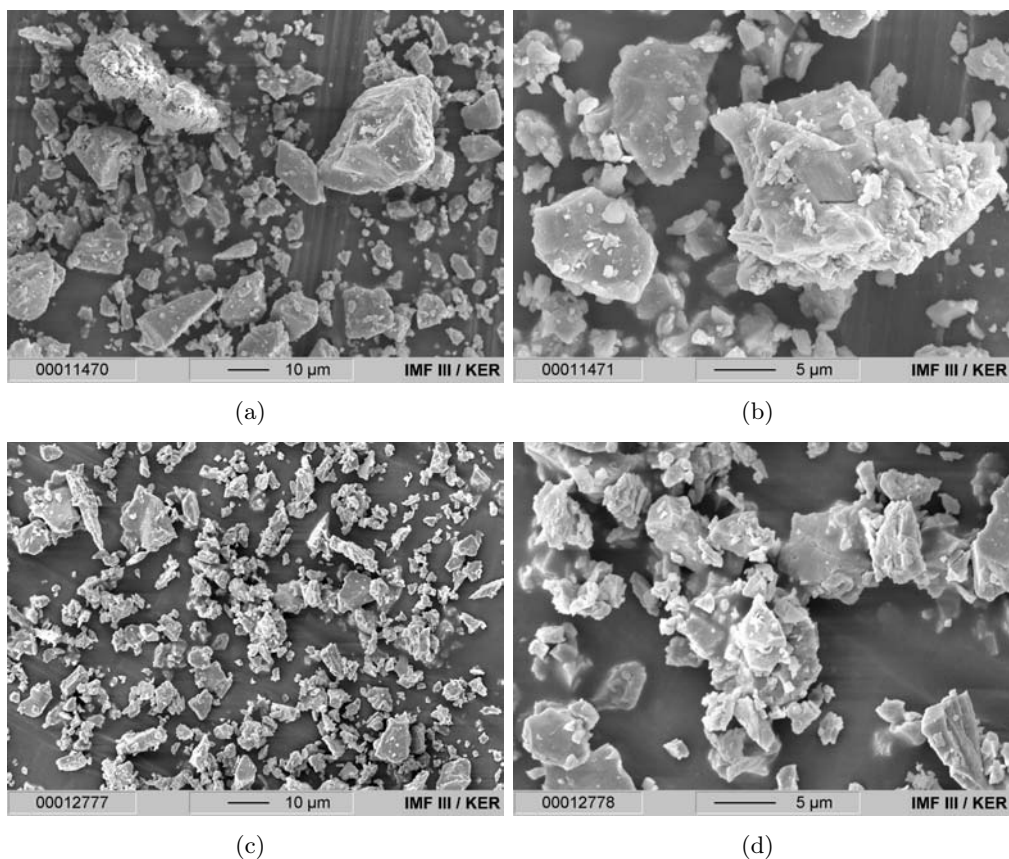


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der gemahlene $ZrAl_3$ -Pulver. (a)–(b): 25 min kryogemahlen, (c)–(d): kryogemahlen und 16 h in der Planetenkugelmühle.

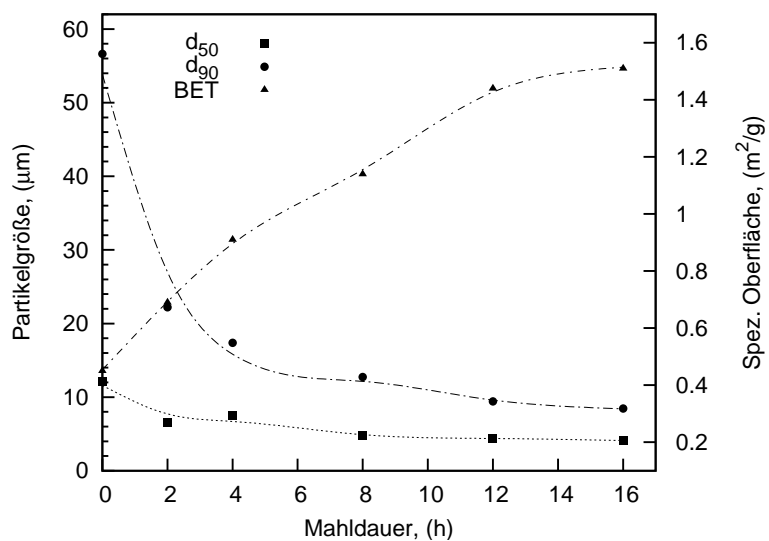


Abbildung 4.6: Einfluss der Mahldauer (Planetenkugelmühle) auf die Partikelfinheit und die spezifische Oberfläche von $ZrAl_3$ (Ausgangspulver $ZrAl_3 < 125 \mu\text{m}$; die Linien sind zur Führung des Auges).

aber auch bei der Oxidation von metallischem Aluminium auf [96, 97]. Die Interpretation der Röntgenpulverdiffraktogramme wird durch die schlechte Kristallinität der Übergangsaluminiumoxide, deren geringe Korngrößen und dem Umstand, dass gleichzeitig ZrO_2 entsteht, dessen Reflexe die der metastabilen Aluminiumoxide überlagern, erschwert.

Nach der Temperaturbehandlung bei 600°C für 12 h ist erst ein geringer Teil des ZrAl_3 oxidiert. Neben den Reflexen des ZrAl_3 ist bei $25\text{--}35^\circ 2\theta$ ein breiter „Buckel“ im Beugungsdiagramm zu erkennen, der auf das Vorhandensein von amorphen Oxiden oder Oxiden mit sehr geringen Kristallitgrößen hinweist. Bei 800°C ist kein ZrAl_3 mehr nachweisbar und es hat sich tetragonales ZrO_2 gebildet. Daneben sind diffuse Reflexe bei $32\text{--}33$ und $45\text{--}47^\circ 2\theta$ zu erkennen, die einer Al_2O_3 -Phase zuzuordnen sind. Ob es sich dabei um γ -, δ - oder θ - Al_2O_3 handelt, lässt sich anhand dieses Diagramms nicht eindeutig klären. Bei 900 und 1000°C sind diese Reflexe ausgeprägter. Erst ab 1100°C bildet sich α - Al_2O_3 . Daneben erkennt man jetzt deutlich die Reflexe des θ - Al_2O_3 , das sich bei weiterer Temperaturerhöhung vollständig in die stabile α - Al_2O_3 Modifikation umwandelt. Bei 1100°C liegen also tetragonales ZrO_2 , θ - und α - Al_2O_3 nebeneinander vor. Außerdem hat sich bereits ein geringer Teil des tetragonalen ZrO_2 während der Abkühlung in die monokline Form umgewandelt. An den Diffraktogrammen ist deutlich zu erkennen, wie bei höheren Temperaturen die Halbwertsbreiten der Reflexe kleiner werden. Dies ist auf das Kornwachstum der verschiedenen Phasen zurückzuführen.

Abbildung 4.8 zeigt die Raman Spektren der bei 600 , 900 und 1200°C oxidierten ZrAl_3 -Pulver. Für das ZrAl_3 -Pulver konnte kein Raman Spektrum aufgenommen werden, da sich die Probe während der Messung zu stark aufheizte. Die Maxima der sieben charakteristischen Raman Banden für α - Al_2O_3 liegen bei 378 , 418 , 432 , 451 , 578 , 645 und 751 cm^{-1} [98]. Die Raman Spektren der verschiedenen ZrO_2 -Polymorphe weisen eine Vielzahl von Raman aktiven Moden auf und können der Literatur entnommen werden [99–102]. Anhand dieser Informationen kann eine qualitative Zuordnung der einzelnen Banden der gemessenen Raman Spektren erfolgen. Im Raman Spektrum der bei 600°C oxidierten Probe sind keine charakteristischen Banden zu erkennen. Bei 900°C ist eine Bande bei ca. 197 cm^{-1} zu erkennen, die auf ZrO_2 zurückgeführt werden kann. Bei 1200°C sind in dem Frequenzbereich von $100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ Raman Banden zu beobachten, die dem t- ZrO_2 , m- ZrO_2 und α - Al_2O_3 zugeordnet werden können.

Die Ergebnisse der XRD- und Raman-Untersuchungen zeigen, dass das Zr-Aluminid ZrAl_3 , das die aluminiumreichste intermetallische Verbindung im System Zr-Al ist, im Gegensatz zu den anderen Verbindungen in diesem System, nicht-selektiv oxidiert wird. Bei den aluminiumärmeren Verbindungen dieses Systems verhält sich Aluminium als das „edlere“ Metall und „entflieht“ der Oxidation durch Diffusion weg von der Oxidschicht, während das „unedlere“ Metall Zirkonium selektiv oxidiert wird und eine äußere Oxidschicht bildet [103, 104].

Aus den simultanen TG/DSC-Kurven der Oxidation von ZrAl_3 -Pulver in Abbildung 4.9 geht hervor, dass die Form der DSC-Kurve mit der Form der DTG-Kurve korreliert. Dies zeigt, dass die Massenänderungsrate (DTG-Signal) aus den entsprechenden exothermen Reaktionen (DSC-Signal) resultiert. Die Massenzunahme, d. h. der Beginn der Oxidation, setzt bei ca. 500°C ein und ist bei einer Temperatur von 920°C abgeschlossen. Die DTG-Kurve zeigt zwei überlappende Peaks, die sich auch in der DSC-Kurve wiederfinden. Dies ist ein Anzeichen für einen komplexen Oxidationsmechanismus. Bei ca. 960°C ist ein weiterer exothermer DSC-Peak zu erkennen, der mit keiner Massenänderung verbunden

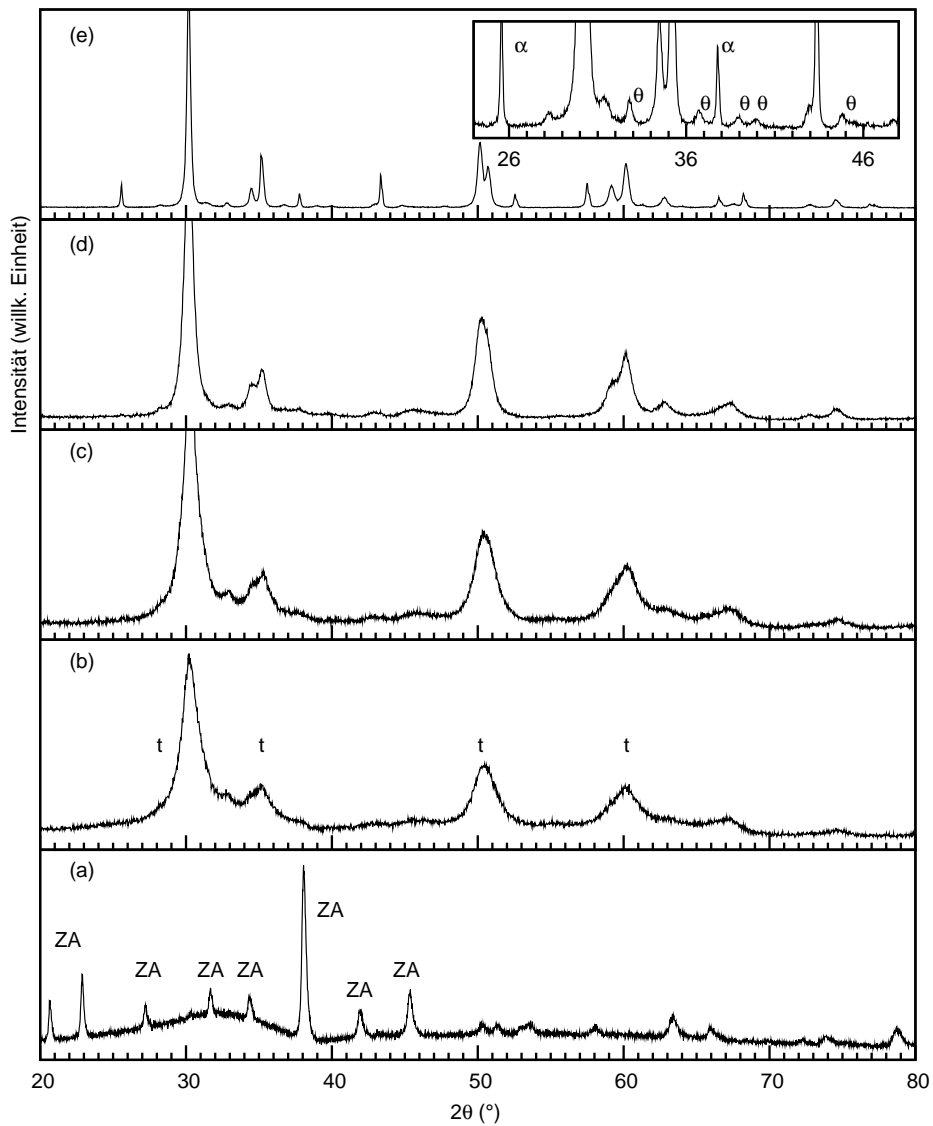


Abbildung 4.7: XRD Diffraktogramme von ZrAl_3 -Pulver oxidiert bei (a) 600°C 12 h, (b) 800°C , (c) 900°C , (d) 1000°C und (e) 1100°C 5 h unter Luft (ZA: ZrAl_3 , t: $t\text{-ZrO}_2$, α : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und θ : $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

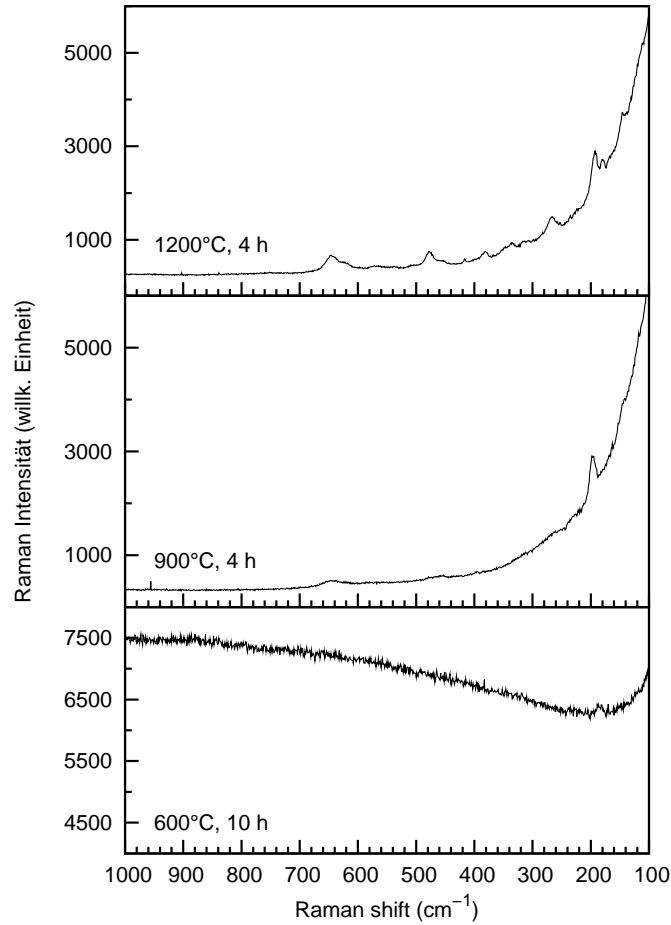


Abbildung 4.8: Raman Spektren (Nd:YAG-Laser (1064nm)) der bei 600, 900 und 1200°C oxidierten ZrAl_3 Pulver.

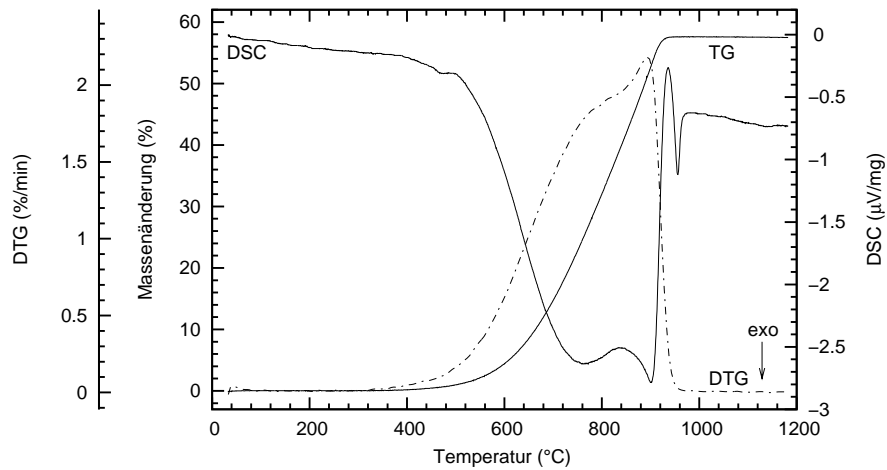


Abbildung 4.9: Simultane TG/DSC-Kurven von ZrAl_3 Pulver (16 h gemahlen, Probenmasse 15 mg) aufgenommen mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ unter strömender Luft.

ist. Dieser Peak ist auf die Bildung von besser auskristallisiertem Al_2O_3 zurückzuführen (Bildung von γ - oder δ - Al_2O_3).

4.2.3 Formalkinetische Beschreibung der Oxidation

Um kinetische Informationen über die Oxidation der ZrAl_3 -Pulver zu erhalten, wurde eine Serie von thermogravimetrischen Messungen durchgeführt. Als Pulver wurde das 16 h gemahlene Pulver verwendet, da für die Herstellung der reaktionsgesinterten Keramiken ein vergleichbares Pulver benutzt wird.

Um Wärme- und Massetransporteffekte zu eliminieren, wurden zuerst TG-Messungen mit Probenmassen im Bereich von 30–130 mg durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 für eine lineare Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ zu sehen. Wenn der Gastransport durch das poröse Pulverbett, d. h. Massetransfereffekte, einen limitierenden Einfluss auf die Oxidationsreaktion hat, ist zu erwarten, dass die Probe mit der größeren Masse einen geringeren Reaktionsumsatz aufweist. Dies ist bei den 30 und 60 mg Proben nicht der Fall. Die 60 mg Probe zeigt einen etwas höheren Umsatz, da die Proben temperatur aufgrund der geringeren relativen Wärmeverluste verglichen mit der freiwerdenden Reaktionswärme höher als die Proben temperatur der Probe mit der kleineren Masse ist. Die 130 mg Probe zeigt ein vollständig anderes Umsatzprofil. Bei ungefähr 3300 s (550°C) findet eine starke Erhöhung der Reaktionsrate statt. Hier sind die Wärmeverluste geringer als die freigesetzte Reaktionswärme und ein lokales Überhitzen der Probe tritt auf. Die stark überhöhte Proben temperatur hat eine Erhöhung der Reaktionsrate zur Folge. Die Probe entzündet sich aber nicht vollständig, sondern die Reaktionsrate nimmt wieder ab. Das restliche Pulver wird kinetisch kontrolliert umgesetzt.

Aufgrund dieser Versuche wurde für die kinetischen Untersuchungen eine Probenmasse von 60 mg gewählt. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des ZrAl_3 mit den Heizraten 1, 2,5, 5, und $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sowie den „Isothermen“ bei 500, 600, 700 und 800°C sind in Abbildung 4.11 gezeigt.

Kinetische Modelle

Für die Vorhersage des Oxidationsverlaufes soll ein formalkinetisches Modell aufgestellt werden, in das die nichtisothermen und die isothermen Messungen eingehen, d. h. die Parameter Temperatur, Umsatz und Heizrate werden in einem großen Bereich variiert, so dass ein großes Temperatur-Umsatz-Feld aufgespannt wird. Zum einen kann ein solches Modell Aufschlüsse über die intrinsische Kinetik der Reaktion liefern und zum anderen liegt seine praktische Bedeutung darin begründet, dass der Reaktionsfortschritt für ein beliebiges Temperaturprofil vorausgesagt werden kann.

Um die kinetischen Modellparameter abzuschätzen, wurde eine modellabhängige kinetische Analyse der thermogravimetrischen Daten aus Abbildung 4.11 durchgeführt. Dazu wurden die verschiedenen einstufigen Geschwindigkeitsgesetze aus Tabelle 2.3 sowie die Reaktionsgesetze aus Abschnitt 2.5.1, die die Oxidation von Metallen beschreiben, getestet. Da letztere nicht alle in der kommerziellen Kinetiksoftware implementiert sind, wurde für diese Zeitgesetze ein PYTHON [105] Programm für die nichtlineare Regressionsanalyse geschrieben. Hierfür wurde das numerische Werkzeug SCIPY [106] verwendet, in dem Module für die Lösung von Differentialgleichungen und *Least-squares* Routinen für die Optimierung der kinetischen Parameter integriert sind. Alternativ dazu wurde

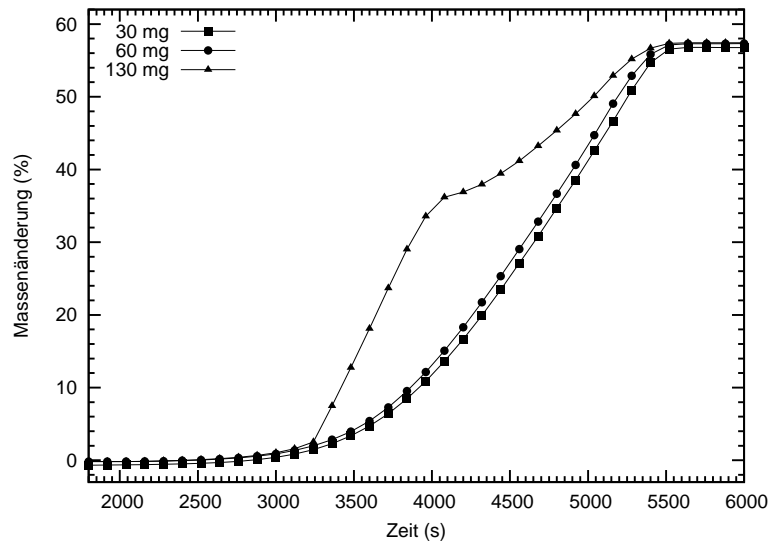


Abbildung 4.10: Wärme- und Massetransporteinflüsse auf die Oxidation von $ZrAl_3$ -Pulver (16 h gemahlen) bei einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

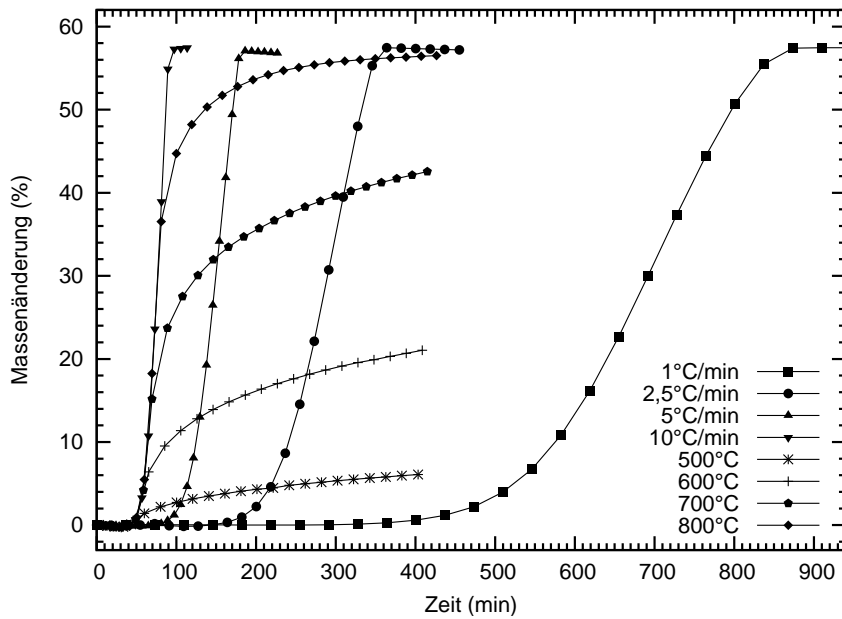


Abbildung 4.11: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation des $ZrAl_3$ -Pulvers (16 h gemahlen, Probenmasse jeweils ca. 60 mg); Heizraten $\beta = 1, 2,5, 5$ und $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und isotherme Reaktionstemperaturen: $500, 600, 700$ und 800°C (Aufheizrate bis zur isothermen Reaktionstemperatur: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

für die Optimierung der *Nelder-Mead Simplex*-Algorithmus [107] eingesetzt. Analog zu der THERMOKINETICS Software wird die Temperatur zwischen Messpunkten linear interpoliert, so dass beliebige Temperaturverläufe ausgewertet werden können. Außerdem wird die Transformation

$$\lg A^* = \lg A - E/RT_m$$

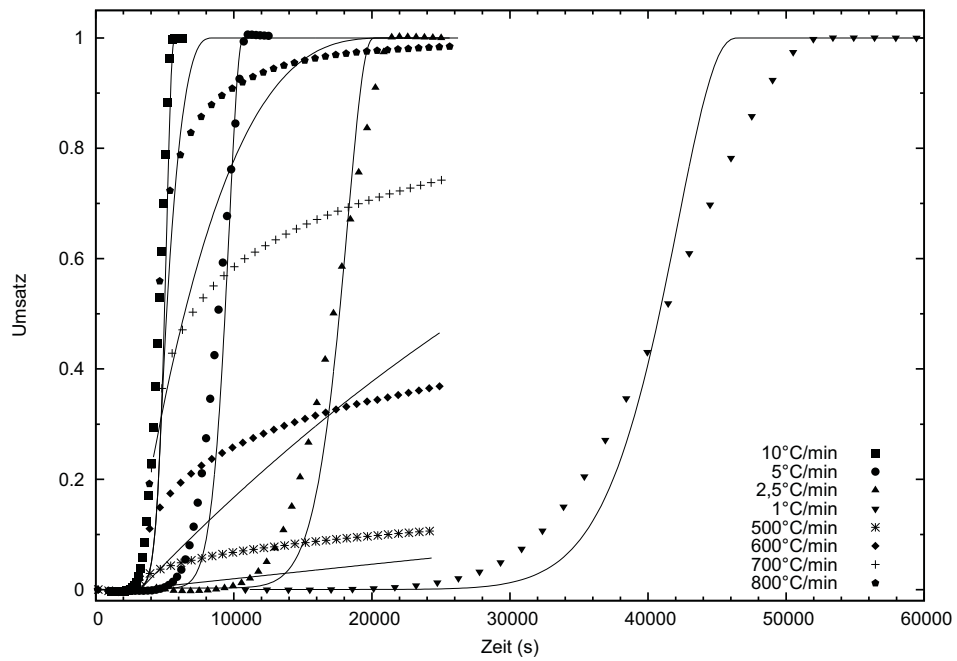
verwendet, wobei T_m der Mittelwert der Temperaturen der Messungen sind. Diese Transformation verringert die Korrelation der geschätzten kinetischen Parameter und somit auch die Anzahl der nötigen Iterationszyklen [108].

Lineares, parabolisches, kubisches und logarithmisches Gesetz Die effektive Partikelgröße r_e des 16 h gemahlene ZrAl₃-Pulvers kann gemäß Gleichung (2.15) aus der spezifischen Oberfläche und der Annahme einer idealisierten Partikelform berechnet werden. Als Partikelform wurde in erster Näherung eine sphärische Form gewählt. Mit einem Wert von 1,58 m²/g für die BET-Oberfläche und einer sphärischen Partikelform ergibt sich ein effektiver Radius von 0,46 µm. In diesem Fall ($j = 2$) wird aus Gleichung (2.14):

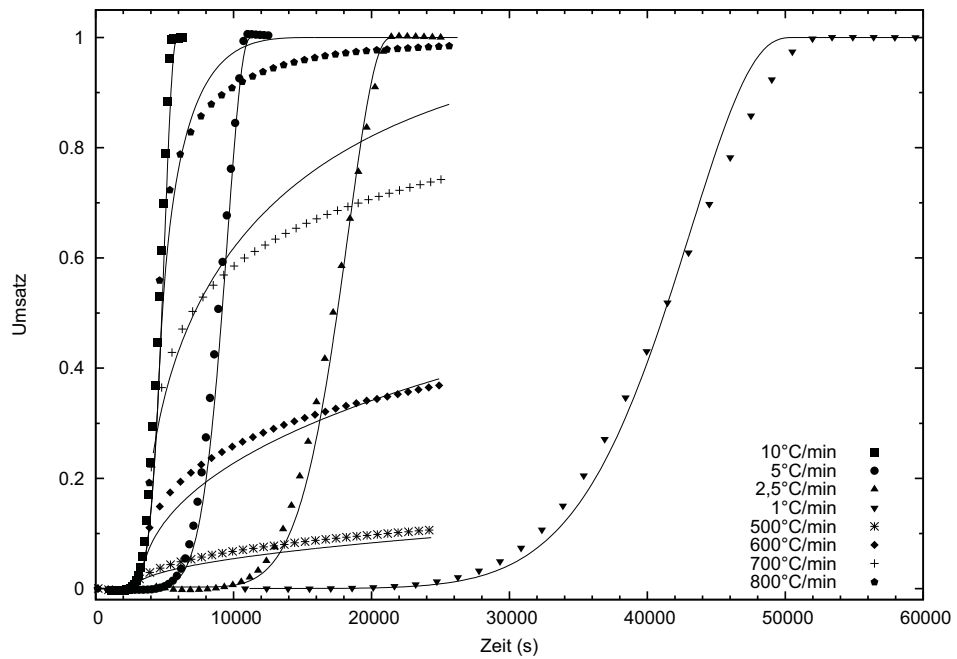
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{r_e^{1+n}} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^{-n} \exp \left(-lr_e (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) \right) A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4.3)$$

Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsanalyse für eine sphärische Partikelform für die Potenzgesetze und das logarithmische Gesetz. Wie aus Abbildung 4.12 deutlich wird, kann das lineare Gesetz die experimentellen Umsatzprofile nicht wiedergeben und ist daher nicht für die Beschreibung der Oxidationsreaktion geeignet. Eine bessere Anpassung liefert das parabolische Gesetz, das vergleichbar mit dem *Shrinking core* Modell ist. Bei höheren Umsätzen und Temperaturen sind die nach diesem Gesetz vorausgesagten Umsätze jedoch deutlich höher als die beobachteten. Das logarithmische Gesetz (Abbildung 4.13 (b)) kann wie die beiden anderen Gesetze den Reaktionsverlauf ebenfalls nicht über den gesamten Temperatur-Umsatz-Bereich wiedergeben. Die Ergebnisse für das kubische Gesetz sind in Abbildung 4.13 (a) dargestellt. Dieses Gesetz kann den Reaktionsverlauf korrekt vorhersagen und es besteht eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Umsätze. Lediglich bei höheren Temperaturen und Umsätzen liegen die berechneten Umsätze etwas zu hoch. In Tabelle 4.1 sind die mit dem linearen, parabolischen, kubischen und logarithmischen Gesetz berechneten kinetischen Parameter für eine sphärische Partikelform zusammengefasst. Auffallend ist, dass die für die Potenzgesetze, d. h. das lineare, parabolische und kubische Gesetz, berechneten Aktivierungsenergien systematisch mit steigendem Exponenten ansteigen. Die Arrheniusparameter für das kubische Gesetz, die mit einer effektiven Partikelgröße (r_e), die aus der BET-Oberfläche des ZrAl₃ Pulvers bestimmt wurden, sind: $E_a = 219$ kJ/mol und $\lg(A/m^3s^{-1}) = -12,98$.

Kinetische Analyse mit der Thermokinetik-Software Das THERMOKINETICS Programm (Netzsch GmbH) erlaubt das Aufstellen von mehrstufigen Reaktionsmodellen. Um Startwerte für die nichtlineare Regression zu erhalten, wurde als erster Schritt eine modellunabhängige Friedman-Analyse der nichtisothermen TG-Messungen durchgeführt.

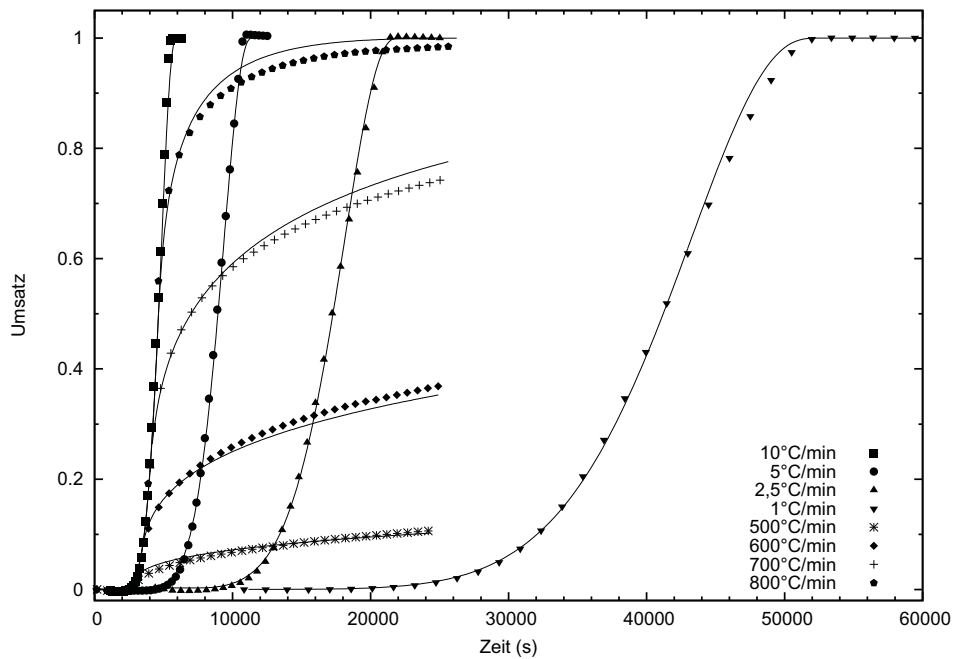


(a)

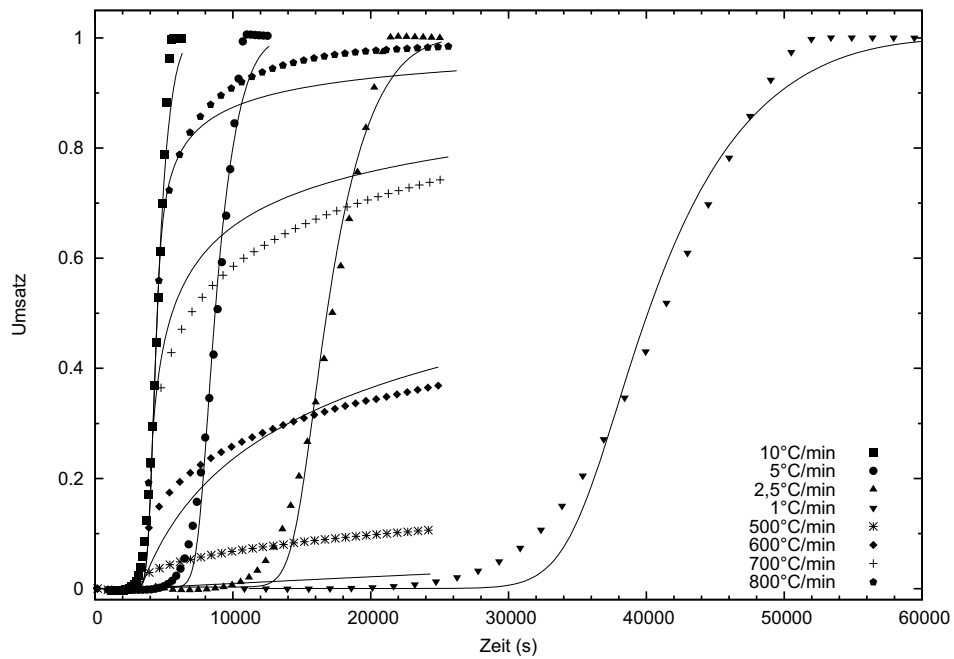


(b)

Abbildung 4.12: Vergleich der Anpassung der Daten für verschiedene kinetische Modelle für das $ZrAl_3$ -Pulver: (a) lineares Gesetz, (b) parabolisches Gesetz (Linien: berechnet, Symbole: experimentell).



(a)



(b)

Abbildung 4.13: Vergleich der Anpassung der Daten für verschiedene kinetische Modelle für das $ZrAl_3$ -Pulver: (a) kubisches Gesetz, (b) logarithmisches Gesetz (Linien: berechnet, Symbole: experimentell).

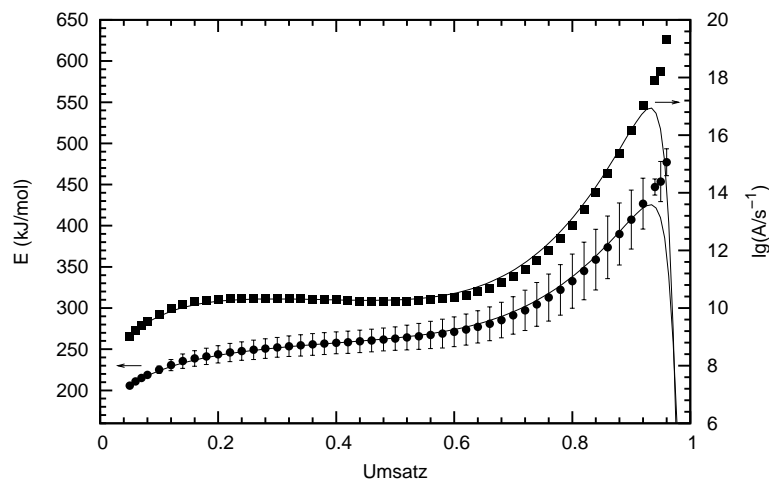
Tabelle 4.1: Kinetische Parameter, berechnet aus den experimentellen Daten für die verschiedenen Zeitgesetze für sphärische Partikelgeometrie ($j = 2$).

	$\lg(\text{A}/\text{m}^{1+n}\text{s}^{-1})$	E_a (kJ/mol)	l (m^{-1})	n	Korr.-koeff.*
<i>Lineares Gesetz</i>	-3,76	125	-	0	0,9379
<i>Parabolisches Gesetz</i>	-8,75	167	-	1	0,9896
<i>Kubisches Gesetz</i>	-12,98	219	-	2	0,9988
<i>Logarithmisches Gesetz</i>	2,07	214	$2,616 \cdot 10^7$	-	0,9898

* Korrelationskoeffizient (s. [67])

Diese Methode liefert die anscheinende Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Umsatzgrades. Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung kann man außerdem einen Schätzwert für den präexponentiellen Faktor erhalten.

Die Friedman-Analyse in Abbildung 4.14 zeigt eine Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Umsatzgrad. Ab einem Umsatzgrad von ca. 0,65 ist ein Anstieg der anscheinenden kinetischen Parameter zu beobachten. Zusammen mit den TG/DSC-

**Abbildung 4.14:** Friedman-Analyse der nichtisothermen TG-Kurven ($\beta = 1, 2, 5$ und $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Ergebnissen sind dies Anzeichen für das Vorliegen einer mehrstufigen Reaktion. Um zu überprüfen, ob einstufige kinetische Modelle aus Tabelle 2.3 die Oxidation des ZrAl_3 -Pulver beschreiben können, wurde für diese Modelle eine Regressionsanalyse durchgeführt. Zu bemerken ist, dass das parabolische Gesetz für sphärische Partikel dem Reaktionsmodell D3 (Jander) entspricht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Phasengrenzflächenmodelle (R3, R2), die Diffusionsmodelle (D2, D4, D3) sowie die Reaktionen n-ter Ordnung können die gemessenen Umsatzprofile nicht wiedergeben. Eine sehr gute Anpassung gelingt mit einer n-dimensionalen Avrami Gleichung. Mit diesem

Modell ergeben sich folgende Arrheniusparameter: $E_a = 244 \text{ kJ/mol}$, $\lg(A/s^{-1}) = 9,45$ und $n = 0,34$ für den Avrami-Exponenten. Die graphischen Ergebnisse für dieses Reaktionsmodell sind in Abbildung 4.15 (a) dargestellt. Allerdings sind auch bei diesem Modell Abweichungen der berechneten und experimentellen Umsätze speziell bei höheren Umsatzgraden zu beobachten. Daher wurde dieses Reaktionsmodell um eine Stufe erweitert. Die beste Anpassung gelingt mit einem zweistufigen Reaktionsmodell, das aus zwei Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$ des Typ An besteht (s. Tabelle 4.2). Die zugrundeliegenden Gleichungen für dieses zweistufige Modell sind:

$$\frac{da}{dt} = -n_1 \cdot a(-\ln(a))^{1-1/n_1} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (4.4)$$

$$\frac{db}{dt} = -\frac{da}{dt} - n_2 \cdot b(-\ln(b))^{1-1/n_2} A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$c = 1 - a - b \quad \text{Anfangsbed.: } a_0 = 0,99990 \quad (4.6)$$

$$b_0 = 0,00009$$

$$c_0 = 0,00001$$

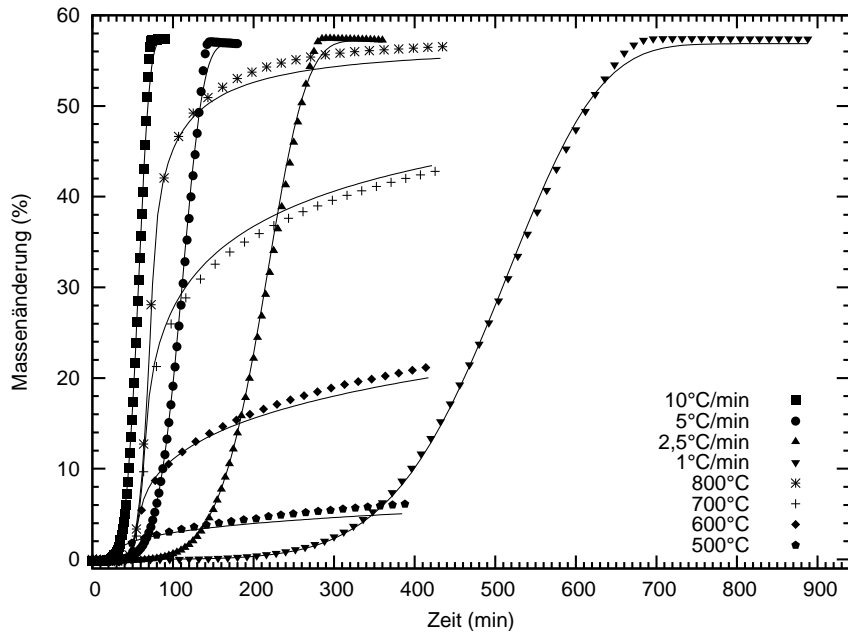
wobei a die relative Startkonzentration des Reaktanden und b und c die relativen Konzentrationen der Zwischen- und Endprodukte sind, die als „Pseudokomponenten“ aufzufassen sind. Die berechneten Arrheniusparameter der ersten Reaktionsstufe sind: $E_a = 226 \text{ kJ/mol}$, $\lg(A/s^{-1}) = 9,26$ und $n = 0,38$. Für die zweite Stufe ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 280 kJ/mol mit einem präexponentiellen Faktor $\lg(A/s^{-1}) = 10,27$ und einem Avrami-Exponenten von $0,77$. Der Anteil der ersten Reaktionsstufe (FollReact.1) am Gesamtmassenverlust beträgt $0,64$. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit der Friedman-Analyse, bei der ein Anstieg der anscheinenden Aktivierungsenergie bei einem Umsatzgrad von ca. $0,65$ zu beobachten ist, und den Ergebnissen der TG/DTG-DSC-Messungen. Abbildung 4.15 (b) zeigt die Ergebnisse der Anpassung mit diesem Modell. Die berechneten n Werte der Avrami-Gleichung von $0,34$ für das einstufige An Modell und $n_1 = 0,38$, $n_2 = 0,77$ für das Modell $A \rightarrow B \rightarrow C$ liegen relativ nahe bei $0,5$, einem Wert der gewöhnlich diffusionskontrollierte Reaktionen anzeigt [61].

Die Erhöhung der Anpassungsgüte mit dem zweistufigen Modell und die Ergebnisse der Friedman-Analyse sind Anzeichen dafür, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Verlauf der Oxidation ändert. Die kinetischen Parameter der ersten Stufe des formalen Modells beschreiben die diffusionskontrollierte Oxidationsreaktion bis zu einem Umsatzgrad von ca. $0,65$. Bei höheren Umsätzen ist es denkbar, dass sich die Eigenschaften des Oxidfilms ändern. Dies hat eine Änderung der Diffusionskoeffizienten zur Folge. Dem wird durch die Hinzunahme einer zweiten Stufe in dem Reaktionsmodell Rechnung getragen. Eine eindeutige physikalische Zuordnung und Interpretation der zusätzlichen kinetischen Parameter ist aber ohne weitere Untersuchungen nicht möglich, da sich hier mehrere Einflüsse, wie die Bildung von zwei Oxidphasen, Phasentransformationen und die Haftung der Oxidschicht auf den $ZrAl_3$ -Partikeln, überlagern können.

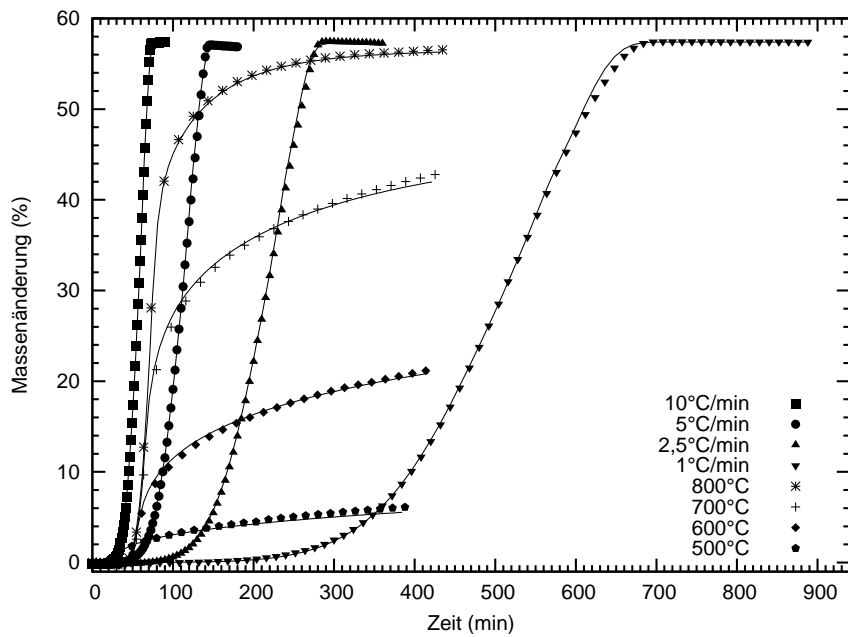
Modellvorhersagen für beliebige Temperaturbedingungen Ungeachtet der Frage, ob kinetische Parameter für Feststoffreaktionen eine reale physikalische Bedeutung haben, bieten sie doch die Möglichkeit einer quantitativen kinetischen Beschreibung des untersuchten Prozesses [109]. Die modellabhängige kinetische Analyse erlaubt eine Vorhersage

Tabelle 4.2: Vergleich der Ergebnisse der multiplen Kurvenanalyse der Oxidation von ZrAl_3 mit ein- und zweistufigen Reaktionsschemata.

Reaktions Modell		Parameter	Wert	Korr.-koeff.	F_{exp}	$F_{\text{crit}(0,95)}$
d:f	An	$\lg(A1/s^{-1})$	$9,26 \pm 0,075$	0,99973	1,00	1,07
		$E1 / \text{kJmol}^{-1}$	226 ± 2			
		n1	$0,384 \pm 0,003$			
	An	$\lg(A2/s^{-1})$	$10,27 \pm 0,11$			
		$E2 / \text{kJmol}^{-1}$	$280 \pm 2,5$			
		n2	$0,765 \pm 0,02$			
		FollReact.1	$0,64 \pm 0,02$			
s	An	$\lg(A/s^{-1})$	$9,45 \pm 0,009$	0,99908	3,37	1,07
		E / kJmol^{-1}	$244 \pm 2,0$			
		n	$0,337 \pm 0,003$			
s	D3	$\lg(A/s^{-1})$	$4,32 \pm 0,10$	0,99064	34,41	1,07
		E / kJmol^{-1}	$169 \pm 2,0$			
s	Fn	$\lg(A/s^{-1})$	$7,91 \pm 0,26$	0,98700	47,46	1,07
		E / kJmol^{-1}	$199 \pm 4,3$			
		n	$3,51 \pm 0,10$			
s	D4	$\lg(A/s^{-1})$	$3,79 \pm 0,11$	0,98618	50,66	1,07
		E / kJmol^{-1}	$161 \pm 2,0$			
s	D2	$\lg(A/s^{-1})$	$4,21 \pm 0,009$	0,98309	61,92	1,07
		E / kJmol^{-1}	$158 \pm 2,0$			
s	R2	$\lg(A/s^{-1})$	$3,34 \pm 0,12$	0,96885	113,10	1,07
		E / kJmol^{-1}	$134 \pm 2,2$			
s	R3	$\lg(A/s^{-1})$	$2,68 \pm 0,16$	0,94567	194,38	1,07
		E / kJmol^{-1}	$127 \pm 2,9$			



(a)



(b)

Abbildung 4.15: Ergebnisse der kinetischen Analyse. (a) $A \xrightarrow{1} B$ mit 1: An und (b) zweistufiges Reaktionsschema $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$ mit 1: An, 2: An (Linien: berechnet, Symbole: experimentell).

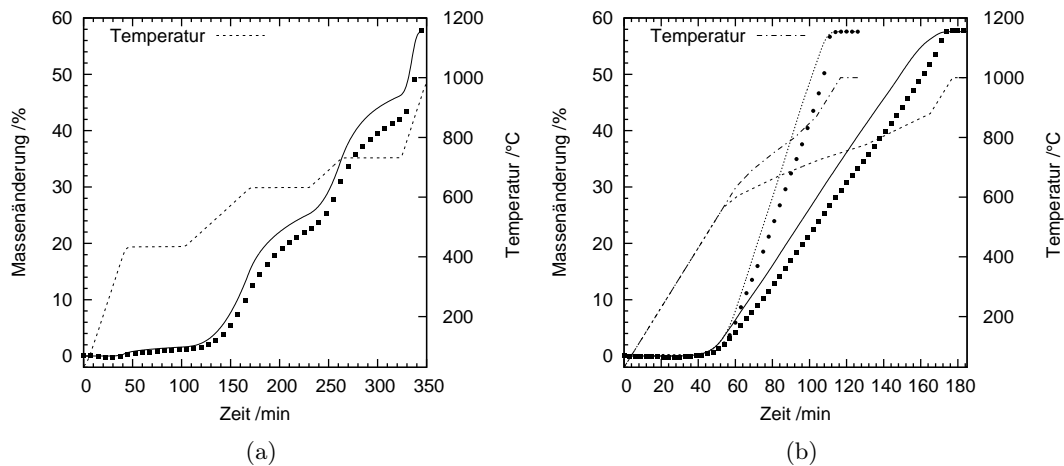


Abbildung 4.16: Vergleich der Modellvorhersagen ($A \xrightarrow{A_n} B \xrightarrow{A_n} C$) mit den experimentellen Umsatzkurven. (a) schrittweise und (b) massenkontrolliert: 0,5%/min und 1%/min (Linien: berechnet, Symbole: experimentell).

des Reaktionsumsatzes komplexer Reaktionen, was speziell für die Optimierung technischer Prozesse von Bedeutung ist. Außerdem können die kinetischen Modelle Grundlage komplizierterer Modelle sein, wie es in Abschnitt 4.2.4 beschrieben wird. Zu beachten ist aber, dass die Daten, die zur Voraussage des Reaktionsverlaufs verwendet werden, unter ähnlichen experimentellen Bedingungen aufgenommen werden. Die kinetischen Parameter von Feststoffreaktionen sind in der Regel keine intrinsischen Eigenschaften der untersuchten Verbindung, sondern abhängig von den experimentellen Gegebenheiten wie z. B. der Gasatmosphäre, Probenmasse und Partikelgröße (PSTA-Prinzip: *parametric sensitivity of thermal analysis*) [110].

In Abbildung 4.16 sind die experimentellen Daten den berechneten Reaktionsumsätzen für zwei verschiedene Temperaturführungen gegenübergestellt: (a) schrittweise (dynamisch und isotherm) und (b) massenkontrolliert (konstante Massenzunahme während der Reaktion). Der Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Umsätzen zeigt, dass die verwendete modellabhängige kinetische Analyse eine gute Vorhersage des Reaktionsverlaufs unter den gewählten Temperaturprofilen, die verschiedene aufeinanderfolgende Heizraten und isotherme Haltezeiten beinhalten, erlaubt. Allerdings sind die vorhergesagten Umsätze bei diesen Temperaturprofilen gegenüber den experimentellen etwas verschoben.

Vergleich der kinetischen Modelle Um Informationen über den physiko-geometrischen Mechanismus einer Feststoffreaktion zu erhalten, können sogenannte *Master Plots* verwendet werden [111]. *Master Plots* sind theoretische Kurven, die abhängig vom kinetischen Modell, aber im Allgemeinen unabhängig von den kinetischen Parametern des zu untersuchenden Prozesses sind und somit als Referenzkurven aufgefasst werden können. In Abbildung 4.17 (a) sind *Master Plots* in der Form $f(\alpha)/f(0,5)$ über α für die verschiedenen $f(\alpha)$ Funktionen aus Tabelle 2.3 aufgetragen. Die theoretischen *Master Plots* aller $f(\alpha)$ Funktionen schneiden sich bei $\alpha = 0,5$ und weisen große Unterschiede im Bereich $\alpha < 0,5$ auf.

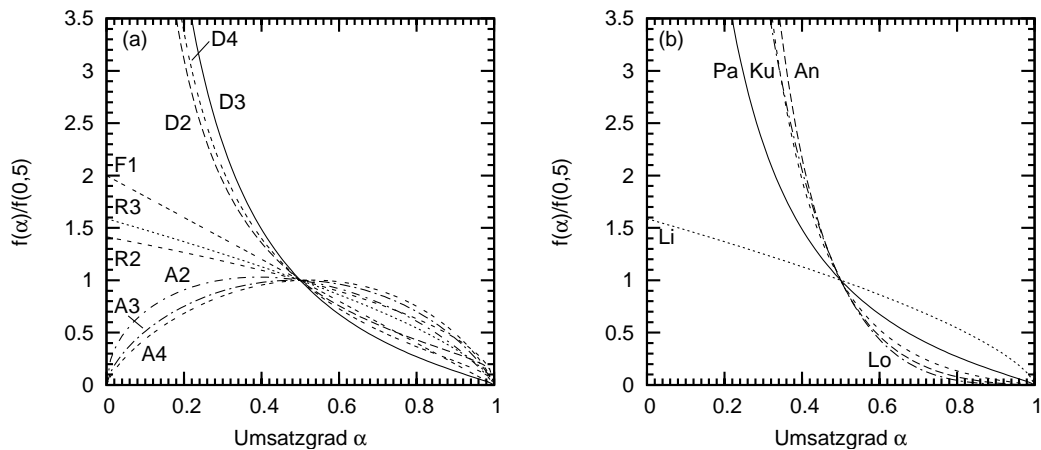


Abbildung 4.17: Theoretische *Master* Kurven in differentieller Form. Dargestellt ist $f(\alpha)/f(0,5)$ als Funktion des Umsatz α für verschiedene kinetische Modelle, die heterogene Feststoffreaktionen beschreiben (a). (b) *Master Plots* für das lineare (Li), parabolische (Pa), kubische (Ku) und logarithmische Gesetz (Lo) ($l = 2,616 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $r_e = 4,6 \times 10^{-7} \text{ m}$) sowie für An mit $n = 0,34$.

Oftmals können die experimentellen kinetischen Daten in experimentelle *Master Plots* transformiert werden [112, 113]. Durch den Vergleich mit den theoretischen *Master Plots* der verschiedenen kinetischen Modellfunktionen $f(\alpha)$ ist es möglich, für die zu untersuchende Reaktion geeignete kinetische Modelle zu wählen.

In Abbildung 4.17 (b) sind die theoretischen *Master Plots* für das lineare, parabolische (entspricht D3), kubische und logarithmische Gesetz (jeweils für sphärische Partikel) sowie für die verallgemeinerte Avrami Gleichung An mit $n = 0,34$ zu sehen. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass der Verlauf der theoretischen *Master* Kurve des Avrami Reaktionsmodells mit $n = 0,34$ dem der Diffusionsmodelle, insbesondere dem des kubischen Gesetzes entspricht, d. h. die verallgemeinerte n-dimensionale Avrami Gleichung mit einem Wert $n < 1$ kann als empirische Gleichung für diffusionskontrollierte Prozesse angesehen werden. Dies zeigt sich auch in den berechneten Aktivierungsenergien, die für das kubische Gesetz 219 kJ/mol, für das einstufige An Modell 244 kJ/mol und 226 kJ/mol für die erste Stufe des $A \rightarrow B \rightarrow C$ Modells betragen. Die Aktivierungsenergien liegen also in einem relativ schmalen Bereich und sind in sehr guter Übereinstimmung mit einem von Paljević angegebenen Wert von 214 kJ/mol [114]. Die kinetischen Untersuchungen erfolgten hier an massiven ZrAl_3 -Proben unter isothermen Reaktionsbedingungen in einem Temperaturbereich zwischen 620–800 °C. Nach Paljević erfolgt die Oxidation von ZrAl_3 nicht-selektiv und der Anfang der Oxidation kann mit einem logarithmischen Gesetz beschrieben werden. Danach steigt die Reaktionsrate stark an, was der Autor auf die Umwandlung des schützenden dichten Oxidfilms in einen porösen Film zurückführt. Eine Änderung der Reaktionsrate ist auch bei der Oxidation des 16 h gemahlene ZrAl_3 -Pulvers zu beobachten, so dass die vorhergesagten Umsätze des kubischen Gesetzes oder des n-dimensionalen Avrami-Modells bei höheren Umsätzen etwas von den experimentell beobachteten abweichen. Das formalkinetische zweistufige Modell $A \rightarrow B \rightarrow C$ liefert genaue Vorhersagen über den gesamten Reaktionsverlauf, wobei eine mögliche Erklärung für die zweite Stufe die Änderung der Eigenschaften der entstandenen Oxidschicht der

Tabelle 4.3: Werte der Modellparameter für die Berechnungen.

Größe	Symbol	Wert
Präexponentieller Faktor	A	$2,818 \times 10^9$ 1/s
Aktivierungsenergie	E_a	$2,44 \times 10^5$ J/mol
Avrami-Exponent	n	0,337
Reaktionswärme	Q	$19,76 \times 10^6$ J/kg
Universelle Gaskonstante	R	8314 J/kmolK
Dichte Feststoff ($ZrAl_3$)	ρ_s	4117 kg/m ³
Dichte Reaktionsgas (O_2) ⁴	ρ_g	0,27 kg/m ³
spezifische Wärmekapazität	c_p	1000 J/kgK
effektive Wärmeleitfähigkeit	k	2 W/mK
Stefan-Boltzmann Konstante	σ	$5,67 \times 10^{-8}$ W(m ² K ⁴) ⁻¹
Emissivität	ϵ	zwischen 0–0,9
Konvektiver Wärmeübertragungskoeffizient	h	zwischen 0–40 W/m ² K
Molekulares Gewicht von Sauerstoff	M_{O_2}	32 g/mol
Porenradius	r_{pore}	100×10^{-9} m
Porenanteil	ϵ_s	0,39
Tortuosität	τ	5
Probenradius	Ra	0,003 m
Massentransportkoeffizient	k_g	zwischen 0,006–0,01 m/s
stöchiometrischer Koeffizient	$\gamma = (1 - \epsilon_s)\rho_s/\rho_g$	10063

Pulverpartikel ist. So ist es z. B. durchaus möglich, dass bei höheren Umsätzen und Temperaturen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $ZrAl_3$, ZrO_2 und Al_2O_3 , der Volumenexpansion während der Oxidation und der Phasenumwandlung der verschiedenen Al_2O_3 -Modifikationen, es zur Riss- und/oder Porenbildung und zum Abplatzen der entstandenen Oxidschicht kommt.

4.2.4 Thermisches Verhalten kompakter $ZrAl_3$ -Körper

Um ein tieferes Verständnis des Oxidationschrittes während des Reaktionssinters, insbesondere des Einflusses wichtiger Prozessparameter wie z. B. die Ofentemperaturführung und der Probengröße zu erhalten, wurde ein 1D-Modell (s. Abschnitt 2.6) aufgestellt, das auf den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen des $ZrAl_3$ -Pulvers aus dem vorigen Abschnitt aufbaut. In diesem Abschnitt werden zuerst die Modellparameter, insbesondere die Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften des $ZrAl_3$ -Pulvers besprochen und anschließend wird auf die numerische Lösung und den Vergleich der Vorhersagen des Modells mit experimentellen TG-Kurven an zylindrischen Proben eingegangen.

Modellparameter

In Tabelle 4.3 sind die Werte der Modellparameter aus den Gleichungen (2.35)–(2.37), die für die Berechnungen verwendet wurden, zusammengestellt. Die Parameter wurden soweit wie möglich experimentell bestimmt.

Die Höhe und der Durchmesser der zylindrischen Proben wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen und daraus dann die geometrische Dichte berechnet. Der Wärme-

⁴Die Dichte von Sauerstoff ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz zu $p_{O_2}M_{O_2}/RT$, wobei p_{O_2} der Partialdruck von Sauerstoff ist. Bei Atmosphärendruck ist $\rho_g = 0,27$ kg/m³ (mit $p_{O_2} = 0,21 \times 10^5$ Pa).

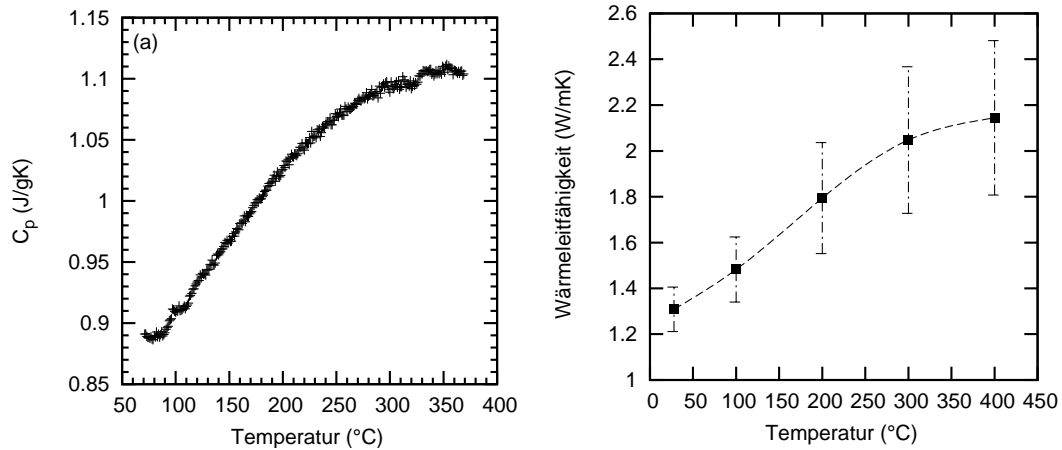


Abbildung 4.18: (a) Spezifische Wärmekapazität des $ZrAl_3$ -Pulvers, (b) Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $ZrAl_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wärmeleitfähigkeiten sind die Mittelwerte aus Messungen von zwei Proben.

übertragungskoeffizient wurde anhand von Vergleichen mit anderen Literaturangaben abgeschätzt [115, 116]. Die Parameter, die das poröse Netzwerk der Grünkörper beschreiben, sind der Porenradius r_{pore} , der Porenanteil ϵ_s und die Tortuosität τ . Die Tortuosität beschreibt die Geometrie des Porennetzwerks und gibt die Verlängerung der Diffusionswege im verzweigten System der Porenkanäle gegenüber der Richtung des Konzentrationsgradienten an. Für poröse Feststoffe liegt die Tortuosität gewöhnlich in einem Bereich von 2–6 [73]. In dieser Arbeit wird $\tau = 5$ angenommen. Der Porenradius der $ZrAl_3$ -Grünkörper wurde mit der Hg-Porosimetrie bestimmt und beträgt ca. 100 nm (vgl. Abbildung A.14). Der Porenanteil wurde über die geometrische Dichte auf ca. 0,39 abgeschätzt. Wenn nicht anders vermerkt, wird für die halbe Plattendicke L ein Wert von 1,5 mm verwendet (vgl. Abbildung 2.5).

Die spezifische Wärmekapazität des $ZrAl_3$ -Pulvers wurde anhand von DSC-Messungen bestimmt. Bei den DSC-Messungen zeigte es sich, dass trotz einer Evakuierung der DSC-Zelle und Spülung mit Argon ab einer Temperatur von 350 °C die Oxidation des Pulvers beginnt, so dass c_p -Werte nur bis zu dieser Temperatur bestimmt werden konnten. Abbildung 4.18 (a) zeigt den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wärmekapazität steigt von 0,9 bei 70 °C auf Werte von 1,1 J/gK bei 350 °C an.

Die Temperaturleitfähigkeit a wurde an uniaxial verdichteten $ZrAl_3$ -Scheiben mit der Laser Flash Methode gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit k ergibt sich aus der Temperaturleitfähigkeit aus der Beziehung: $k = a \cdot c_p \cdot \rho$. In Abbildung 4.18 (b) ist der Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Die Wärmeleitfähigkeit steigt von 1,3 W/mK bei Raumtemperatur bis auf 2,1 W/mK bei 400 °C an.

Mathematisches Modell

Als vereinfachtes Modell für die Beschreibung der Oxidation von zylindrischen ZrAl₃-Körpern wird ein eindimensionales Modell betrachtet [117, 118]. Die zugrundeliegenden Gleichungen (2.35)–(2.37) können dann geschrieben werden als:

$$(1 - \epsilon_s)\rho_s c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (1 - \epsilon_s)\rho_s Q r - \frac{2}{Ra} [h(T - T_U) + \sigma\epsilon(T^4 - T_U^4)] \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - \gamma r \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -r \quad (4.9)$$

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) f_2(C_g) \quad (4.10)$$

Die Wärmeverluste aus den Randbedingungen im 3D-Modell werden also durch einen volumetrischen Wärmeverlustterm in der Energiebilanzgleichung berücksichtigt. Für die kinetische Beschreibung der Oxidation der ZrAl₃-Pulverpartikel wird das im vorigen Abschnitt beschriebene n-dimensionale Avrami-Modell verwendet. Die Funktion $f(\alpha)$ kann also dargestellt werden als $f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$. Die Abhängigkeit der Gesamtreaktionsrate von dem gasförmigen Sauerstoff erfolgt in der Form $f_2(C_g) = C_g$. Damit ergibt sich für die Gesamtreaktionsrate r ein phänomenologischer Ausdruck der Form:

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n C_s [- \ln(C_s)]^{1-1/n} C_g \quad (4.11)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient für das Reaktionsgas wird durch die Knudsen-Diffusion beschrieben. Die Randbedingungen (Neumann-Bedingungen) für die Temperatur und relative Sauerstoffkonzentration sind:

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(L, t) = \frac{h}{k} (T_U(t) - T(L, t)) + \frac{\sigma\epsilon}{k} (T_U^4(t) - T^4(L, t)) \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial x}(L, t) = \frac{k_g}{D_e} (C_{g,U} - C_g(L, t)) \quad (4.15)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$C_s(x, 0) = 1, 0 \quad T(x, 0) = T_0 \quad C_g(x, 0) = 1, 0 \quad (4.16)$$

Der Einfluss unterschiedlicher Temperaturprogramme (Ofentemperaturen) wird dadurch berücksichtigt, dass T_U als Funktion der Zeit ($T_U = T_U(t)$) ausgedrückt wird.

Numerische Lösungsmethode

Das zeitabhängige System der partiellen Differentialgleichungen (PDEs) wird mit der numerischen Methode der Geraden (*Method of Lines*) gelöst. Hierbei wird der räumliche Bereich zuerst in ein diskretes Gitter unterteilt. Die räumlichen Ableitungen der

Massen- und Energiebilanzgleichungen werden dann durch Finite Differenzen (FD) angenähert [119]. Dadurch entsteht ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen (ODEs), das in FORTRAN mit einem Linux PC gelöst wurde. Für die Zeitintegration wird der Integrator RADAU5 benutzt [120]. Dieser beruht auf einer impliziten Runge-Kutta-Methode 5. Ordnung mit Schrittstellen-Kontrolle. Die räumlichen ersten und zweiten Ableitungen werden durch folgende zentrierte Differenzen 2. Ordnung angenähert ($\mathcal{O}((\Delta x)^2)$) sind die Fehlerterme bezüglich der Schrittweite Δx):

$$F'(x) = \frac{F(x + \Delta x) - F(x - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}((\Delta x)^2) \quad (4.17)$$

$$F''(x) = \frac{F(x + \Delta x) - 2F(x) + F(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}((\Delta x)^2) \quad (4.18)$$

Die räumliche Koordinate x wird in N äquidistante Gitterpunkte unterteilt. Mit den FD Näherungen werden die partiellen Differentialgleichungen also durch $3N$ gewöhnliche Differentialgleichungen approximiert. Für die inneren Gitterpunkte ($1 < i < N$) gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dT_i}{dt} = & \frac{\lambda}{(1 - \epsilon_s)\rho_s c_p} \left(\frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{(\Delta x)^2} \right) + \frac{Q}{c_p} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) \\ & nC_{si}(-\ln(C_{si}))^{1-1/n} C_{gi} - \frac{2}{Ra(1 - \epsilon_s)\rho_s c_p} [h(T_i - T_U) + \sigma\epsilon(T_i^4 - T_U^4)] \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\frac{dC_{gi}}{dt} = D_e \left(\frac{C_{gi+1} - 2C_{gi} + C_{gi-1}}{(\Delta x)^2} \right) - \gamma A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) nC_{si}(-\ln(C_{si}))^{1-1/n} C_{gi} \quad (4.20)$$

$$\frac{dC_{si}}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) nC_{si}(-\ln(C_{si}))^{1-1/n} C_{gi} \quad (4.21)$$

Für den ersten Gitterpunkt ($x = 0$) kann der *fiktive* 0-te Gitterpunkt aus den Randbedingungen 4.12 und 4.14 eliminiert werden und es gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} & \approx \frac{T_2 - T_0}{2\Delta x} = 0 \quad \text{daraus folgt} \quad T_2 = T_0 \\ \left. \frac{\partial C_g}{\partial x} \right|_{x=0} & \approx \frac{C_{g2} - C_{g0}}{2\Delta x} = 0 \quad \text{daraus folgt} \quad C_{g2} = C_{g0} \end{aligned}$$

Am N -ten Gitterpunkt ($x = L$) wird der *fiktive* $(N + 1)$ -te Gitterpunkt aus den Randbedingungen 4.13 und 4.15 eliminiert:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} & \approx \frac{T_{N+1} - T_{N-1}}{2\Delta x} = \frac{h}{\lambda} (T_U - T_n) + \frac{\sigma\epsilon}{\lambda} (T_U^4 - T_N^4) \\ \left. \frac{\partial C_g}{\partial x} \right|_{x=L} & \approx \frac{C_{g(N+1)} - C_{g(N-1)}}{2\Delta x} = \frac{k_g}{D_e} (C_{g,U} - C_{g,N}) \end{aligned}$$

Die Diskretisierung hat bezüglich der Schrittweite Δx eine Genauigkeit 2. Ordnung. Die Genauigkeit der Resultate wurde verifiziert, indem die Schrittweite des Gitters und die Fehlertoleranzen der Integration variiert wurden. Es wurde überprüft, ob dadurch die Ergebnisse beeinflusst werden. Die folgenden Berechnungen wurden mit $N = 101$ Gitterpunkten durchgeführt.

Tabelle 4.4: Bedingungen für die Berechnungen.

Fall	Wärmeübertragungskoeffizient $\text{W/m}^2\text{K}$	Emissivität –	Massentransferkoeffizient m/s
A1	15	0,3	0,006
A2	0	0,3	0,006
A3	40	0,3	0,006
B1	15	0,0	0,006
B2	15	0,6	0,006
B3	15	0,9	0,006
C1	15	0,3	0,002
C2	15	0,3	0,008
C3	15	0,3	0,012

Modellvorhersagen

Das aufgestellte Modell kann verwendet werden, um den Einfluss verschiedener Modellparameter auf die Oxidation des ZrAl_3 während des Reaktionsintervallverfahrens zu untersuchen. In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der eindimensionalen Simulation hinsichtlich der Effekte des Wärme- und Massentransports, der Temperaturführung und der Probengröße behandelt. Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurden folgende Werte für die variablen Modellparameter als Standardbedingungen (Fall A1) festgelegt:

- mittlerer Massentransferkoeffizient $k_g = 0,006 \text{ m/s}$
- Emissivität $\epsilon = 0,3$
- Konvektiver Wärmeübertragungskoeffizient $h = 15 \text{ W/m}^2\text{K}$
- Probengröße $L = 1,5 \text{ mm}$

Einfluss des Wärme- und Massentransports Der Wärmeübertrag zwischen dem Grünkörper und der Umgebung wird durch die Parameter h und ϵ (konvektiver Wärmeverlust und Wärmeverlust durch Strahlung) beschrieben und der Transfer von Sauerstoff aus der Umgebung in das reaktive Material durch den Massentransferkoeffizienten k_g . Da die genauen Verhältnisse (z. B. die Strömungsgeschwindigkeit der Luft) an der Oberfläche der Grünkörper während des Reaktionsinterns in den verschiedenen Kammeröfen und der TG-Apparatur nicht bekannt sind, werden gemittelte, konstante Werte für diese Parameter angenommen. Tabelle 4.4 zeigt die Werte, die in den Berechnungen verwendet wurden.

In den Abbildungen 4.19 (a)–(d) sind die simulierten TG-Kurven und Temperaturdifferenzkurven ($\Delta T = T_{\text{mittel}} - T_{\text{Ofen}}$)⁵, die die Abweichung der Proben temperatur von der des Ofens als Funktion der Zeit (oder der Ofentemperatur) beschreiben, für eine Heizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ zu sehen. Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient h und die Emissivität ϵ wurden jeweils zwischen 0–40 und 0–0,9 variiert.

⁵ T_{mittel} ist die Durchschnittstemperatur im Stab

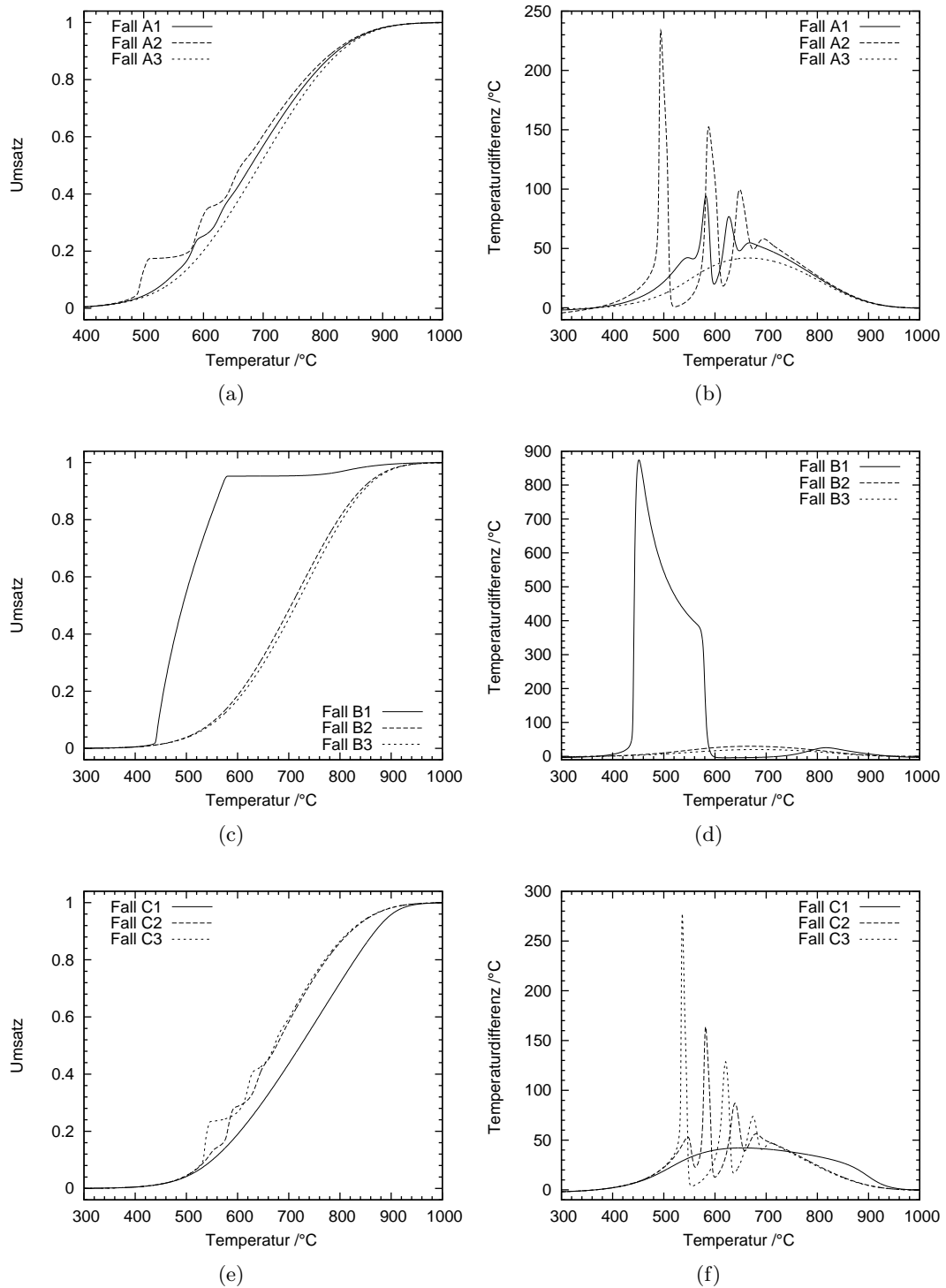


Abbildung 4.19: Einfluss des Wärme- und Massentransports auf das vorausgesagte Reaktionsverhalten. (a)–(b) Variation von h , (c)–(d) Variation von ϵ und (e)–(f) Variation von k_g .

Bei niedrigen Werten der Wärmeverlustparameter h und ϵ wird die freigesetzte Wärme nicht schnell genug an die Umgebung abgegeben und es kommt zu steilen Temperaturanstiegen in der Probe, die mit Anstiegen in der Massenzunahme verbunden sind. Durch eine Erhöhung der Wärmeverlustparameter wird die freigesetzte Wärme schneller an die Umgebung abgegeben und es kommt zu keinen ausgeprägten Temperaturanstiegen in den Probenkörpern. Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient kann z. B. durch eine Erhöhung der Gasflussrate und/oder der thermischen Leitfähigkeit des umgebenden Gases durch eine Zumischung eines Inertgases mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit wie z. B. Helium vergrößert werden.

Der Einfluss der Diffusion von Sauerstoff aus der Umgebung durch die Oberfläche des ZrAl_3 -Grünkörpers auf den Verlauf der Reaktion wird aus den Abbildungen 4.19 (e)–(f) ersichtlich. Durch eine Änderung des Massentransferkoeffizienten k_g kann die Variation der Permeabilität simuliert werden. Die Abbildungen zeigen das vorausgesagte Reaktionsverhalten für Werte von k_g zwischen 0,002 und 0,012 m/s bei einer Heizrate von 2 °C/min. Bei größeren k_g Werten kommt es aufgrund der exothermen Oxidationsreaktion wieder zu Temperaturerhöhungen in den Grünkörpern, die steile Anstiege in den TG-Kurven zur Folge haben. Danach ist das reaktive Gas in der Probe verbraucht und es findet eine langsame Massenzunahme statt. Wenn wieder genug Sauerstoff nachdiffundiert ist, kommt es erneut zu einem Temperaturanstieg in der Probe.

Einfluss des Temperaturprogramms Der Einfluss verschiedener Temperaturführungen auf das vorausgesagte Reaktionsverhalten der ZrAl_3 -Grünkörper wird in Abbildung 4.20 verdeutlicht. Verschiedene lineare Heizraten sowie isotherme Haltezeiten von 5–15 h bei 500–700 °C werden untersucht. Eine halbe Plattendicke von 1,5 mm wird für die Modellvorhersagen verwendet. Die Abbildungen 4.20 (a)–(b) zeigen den Einfluss der verschiedenen Heizraten auf den Reaktionsverlauf. Ab einer Heizrate von 2 °C/min sind in den simulierten TG-Kurven Anstiege in der Massenzunahme, die auf Temperaturerhöhungen hinweisen, zu beobachten. Dieser Effekt verschiebt sich mit steigender Heizrate zu niedrigeren Umsätzen und wird anhand von Temperaturdifferenzkurven deutlicher. Abbildung 4.20 (b) zeigt, dass bei einer Heizrate von 1 °C/min die Proben temperatur nur gering über der Ofentemperatur liegt. Bei größeren Heizraten sind dagegen deutliche Temperaturanstiege zu erkennen. Besonders ausgeprägt ist der Temperaturanstieg bei einer Heizrate von 10 °C/min, bei der die Proben temperatur während der gesamten Oxidation deutlich höher als die vorgegebene Ofentemperatur ist und eine unkontrollierte Reaktion anzeigt.

Der Effekt einer Haltezeit von 5, 10 und 15 h bei einer Temperatur von 600 °C sowie der Einfluss einer Haltezeit von 10 h bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C sind in den Abbildungen 4.20 dargestellt. Bei diesen Kurven wurde eine lineare Heizrate von 2 °C/min vor und nach der isothermen Haltezeit verwendet. Während der niedrigsten isothermen Haltezeit bei 500 °C findet nur eine geringe Oxidation der Probe statt. Am Ende der Haltezeit kommt es aber bei der folgenden Heizrampe zu einem Temperaturanstieg in der Probe, und die Probe wird schließlich kinetisch kontrolliert umgesetzt. Mit steigender isothermer Reaktionstemperatur und Haltezeit nimmt der Anteil an Feststoff, der während der Haltezeit oxidiert wird, stetig zu.

Der Temperaturführung während des Reaktionssinters kommt also eine entscheidende Rolle zu. Idealerweise soll die Ofentemperatur so gewählt werden, dass eine konstante

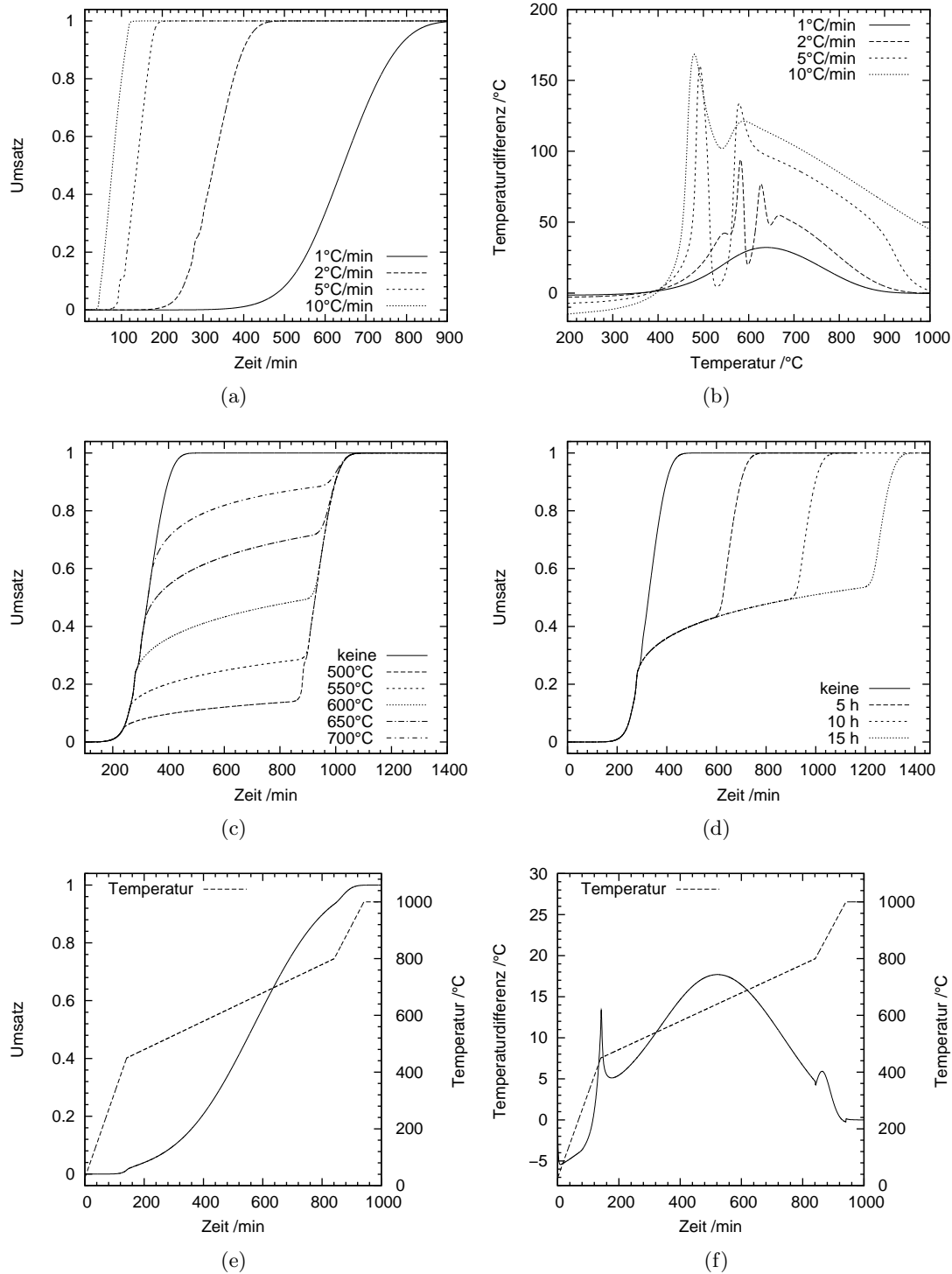


Abbildung 4.20: Einfluss verschiedener Temperaturprogramme auf die Oxidation von ZrAl_3 -Grünkörpern ($L = 1,5 \text{ mm}$). (a) Variation der Heizrate, (b) Temperaturdifferenzkurven der ZrAl_3 -Grünkörper bei verschiedenen Heizraten, (c) Einfluss einer Haltezeit von 10 h bei verschiedenen Temperaturen, (d) Einfluss der Haltezeit bei 600°C (Heizraten bei (c) und (d) jeweils $2^\circ\text{C}/\text{min}$), (e)–(f) Umsatz- und Temperaturdifferenzkurve für folgendes Temperaturprofil: $3^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 450^\circ\text{C}$, $0,5^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 800^\circ\text{C}$, $2^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$.

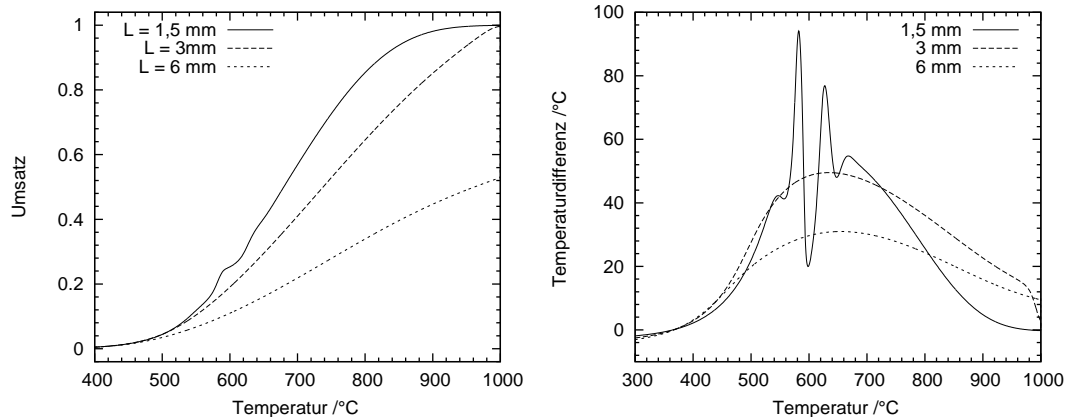


Abbildung 4.21: Einfluss der Probengröße L auf die vorhergesagte Massenzunahme der ZrAl_3 -Grünkörper (links) und Temperaturdifferenzkurven (rechts).

Massenzunahme gewährleistet ist und dass ein Gleichgewicht zwischen der durch die Oxidationsreaktion freigesetzten Wärme und den Wärmeverlusten an die Umgebung herrscht. Wird die Heizrate zu hoch gewählt, kann die freigesetzte Wärme nicht mehr abgeführt werden. Es kann zu einem lokalen Überhitzen der Probe und damit zu einer unkontrollierten Reaktion (*thermal runaway*) kommen, was zu einer Zerstörung des Grünkörpers führen kann. Für eine kontrollierte Reaktion, d. h. eine gleichmäßige Massenzunahme ohne große Temperaturanstiege in der Probe, ist vor allem der Temperaturbereich zwischen 450–800 °C, in dem die maximale Reaktionsrate liegt, wichtig. Aus Abbildung 4.20 (e)–(f) ist das vorausgesagte Reaktionsverhalten ($L = 1,5$ mm) für ein Temperaturprogramm mit verschiedenen konstanten Heizraten zu erkennen. Der kritische Temperaturbereich zwischen 450–800 °C wird mit einer geringen linearen Heizrate von 0,5 °C durchfahren. Die simulierte TG-Kurve zeigt eine gleichmäßige Massenzunahme und in der entsprechenden Temperaturdifferenzkurve sind nur geringe Temperaturanstiege zu sehen.

Einfluss der Probengröße Abbildung 4.21 zeigt die simulierte Massenänderungskurven mit einer konstanten Heizrate von 2 °C/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C für verschieden große Probenkörper. Für die halbe Plattendicke L wurden Werte von 1,5 mm, 3 mm und 6 mm gewählt. Mit steigender Probengröße verlangsamt sich die Massenzunahme deutlich. Diese langsamere Massenzunahme ist auf die verlängerten Diffusionspfade zurückzuführen. Die Gesamtreaktion wird bei größeren Proben durch die Porendiffusion des gasförmigen Reaktanden bestimmt. Die am Anfang der Reaktion im Porenraum vorhandene Gasmenge reicht bei Atmosphärendruck nicht für einen vollständigen Umsatz aus und für ein Fortschreiten der Reaktion muss das Gas aus der Umgebung in den porösen Körper eindringen, um für die weitere Reaktion verfügbar zu sein. Bei 1000 °C ist die kleine Probe vollständig durchoxidiert, wohingegen die größere nur teilweise umgesetzt ist. Die geringere Reaktionsrate bei den größeren Proben führt auch zu geringeren Temperaturanstiegen in den Probenkörpern.

Der Einfluss der Probengröße und der damit verbundenen längeren Diffusionswege kann anhand von Konzentrationsprofilen bei verschiedenen Reaktionszeiten verdeutlicht werden. In Abbildung 4.22 sind die Konzentrationsprofile des Feststoffes für die Proben mit $L = 1,5$ mm, $L = 3$ mm und $L = 6$ mm gegenübergestellt. Die kleinere Probe

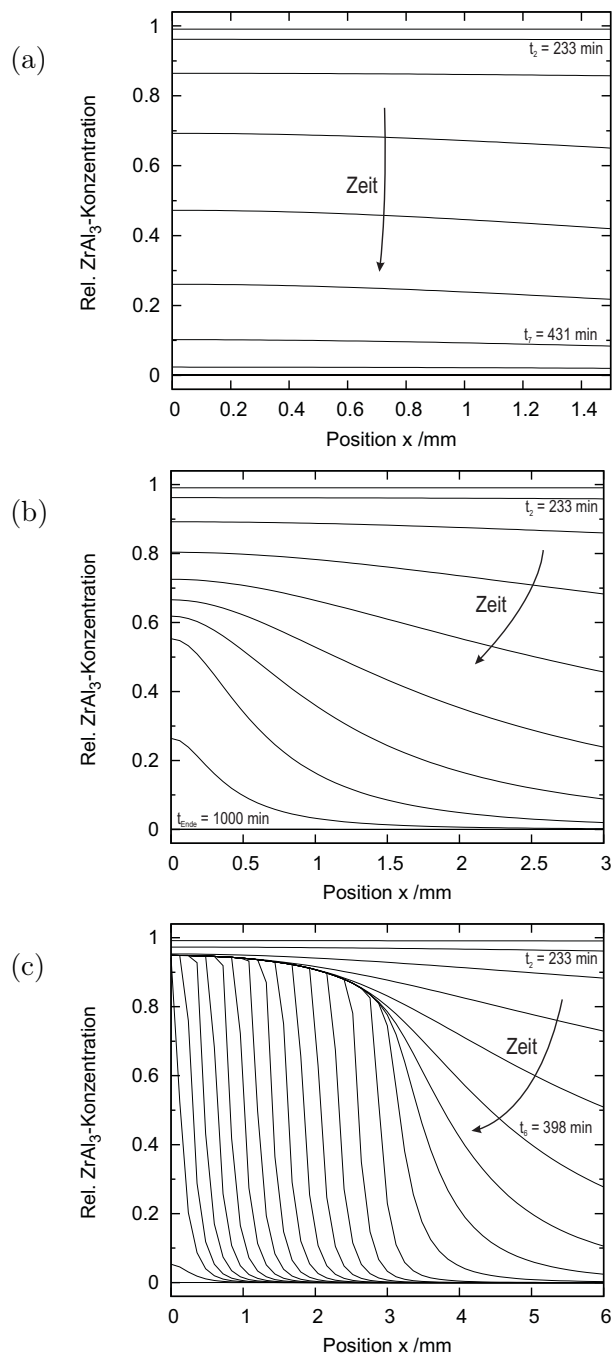


Abbildung 4.22: Verlauf der Umsatzprofile für die (a) 1,5 mm, (b) 3 mm und (c) 6 mm Proben bei einer konstanten Heizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 1000°C und anschließender isothermer Haltezeit; die Zeitschritte zwischen den einzelnen Umsatzkurven betragen jeweils 33 min.

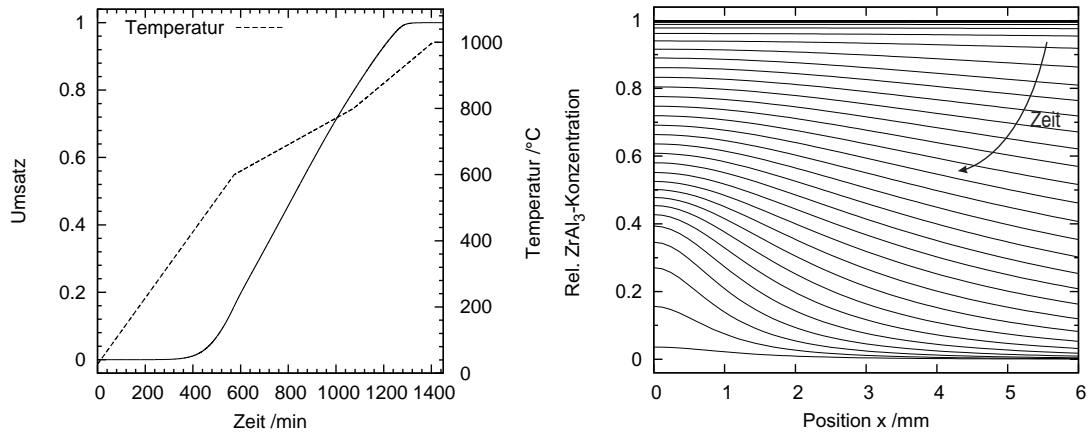


Abbildung 4.23: Simulierte TG-Kurve ($1^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 600^\circ\text{C}$, $0,4^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 800^\circ\text{C}$, $0,6^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$) und Umsatzprofile für eine Probe mit $L = 6\text{ mm}$ (die Zeitschritte zwischen den einzelnen Umsatzkurven betragen jeweils 33 min).

wird fast gleichmäßig oxidiert und es treten nur geringe Konzentrationsgradienten auf. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in diesem Fall die Oxidation der einzelnen ZrAl_3 -Partikel, d. h. der Stofftransport des Reaktionsgases durch das Porensystem ist schnell im Vergleich zu der Oxidationsreaktion (kurze Diffusionswege) und Sauerstoff ist während der Reaktion überall gleichmäßig im Probenkörper vorhanden. Im Gegensatz dazu zeigt die große Probe steile Konzentrationsgradienten im Umsatzprofil des ZrAl_3 , was einen diffusionskontrollierten Prozess anzeigt. Am Anfang der Reaktion findet eine gleichmäßige Reaktion im Probenkörper statt. Nach einiger Zeit entwickeln sich aber Konzentrationsgradienten, da bei höheren Temperaturen der gesamte Sauerstoff in der Probe verbraucht ist. Sauerstoff muss aus der Umgebung in die Probe eindiffundieren und wird an der Reaktionsfront sofort verbraucht. Die Temperatur ist jetzt hoch genug, dass eine merkliche Reaktion stattfindet und das Fortlaufen der Reaktionsfront wird durch die Diffusion des Sauerstoffes durch das Porensystem bestimmt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Oxidation der ZrAl_3 -Grünkörper zwei kinetische Regime auftreten können: (a) reaktionskontrolliert und (b) diffusionskontrolliert. Je nach Probengröße kann ein Übergang von einem in das andere Regime stattfinden. Bei der Oxidation größerer Grünkörper ist also zu berücksichtigen, dass aufgrund der langsameren Gesamtreaktion für eine gleichmäßige Reaktion längere Reaktionszeiten bei niedrigeren Temperaturen oder niedrige Heizraten notwendig sind. Ansonsten können sich steile Konzentrationsgradienten entwickeln, die zu großen mechanischen Spannungen und schließlich zu einer Rissbildung und Zerstörung des Grünkörpers führen können. Ein weiteres Problem ist, dass bei höheren Temperaturen die durchoxidierten Randbereiche bereits anfangen können zu sintern, bevor der Grünkörper vollständig oxidiert ist. In Abbildung 4.23 sind simulierte TG-Kurven und Umsatzprofile für eine Probengröße $L = 6\text{ mm}$ dargestellt, bei der niedrige lineare Heizraten zwischen $0,4\text{--}1^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von 1000°C verwendet wurden. Aus diesen Abbildungen wird ersichtlich, dass mit dieser Temperaturführung Konzentrationsgradienten im Probenkörper nahezu vermieden werden und die Probe gleichmäßig oxidiert wird.

Vergleich mit Experimenten

Um die Modellvorhersagen zu überprüfen, wurden TG/DSC-Messungen an zylindrischen ZrAl_3 -Grünkörpern durchgeführt. Die TG-Kurven können dann mit den simulierten Massenzunahmen verglichen werden. Zusätzlich wurde noch der Temperaturverlauf auf der Oberfläche von ZrAl_3 -Grünkörpern während des Reaktionsinterns in einem Kammerofen gemessen. Abbildung 4.24 zeigt exemplarisch die Zeit-Temperatur Kurve eines ZrAl_3 -Grünkörpers, der in einem Kammerofen mit einer konstanten Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von 600°C aufgeheizt wurde. Diese relativ hohe Heizrate wurde gewählt, um die Effekte der großen Exothermizität der Oxidationsreaktion und des Einflusses der Verfügbarkeit des oxidierenden Reaktionsgases zu verdeutlichen. Bei einer

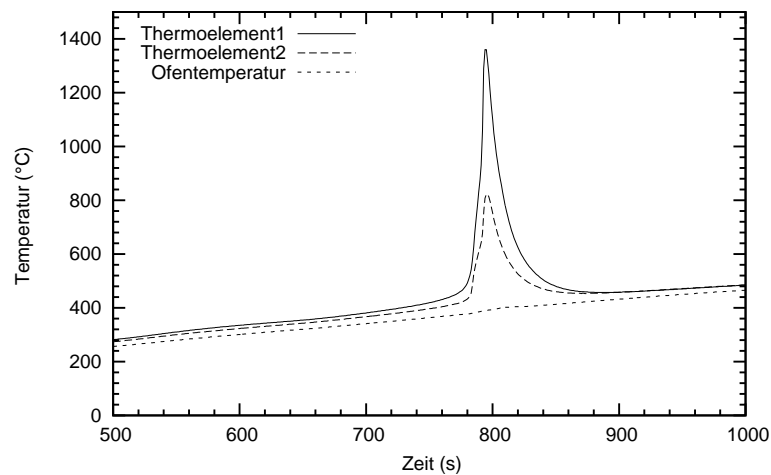


Abbildung 4.24: Temperaturmessungen an einem ZrAl_3 -Grünkörper in einem Kammerofen ($\varnothing = 5,9$ mm, ~ 5 mm lang, $\rho_{\text{grün}} \approx 65\%$ TD; Heizrate $20^\circ\text{C}/\text{min}$; Thermoelement1: Probenoberfläche, Thermoelement2: nahe der Probe).

Temperatur von 470°C steigt die Temperatur abrupt auf ca. 1350°C an und fällt dann wieder auf die vorgegebene Ofentemperatur ab. Dieser steile Temperaturanstieg ist auf die Oberflächen-begrenzte Reaktion zwischen dem gasförmigen Sauerstoff der Umgebungsluft und ZrAl_3 zurückzuführen. In der lichtmikroskopischen Aufnahme eines Querschnitts dieser teiloxydierten Probe (s. Abbildung 4.25) lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: (a) die weiße, dünne Randschicht und (b) der teilweise oxidierte, poröse Kern. Die vollständig umgesetzte Randschicht hat eine Dicke von ca. $50\ \mu\text{m}$. Diese Oxidschicht hat eine relativ dichte Struktur und erschwert daher die weitere Diffusion von Sauerstoff in das Innere der Probe. Die Reaktionsschicht verläuft nahezu parallel der Oberfläche, was den Schluss zulässt, dass die Reaktion durch die Permeation von Sauerstoff durch die poröse Feststoffmatrix begrenzt wird. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Verbrennungssynthese von ZrO_2 aus metallischem Zr-Pulver beobachtet [121].

In den Abbildungen 4.26 (a)–(d) wird das vorhergesagte Reaktionsverhalten mit experimentellen TG-Kurven zylindrischer ZrAl_3 -Grünkörper mit Durchmessern von $5,9$ mm und Höhen von ca. $3,5$ mm verglichen. Die Masse der Grünkörper beträgt ca. 250 mg. Die TG/DSC-Messungen erfolgten mit verschiedenen linearen Heizraten sowie mit isothermen Haltezeiten unter synthetischer Luft mit einem Durchfluß von $50\ \text{ml}\ \text{min}^{-1}$. Für



Abbildung 4.25: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnittes eines teiloxydierten ZrAl_3 -Grünkörpers ($\varnothing = 5,9 \text{ mm}$, $\sim 5 \text{ mm}$ lang, $\rho_{\text{grün}} \approx 65 \% \text{ TD}$; Heizrate $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem Kammerofen).

die berechneten Kurven wurden folgende Parameterwerte verwendet: $L = 1,75 \text{ mm}$, $k_g = 0,006 \text{ m/s}$, $h = 15 \text{ W/m}^2\text{K}$ und $\epsilon = 0,5$.

Bei der Variation der linearen Heizrate zwischen $1\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zeigt es sich, dass es bei einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zu einer heftigen Oxidation des ZrAl_3 -Grünkörpers kommt. Bei dieser Heizrate lässt sich die Reaktion nicht mehr kontrollieren und der Grünkörper wird zerstört. Bei den niedrigeren Heizraten findet dagegen eine kontrollierte Reaktion statt. Die Grünkörper sind am Ende der TG-Messung vollständig durchoxidiert und zeigen keine makroskopischen Risse. Die vorausgesagten Reaktionsumsätze sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei die berechneten Umsätze tendenziell etwas höher als die experimentellen sind. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die berechneten Proben Temperaturen höher als die tatsächlichen Temperaturen im Grünkörper sind. Die Ursachen dieser Abweichung liegen in der Beschreibung des Wärme- und Stoffaustauschs. Vereinfachend wurden für die Parameter h und k_g konstante Werte angenommen. Um den Wärme- und Stofftransport genauer zu beschreiben, sollten diese Parameter durch dimensionslose Kennzahlen (*Nusselt*, *Grashof*, *Prandtl* und *Schmidt* Zahlen), die die Eigenschaften des umgebenden Fluids und die Probengeometrie beschreiben, ausgedrückt werden.

4.3 Reaktionsgesinterte Oxidkeramiken

In den nächsten Abschnitten wird die Werkstoffentwicklung von reaktionsgesinterten Keramiken im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ durch die Verwendung der intermetallischen Verbindungen ZrAl_3 , ZrSi_2 und Zr_2Si behandelt. Je nach Kombination dieser Edukte können verschiedene Oxidkeramiken hergestellt werden, die im Folgenden besprochen werden:

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Keramiken
- Mullit- ZrO_2 Keramiken
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$ Keramiken

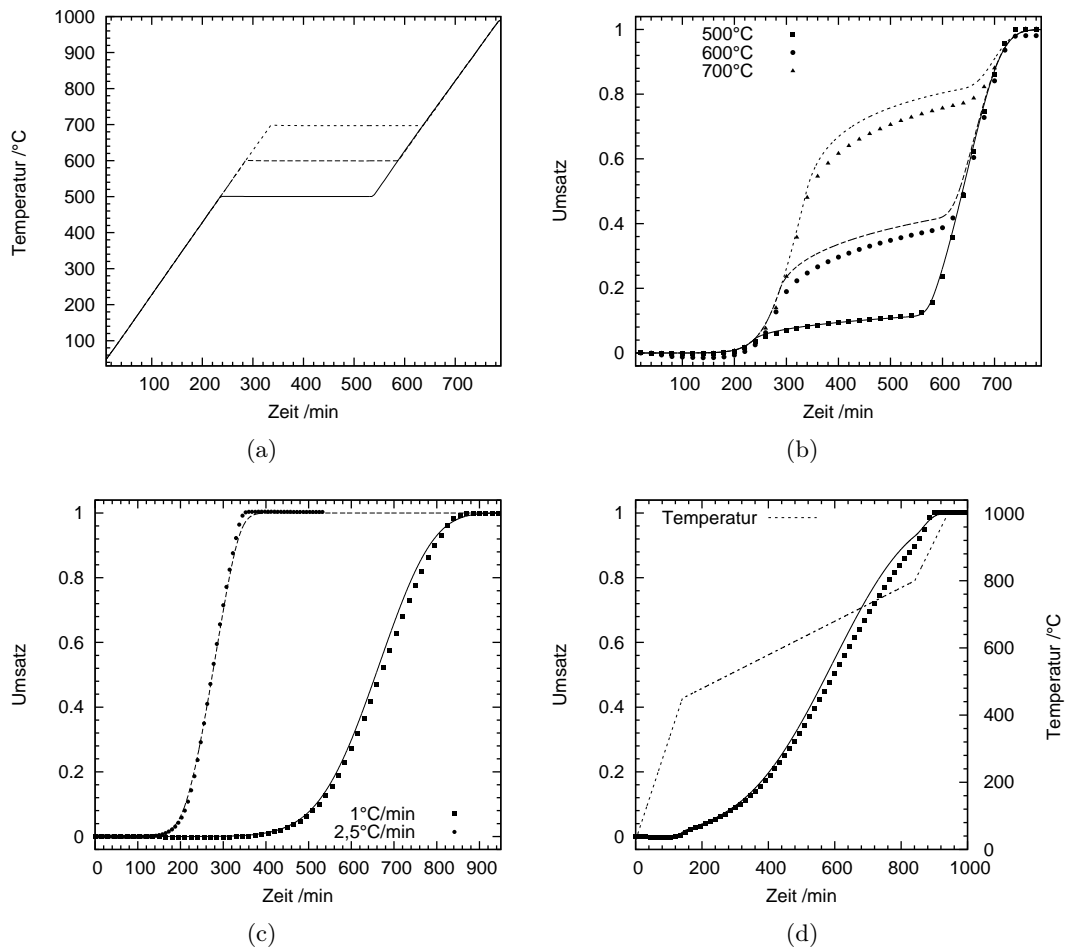


Abbildung 4.26: Vergleich der experimentellen und simulierten TG-Kurven für zylindrische Grünkörper ($\varnothing = 5,9$ mm und $h \approx 3,5$ mm). (a)–(b) Temperaturprofile und die entsprechenden Umsatzkurven (isotherme Haltezeit: 5 h und Heizrate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$), (c) lineare Heizraten $\beta = 1$ und $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ und (d) TG-Kurven für folgendes Temperaturprofil: $3^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 450^\circ\text{C}$, $0,5^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 800^\circ\text{C}$, $2^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ (Linien: berechnet, Symbole: experimentell).

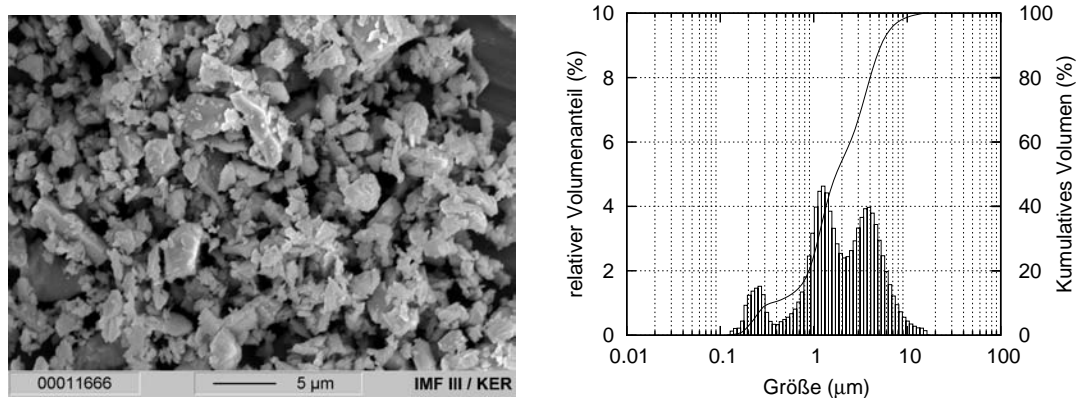


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung des 48 h gemahlten Zr_2Si -Pulvers.

4.3.1 Charakterisierung der Edukte

Die Untersuchungen beschränken sich auf das verwendete Zr_2Si . Die Charakterisierung des $ZrAl_3$ ist in Kapitel 4.2.2 zu finden und für das $ZrSi_2$ wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Hennige [17] verwiesen. Die verwendeten Oxide (ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 und MgO) sowie die Si-Harze und das PVB sind Standardedukte, die bereits charakterisiert sind. Auf eine zusätzliche Charakterisierung dieser Edukte im Rahmen dieser Arbeit wurde daher verzichtet.

Das als Labormuster zur Verfügung stehende Zr_2Si liegt im Ausgangszustand als Pulver mit Kornfraktionen $< 250 \mu m$ und $> 250 \mu m$ vor. Für die folgenden Untersuchungen und für die Herstellung der Keramiken wurde die Fraktion $< 250 \mu m$ verwendet. Die Bestimmung der maximalen Massenänderung erfolgte in einem Kammerofen. Hierfür wurde das Pulver bei $1600^\circ C$ 4 h lang geglüht. Die experimentell bestimmte Massenänderung beträgt ca. 45%. Nach dem Glühen besteht das Pulver aus Zirkon, monoklinem ZrO_2 und SiO_2 (Cristobalit). Im Ausgangszustand beträgt die spezifische Oberfläche $0,13 m^2/g$ mit einem d_{50} - und d_{90} -Wert von 20,0 und $76,4 \mu m$. Um die Partikelgröße zu verringern, wurde das Zr_2Si für 48 h in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Nach dem Mahlen hat das Pulver eine spezifische BET-Oberfläche von $2,35 m^2/g$, einen d_{50} -Wert von 1,7 und einen d_{90} -Wert von $6,6 \mu m$. Die maximale Massenänderung nach dem Glühen beträgt für das gemahlene Pulver nur noch ca. 42%, d. h. ein Teil des Zr-Silicids ist bereits während dem Mahlen oxidiert. In Abbildung 4.27 sind die Pulvermorphologie und die Partikelgrößenverteilung zu erkennen.

Neben der maximalen Massenzunahme ist auch die Zusammensetzung des Zr_2Si -Pulvers von Interesse. Abbildung 4.28 zeigt das Pulverdiffraktogramm des für 1 h in einer Planetenkugelmühle gemahlten Pulvers. In dem Diffraktogramm sind neben den Reflexen des tetragonalen Zr_2Si noch die Reflexe weiterer Zr-Silicide wie Zr_5Si_3 , Zr_3Si_2 , $ZrSi$ und Zr_5Si_4 zu erkennen. Bei dem vorliegenden Pulver handelt es sich also um keine reine Phase, sondern um ein Phasengemisch verschiedener Zr-Silicide.

Die Simultane Thermische Analyse des 48 h lang gemahlten Zr_2Si -Pulvers ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Unter synthetischer Luft beginnt die Massenzunahme des Zr_2Si -Pulvers langsam bei ca. $350^\circ C$ und ist bei $900^\circ C$ nahezu abgeschlossen. Der Temperaturbereich der maximalen Massenänderungsrate bei $400\text{--}700^\circ C$ ist durch das

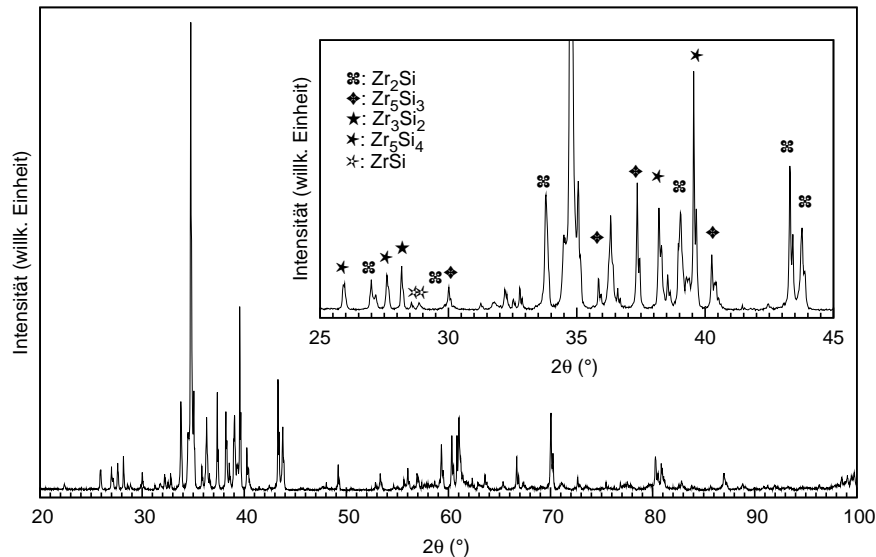


Abbildung 4.28: Röntgenpulverdiffraktogramm des 1 h gemahlene Zr_2Si -Pulvers. Exemplarisch sind einige Reflexpositionen der verschiedenen Zr-Silicide markiert.

Auftreten von zwei sich überlappenden DSC- und DTG-Peaks gekennzeichnet. Erst bei einer Temperatur von ca. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ist noch eine weitere geringe Massenzunahme zu beobachten.

4.3.2 Al_2O_3 - ZrO_2 Keramiken

Durch die Verwendung der intermetallischen Verbindung $ZrAl_3$ lassen sich reaktionsgebundene Oxidkeramiken im binären System Al_2O_3 - ZrO_2 , so genannte ZTA (*zirconia toughened alumina*) Keramiken, herstellen. Wie in Abschnitt 4.1 verdeutlicht wurde, wird in diesem System ein hoher Massenanteil des Zr-Aluminids (im Bereich von 90 Gew.-%) und eine hohe Gründichte (im Bereich von 75 %) benötigt, um den Sinterschwund vollständig kompensieren zu können. Zudem ist die Verwendung eines Si-haltigen *low loss* Binders nur begrenzt möglich, da das nach der Pyrolyse des Binders zurückbleibende SiO_2 mit dem neu gebildeten Al_2O_3 zu Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) reagiert.

Um das nach der Oxidation des Zr-Aluminids entstandene ZrO_2 in der tetragonalen Modifikation zu stabilisieren, werden zum einen Y_2O_3 (Granulate: G02403G A, B und zum anderen CeO_2 (Granulate: G01303G, G02203G) als oxidische Stabilisatoren verwendet, so dass sich in diesem System zwei Materialvarianten ergeben:

- Y-TZP⁶/ Al_2O_3
- Ce-TZP/ Al_2O_3

Der Massenanteil an Y_2O_3 in den Ausgangszusammensetzungen wird so festgelegt, dass das Verhältnis von Y_2O_3 zu neu gebildetem ZrO_2 3 mol-% beträgt. Für CeO_2 -stabilisierte Keramiken wird ein CeO_2 -Gehalt größer als 12 mol-% bezogen auf das während der Oxidation des Zr-Aluminids entstandene ZrO_2 gewählt. Die Ausgangszusammensetzung

⁶TZP: *Tetragonal zirconia polycrystals*

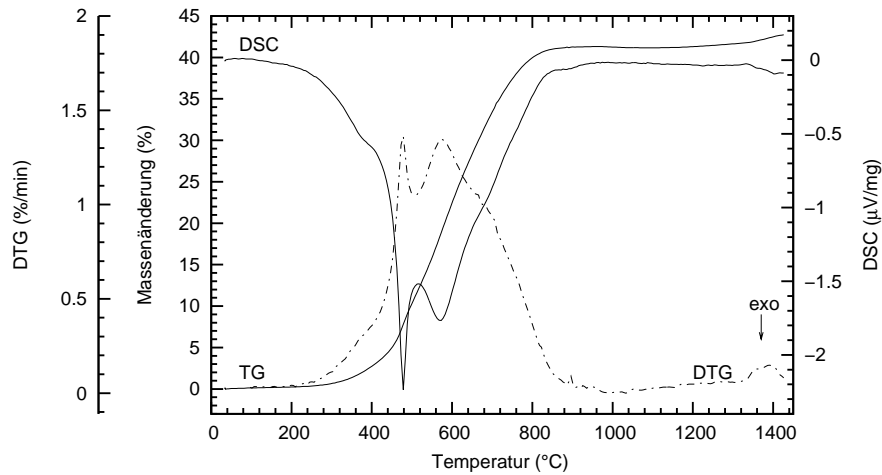


Abbildung 4.29: TG/DSC-Messung des Zr_2Si (48 h gemahlen) an Luft mit einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Probenmasse ca. 30 mg.

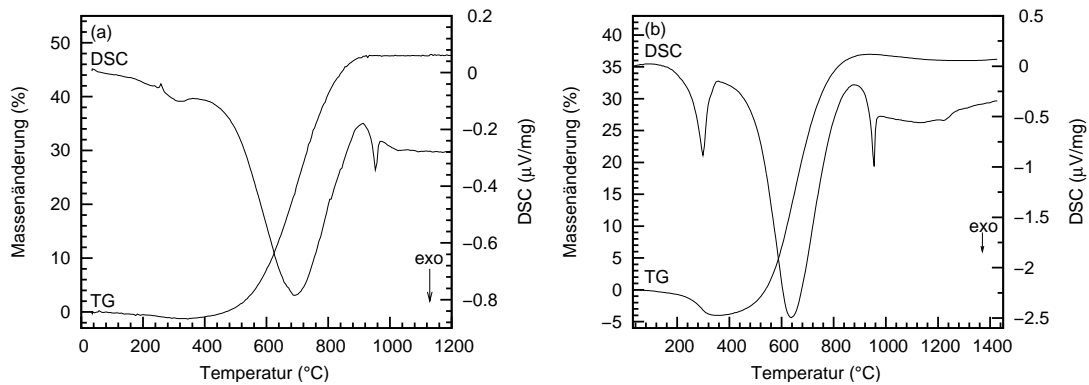


Abbildung 4.30: TG/DSC-Messungen der Granulate G02403G A (a) und G02203G (b) an Luft mit einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

der hergestellten ZTA Keramiken sind in Abschnitt 3.1.3 in Tabelle 3.2 zu finden. Bei der Herstellung der Granulate wurde auf eine Sprühgranulation verzichtet, da nur geringe Mengen Granulat von 50 g hergestellt wurden. Diese Pulveransätze wurden hergestellt, um festzustellen, ob Ausgangszusammensetzungen mit hohen Gehalten an Zr-Aluminid reaktionsgesintert werden können. Die Menge an ZrO_2 -Mahlabrieb der Mahlkugeln wurde gravimetrisch bestimmt und beträgt bei allen hergestellten Keramiken ca. 0,2%.

Untersuchung des Reaktionsintervfahrens

Thermische Analyse Die thermische Analyse liefert wichtige Informationen über die einzelnen Vorgänge während des Reaktionsinterns. In Abbildung 4.30 sind die TG/DSC-Kurven der Granulate G02403G A und G02203G dargestellt. Bei einer Temperatur von ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ ist bei dem Granulat G02203G ein exothermes DSC-Signal zu erkennen, das mit einer Massenabnahme von ca. 3% verbunden und auf die Zersetzung des PVB zurückzuführen ist. Ab einer Temperatur von ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die Oxidation des Zr-

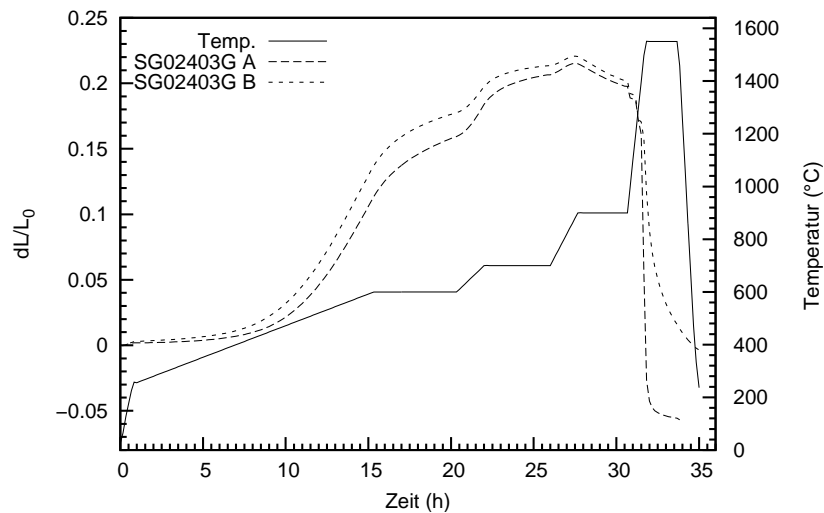


Abbildung 4.31: Dilatometermessungen von G02403G A und G02403G B.

Aluminids, und bei 900 °C ist die maximale Massenzunahme von ca. 48 oder 36 % erreicht, was der theoretisch zu erwartenden Massenzunahme dieser Granulate entspricht.

In Abbildung 4.31 sind Dilatometerkurven der beiden Granulate G02403G A und B gegenübergestellt. Granulat A enthält im Gegensatz zu Granulat B 1 Gew.-% Si-Polymer. Bei beiden Formkörpern ist ab einer Temperatur von ca. 500 °C eine Längenzunahme zu beobachten, die bei 900 °C abgeschlossen ist, was mit den Ergebnissen der TG/DSC-Messungen übereinstimmt. Bei der Haltezeit bei 900 °C setzt der Sinterprozess ein und die beiden Formkörper beginnen zu schrumpfen. Der Sintervorgang ist bei der SiO₂-haltigen Keramik nach der isothermen Haltezeit bei 1550 °C abgeschlossen und es resultiert ein linearer Sinterschwund von ca. 5 % (bei einer Gründichte von ca. 70 % TD). Die SiO₂-freie Keramik zeigt im Vergleich dazu ein langsames Sinterverhalten. Nach der Haltezeit von 1 h bei 1550 °C ist der Sinterprozess noch nicht abgeschlossen und die Keramik ist nicht vollständig verdichtet. Diese Dilatometermessungen zeigen, dass das nach der Pyrolyse des Si-Polymers zurückbleibende SiO₂ einen positiven Einfluss auf das Sinterverhalten hat und dadurch die Sintertertemperatur im Vergleich zu der SiO₂-freien Keramik herabgesetzt werden kann.

Phasenbestand und Mikrostruktur Abbildung 4.32 veranschaulicht anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen am Beispiel von G02403G A die Phasenentwicklung während des Reaktionsbindepzesses. Das Diffraktogramm des Grünkörpers zeigt wie erwartet die Reflexe der eingesetzten Edukte. Bei einer Temperatur von 1000 °C ist das Zr-Aluminid vollständig oxidiert. Neben den Reflexen einer tetragonalen ZrO₂-Phase sind auch noch die Reflexe des kubischen Y₂O₃ zu erkennen. Bei dieser Temperatur hat also noch keine Reaktion zwischen Y₂O₃ und ZrO₂ stattgefunden. Außerdem liegt bereits etwas α -Al₂O₃ vor. Das Diffraktogramm der bei 1575 °C gesinterten Keramik zeigt schließlich nur noch die Reflexe des α -Al₂O₃, des tetragonalen und kubischen ZrO₂. Die Gewichtsanteile aus der quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveld Methode sind: 35 % t-ZrO₂, 13 % c-ZrO₂ und 52 % α -Al₂O₃. Der Phasenbestand der Keramik G02403G B ist nahezu identisch.

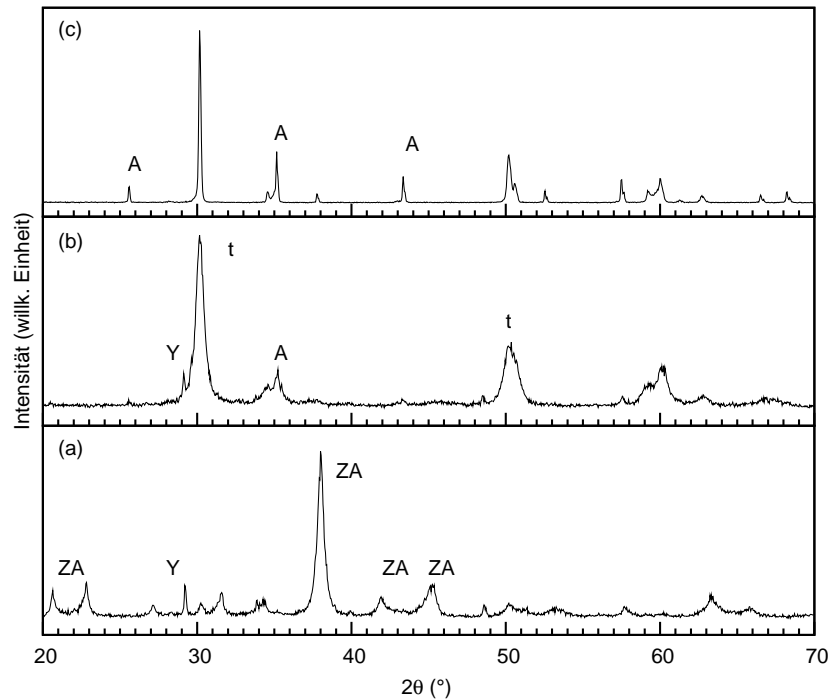
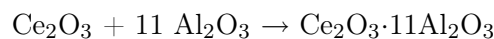
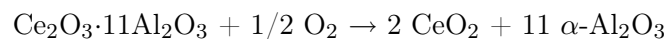


Abbildung 4.32: XRD-Pulverdiffraktogramme von G02403G A. (a) Grünkörper, (b) oxidiert bei 1000 °C und (c) gesintert bei 1575 °C (ZA: ZrAl₃, t: t-ZrO₂, Y: Y₂O₃ und A: α-Al₂O₃).

Bei den beiden CeO₂-haltigen Keramiken zeigt es sich, dass während des Reaktions-
sinterns ein Cer-haltiges Hexaaluminat (Ce₂O₃·11Al₂O₃) gebildet wird [45]. Während
des Reaktionssinterns herrscht eine reduzierende Umgebung. Ein Teil des CeO₂ wird zu
Ce₂O₃ umgewandelt, das mit dem neu gebildeten Al₂O₃ weiter zu dem Hexaaluminat
reagiert:



Das entstandene Cer-Hexaaluminat ist in einer oxidierenden Atmosphäre (Luft) allerdings
nicht stabil und kann sich bei längeren Sinterzeiten wieder zersetzen [122]:



Die XRD-Ergebnisse der gesinterten Keramiken sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.
Abbildung 4.33 zeigt ein Ausschnitt eines Rietveld-Plots für die bei 1600 °C gesinterte
Keramik G01303G aus dem hervorgeht, dass die Keramik aus t-ZrO₂, α-Al₂O₃, m-ZrO₂
und Ce₂O₃·11Al₂O₃ (42,3, 42,4, 3,9 und 11,4 Gew.-%) besteht.

Die REM-Gefügebilder der hergestellten ZTA Keramiken sind in Abbildung 4.34
zu sehen. Die Y₂O₃-haltige Keramik G02403G A weist ein vollständig dichtgesintertes
Gefüge mit Korngrößen im Bereich von 1–3 μm auf. Die in der Abbildung hell erschei-
nenden Kristallite sind die ZrO₂-Phasen, während die dunkelgrauen Phasen α-Al₂O₃
sind. Im Vergleich dazu weist die CeO₂-haltige, bei 1550 °C gesinterte Keramik G02203G,
noch größere Poren im Gefüge auf. Außerdem sind die Kristallite des Hexaaluminats
Ce₂O₃·11Al₂O₃ zu erkennen, die eine stengelige Morphologie aufweisen.

Tabelle 4.5: Phasenbestand der CeO₂-haltigen und Y₂O₃-haltigen ZTA Keramiken.

	Sinterbedingungen		Kristalline Phasen
	Temperatur (°C)	Zeit (h)	
G01303G	1600	2	t-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃ , m-ZrO ₂ , Ce ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃
G02203G	1550	2	m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃ , Ce ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃
G02403G A/B	1575	2	t-ZrO ₂ , c-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃

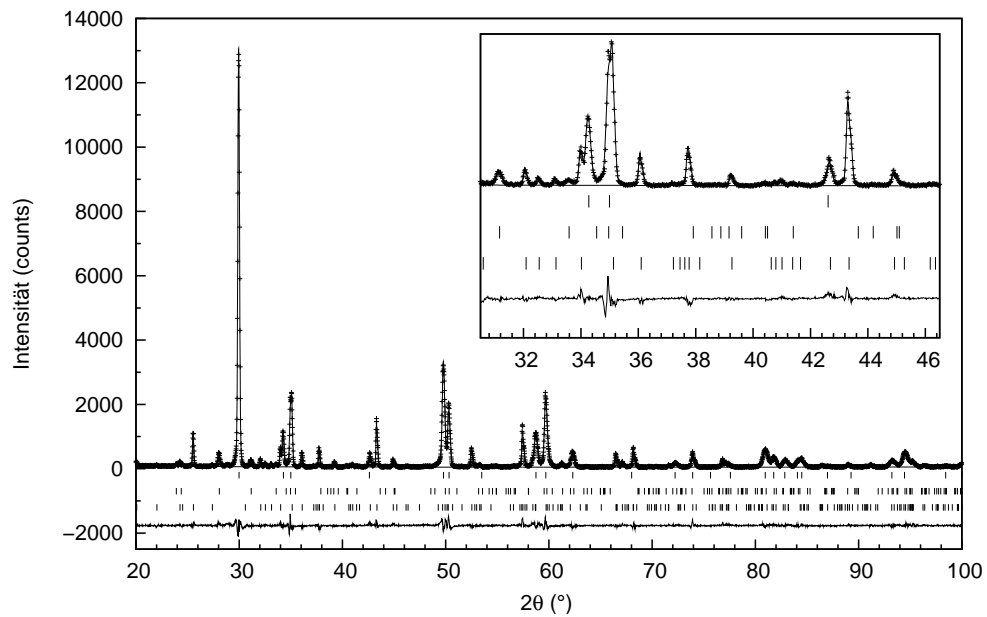


Abbildung 4.33: Rietveld-Plot der Keramik G01303G gesintert bei 1600 °C. Die durchgezogene Linie ist das berechnete Profil und die Symbole sind die experimentellen Daten. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, m-ZrO₂, α-Al₂O₃ und CeAl₁₁O₁₈ (von oben nach unten). Die unterste Linie ist die Differenz zwischen den berechneten und experimentellen Daten.

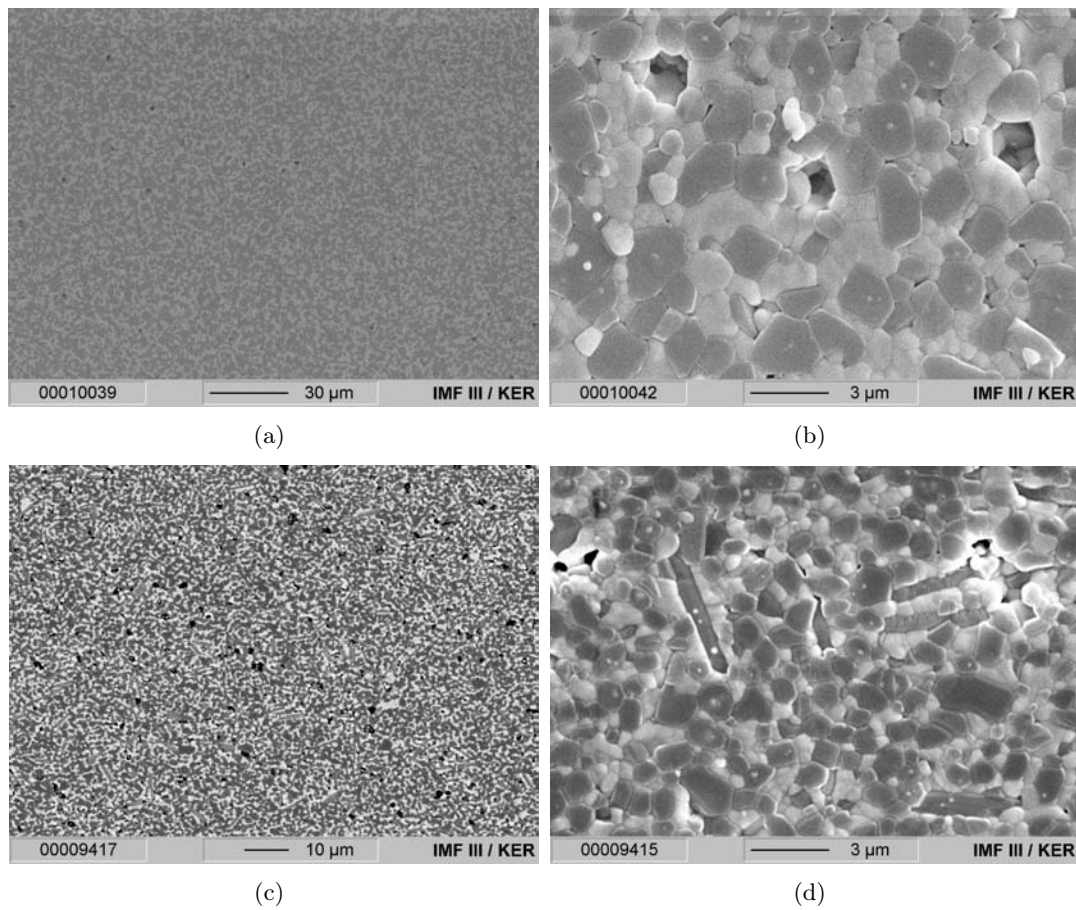


Abbildung 4.34: REM-Gefügebilder der ZTA Keramiken. (a)–(b) G02403G A, (c)–(d) G02203G.

Mechanische Eigenschaften und Sinterschwund Die Keramik G02403G A zeigt ein dichtes Gefüge ohne größere Defekte, was in einer hohen biaxialen Weibull-Festigkeit von 779 MPa mit einem Weibull-Modul von 17 resultiert. Die Vickers Härte dieser Keramik beträgt 1360 HV 10. Im Gegensatz dazu zeigt die CeO₂-stabilisierte Keramik G02203G eine niedrigere biaxiale Festigkeit von 413 MPa mit einem Weibull-Modul von 6. Die geringere Festigkeit und der niedrigere Weibull-Modul sind vor allem auf die in dem Gefüge deutlich erkennbaren Poren zurückzuführen. Die Vickers Härte der Keramik beträgt 640 HV 5. Diese niedrigere Härte resultiert aus der Bildung des Cer-Hexaaluminates.

Bei allen hergestellten ZTA Keramiken kann der Sinterschwund nicht vollständig ausgeglichen werden. Die Granulate können aufgrund des niedrigen Gehalts an Binder von 1–3 Gew.-% nicht auf die für eine Schwindungsfreiheit erforderliche Gründichte verdichtet werden. Außerdem weisen die Grünkörper bei hohen uniaxialen Verdichtungsdrücken Pressfehler auf. Für das Granulat G02403G A muss zum Beispiel eine Gründichte von 77,5 % TD bei einer angenommenen Sinterdichte von 98 % TD eingestellt werden. Praktisch lässt sich das Granulat aber nur auf eine Gründichte von ungefähr 70 % TD verdichten. Die Volumenexpansion des Zr-Aluminids während der Oxidation führt demnach zu einem vermindertem linearen Sinterschwund in der Größenordnung von 5 %.

4.3.3 Mullit-ZrO₂ Keramiken

Durch eine gezielte Einstellung des Al/Si-Verhältnisses von 3:2 im Ausgangsgranulat können ZTM Keramiken (*zirconia toughened mullite*) hergestellt werden. Als *low loss* Binder kann ein Si-Harz und als reaktive Komponenten können das Zr-Aluminid ZrAl₃ und die Zr-Silicide ZrSi₂ und Zr₂Si verwendet werden, so dass Keramiken mit unterschiedlichen Mullit/ZrO₂-Anteilen realisierbar sind. In Tabelle 3.4 sind die Ausgangszusammensetzungen der hergestellten ZTM Keramiken mit dem jeweiligen nominellen Mullit/ZrO₂-Verhältnis zusammengestellt.

Einfluss der Zusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Der Einfluss des Mullit/ZrO₂-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften reaktionsgesintertter ZTM Keramiken wurde an vier Materialien untersucht, bei denen die Zusammensetzung der Ausgangsgranulate so gewählt wurde, dass der Mullitanteil in der gesinterten Keramik in einem Bereich von ca. 30–60 Gew.-% variiert, was einem Volumenanteil von ca. 45–75 % entspricht. Die Einstellung der Schwindungsfreiheit steht hier nicht im Vordergrund, so dass bei diesen Keramiken noch geringe Sinterschwindungen zu beobachten sind.

Das in dieser Arbeit verwendete Zr₂Si ist keine reine Phase, sondern ein Gemisch verschiedener Zr-Silicide (vgl. Abbildung 4.28). Demnach beträgt der Si-Gehalt des verwendeten Pulvers nicht genau 33 At.-%. Für Ausgangsgranulate, bei denen Zr₂Si als reaktive Komponente eingesetzt wird, wurde daher ein Al/Si-Verhältnis etwas größer als 1,5 gewählt, um zu verhindern, dass sich Zirkon als zusätzliche Phase bildet.

Die nach dem Reaktionssintern mit der Rietveld Methode ermittelten Phasenzusammensetzungen und jeweiligen Sintertemperaturen sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Die gemessenen Diffraktogramme sind im Anhang zu finden. Jedes Diffraktogramm wurde als eine Mischung von t-, c-, und m-ZrO₂ sowie Mullit, Korund oder Zirkon verfeinert, wobei an dieser Stelle zu bemerken ist, dass die Differenzierung zwischen tetragonalen

Tabelle 4.6: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveld Methode.

	T_S (°C), t (h)	Phasenanteile Gew.-%						M/Z
		t-ZrO ₂	c-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Al ₂ O ₃	ZrSiO ₄	
SG03702G	1550, 4	8,9	–	24,2	63,8	–	2,9	61/39
SG02603G	1550, 4	28,7	14,1	8,6	46,5	2,0	–	45/53
SG01603G	1550, 3	32,6	16,3	8,7	42,4	–	–	38/62
SG02802G	1500, 3	38,4	25,4	3,7	32,6	–	–	31/69

Tabelle 4.7: Dichte, Weibull-Parameter, Härte, Risszähigkeit und dynamischer E-Modul einiger ZTM Keramiken.

Keramik	Dichte (g/cm ³ , %TD)	Festigkeit (MPa)	Weibull- Modul (-)	Härte (HV10)	Risszähigkeit (MPa√m)	E-Modul (GPa)
SG03702G	3,68 (98)	293	8	1032±61	–	184
SG02603G	4,15 (99)	293	4	1155±68	5,8±0,9	203
SG01603G	4,39 (98)	448	10	1175±43	4,1±0,4	200
SG02802G	4,55 (98)	476	18	1188±17	4,4±0,4	189

und kubischen ZrO₂ aufgrund der starken Reflexüberlappung schwierig ist [123, 124]. Bei der Keramik SG03702G ist neben den verschiedenen Modifikationen des ZrO₂ und Mullit zusätzlich noch ca. 3 Gew.-% Zirkon nachweisbar und die gesinterte Keramik SG02603G enthält noch ca. 2 Gew.-% α -Al₂O₃. Die Keramiken SG01603G und SG02802G bestehen dagegen aus (c+t+m)-ZrO₂ und Mullit. Bei allen ZTM Keramiken hat sich ZrO₂ während der Abkühlung teilweise wieder in die monokline Modifikation umgewandelt. Der höhere Anteil an monoklinem ZrO₂ in SG03702G ist auf den geringeren Y₂O₃-Gehalt im Ausgangsgranulat zurückzuführen.

Abbildung 4.35 zeigt die Mikrostrukturen dieser Mullit-ZrO₂ Keramiken. Die hellen Phasen in diesen Abbildungen entsprechen den ZrO₂-Phasen und die grauen den Mullit-Kristalliten. Aus diesen Gefügeaufnahmen ist zu erkennen, dass die Mullit-Körner zum Teil eine längliche Morphologie aufweisen und dass in allen reaktionsgesinterten ZTM Keramiken noch größere Poren auftreten. Aus den REM Aufnahmen lassen sich die Korngrößen der einzelnen Phasen abschätzen. Die Korngrößen des ZrO₂ betragen ca. 1 μ m, wobei auch vereinzelt größere Körner zu finden sind. Diese größeren Körner sind wahrscheinlich monokliner Symmetrie. Tetragonales ZrO₂ wandelt sich während des Abkühlens spontan in die monokline Form um, wenn die Kristallite eine bestimmte kritische Größe erreichen, die abhängig von dem oxidischen Stabilisator und von der umgebenden Matrixphase ist. Diese Größe beträgt im Fall einer Mullitmatrix ca. 1 μ m [125]. Die Mullit Körner sind deutlich größer als die ZrO₂ Körner mit Größen von ca. 2–5 μ m in der Längsrichtung.

Die mechanischen Eigenschaften wie die Weibull-Parameter, Härte, Risszähigkeit und dynamischer E-Modul dieser Keramiken sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die theoretische Sinterdichte wurde auf der Grundlage der ermittelten Phasenanteile bestimmt. Die höchste Weibull-Festigkeit von 476 MPa weist die Keramik SG02802G mit dem geringsten Mullit-Anteil auf. Die Keramiken mit höheren Mullit-Gehalten zeigen niedrigere Festigkeiten von 448 oder 293 MPa mit relativ niedrigen Weibull-Modulen im Bereich von 4–10. Dieser Verlauf der Festigkeitswerte für Mullit-reiche ZTM Keramiken deckt sich

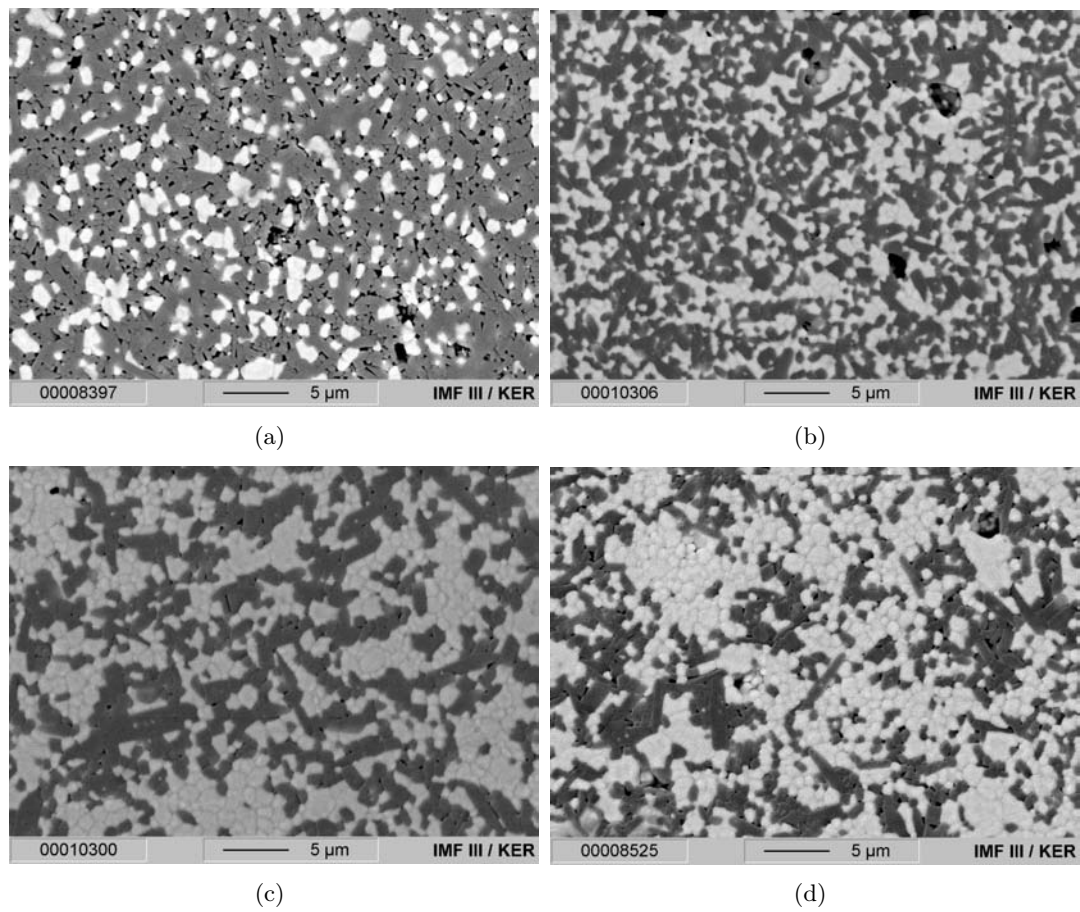


Abbildung 4.35: REM-Gefügebilder der ZTM Keramiken. (a) SG03702G, (b) SG02603G, (c) SG01603G und (d) SG02802G.

mit anderen Literaturangaben [126, 127]. Die niedrigen Weibull-Module und die damit verbundene große Streuung der Festigkeiten sind im Herstellungsprozess begründet. Wie aus den Gefügen in Abbildung 4.35 ersichtlich wird, sind in den reaktionsgesinterten Keramiken noch relativ große Gefügefehler (Poren) vorhanden. Diese Gefügefehler sind bereits in den Grünkörpern vorhanden (vgl. dazu Abbildung 4.55) und werden während des Reaktionssinterns nur zum Teil abgebaut. Durch eine Optimierung der Herstellungsbedingungen sollten daher prinzipiell noch höhere Festigkeiten als in Tabelle 4.7 mit einer geringeren Streuung erreichbar sein. So berichten z. B. Imose et al. [126] von der Herstellung von 50/50 Vol.-% Mullit-ZrO₂ Keramiken aus extrem feinen Mullit- und ZrO₂-Pulvern mit Festigkeiten von 780 MPa und Risszähigkeiten von 5,4 MPa√m.

Die Vickershärten der ZTM Keramiken liegen in einem Bereich von ca. 1180 HV10. Nur die Mullit-reichste Keramik SG03702G zeigt eine etwas geringere Härte von 1032 HV10. Die über die Dreipunktbiegung an gekerbten Proben ermittelte Risszähigkeit liegt in einem Bereich zwischen 4–5 MPa√m. Die K_{Ic}-Werte aus Tabelle 4.7 stellen die Mittelwerte aus 8–10 Einzelmessungen dar. Die Keramik SG02603G zeigt eine höhere Risszähigkeit von 5,8 MPa√m, wobei dieser Wert im Vergleich zu den anderen Werten etwas hoch erscheint. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden. Der dynamische E-Modul der reaktionsgebundenen ZTM Keramiken liegt zwischen 180–200 GPa.

Bei der Herstellung dichter, schwindungsfrei gesinteter ZTM Keramiken aus den intermetallischen Verbindungen ZrAl₃, ZrSi₂ und Zr₂Si als reaktive Komponenten sowie eines *low loss* Binders auf Si-Basis lassen sich nicht beliebig ZrO₂-reiche Keramiken realisieren. Die Ausgangszusammensetzung der Granulate wird zum einen dadurch festgelegt, dass eine ausreichend hohe Massenänderung für die Kompensation des Sinterschwundes und zum anderen ein bestimmter Anteil des Si-Polymers für ein günstiges Verdichtungsverhalten des Granulats notwendig sind. Ein Gewichtsanteil von ca. 6 % Si-Polymer, was je nach Ausgangszusammensetzung ca. 16–19 Vol.-% entspricht, hat sich hierbei als günstiger Wert erwiesen. Unter diesen Rahmenbedingungen ist die ZTM Keramik SG01603G mit einem ZrO₂/Mullit-Verhältnis von ca. 60/40 Gew.-% (dies entspricht dem Schnittpunkt der Konode Mullit-ZrO₂ mit der Verbindungslinie ZrAl₃-Zr₂Si im ternären Oxidsystem Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂, s. Abbildung 4.1) die ZrO₂-reichste, die mit oben genannten Edukten schwindungsfrei reaktionsgesintert werden kann. Diese Zusammensetzung ist die Grundlage der später hergestellten Keramiken SG011203G, SG03404G und SG04404G, bei denen ein anderes Si-Harz (Silres K) verwendet wurde, das bei gleicher keramischer Ausbeute, im Vergleich zu dem MK-Harz, etwas günstigere Verdichtungseigenschaften aufweist (vgl. Abbildung 4.37).

Formgebung und Sinterverhalten

Die Granulierung der mischgemahlten Pulver durch Sprühtrocknung ist in Bezug auf die Verarbeitbarkeit, insbesondere der Granulathomogenität, Rieselfähigkeit und Granulatfeinheit sowie dem Kompaktierungsverhalten, von großer Bedeutung. Abbildung 4.36 zeigt die REM-Aufnahmen eines sprühgetrockneten Granulates. Im REM-Bild ist die sphärische Form der Granulatkörner zu erkennen und das Schliffbild zeigt, dass die einzelnen Körner aus kleineren Partikeln der eingesetzten Edukte aufgebaut sind. Der anhand von Laserbeugung bestimmte mittlere Granulatkörperdurchmesser d_{50} beträgt 44 μm (vgl. Abbildung A.15).

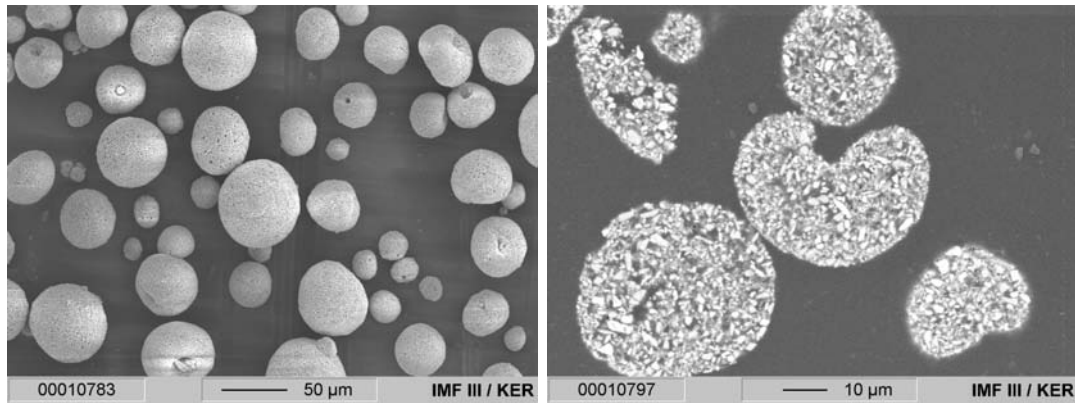


Abbildung 4.36: REM-Aufnahmen des sprühtrockneten Granulates SG011203G. Streupräparat (links) und Schliffbild (rechts).

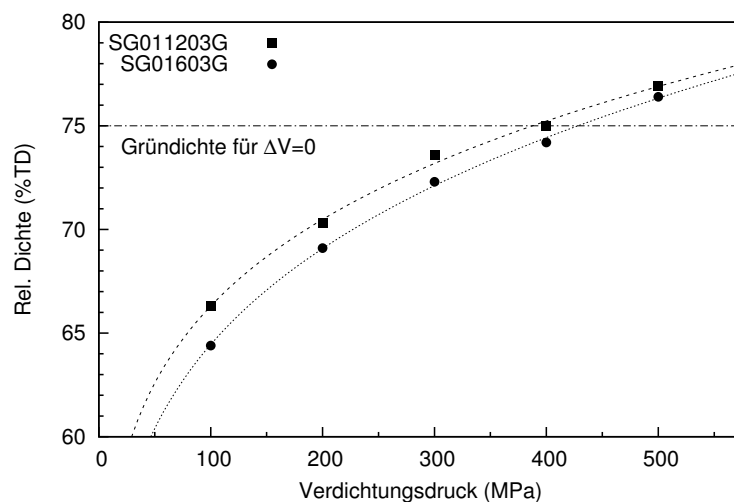


Abbildung 4.37: Vergleich des Verdichtungsverhaltens der Granulate SG01603G und SG011203G.

Um Schwindungsfreiheit zu erreichen, muss eine bestimmte Gründichte durch eine Variation des Verdichtungsdruckes eingestellt werden, die sich für jede Granulatzusammensetzung aus der Gesamtmassenänderung und der vorausgesetzten Sinterdichte ergibt (vgl. Gleichung (2.3)). Der Verdichtungsdruck darf dabei jedoch nicht zu hoch sein, um die typischen Pressfehler wie Abschieferungen und Ausbrüche im Formkörper zu vermeiden. Die Pressdruckkurven der Granulate SG01603G und SG011203G sind in Abbildung 4.37 zu sehen. Beide Granulate müssen für eine Volumenänderung $\Delta V = 0$ auf eine theoretische Gründichte von 75 % verdichtet werden. Wie aus den Pressdruckkurven ersichtlich, ist dies bei dem Granulat SG01603G bei einem Pressdruck von 430 MPa und bei Granulat SG011203G bei 390 MPa der Fall.

Für die Verbesserung des Sinterverhaltens, insbesondere für eine Senkung der Sintertemperatur, wurde die Verwendung von MgO als Sinteradditiv untersucht. Zusätzlich zu der Wirkung als Sinteradditiv kann MgO als Stabilisator für ZrO_2 dienen [31]. Der Einfluss des MgO wird aus den Dilatometerkurven der Keramiken SG03404G und SG04404G in Abbildung 4.38 deutlich. Das Granulat SG04404G enthält im Vergleich zu SG03404G

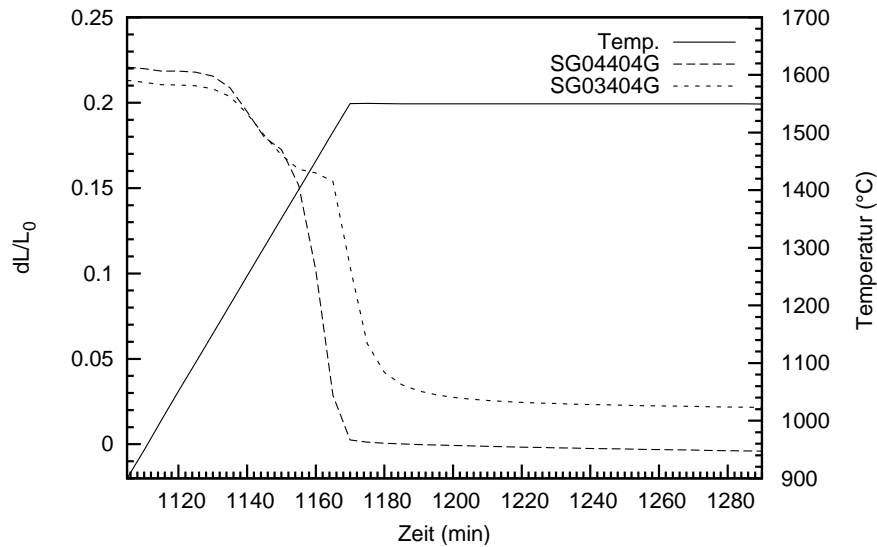


Abbildung 4.38: Ausschnitt von Dilatometerkurven der Keramiken SG03404G und SG04404G, die den Einfluss des MgO auf das Sinterverhalten zeigen.

1 Gew.-% MgO. Die Keramik SG04404G beginnt bei niedrigeren Temperaturen zu verdichten und ist bei Erreichen der maximalen Sintertemperatur von 1550 °C bereits nahezu vollständig verdichtet. Im Vergleich dazu ist bei der Keramik SG03404G der Sinterprozess bei 1550 °C noch nicht abgeschlossen. Durch die Zugabe von MgO als Sinteradditiv kann die Keramik SG04404G bei 1450 °C (Haltezeit 1h) dichtgesintert werden, d. h. die Sintertemperatur kann um ca. 100 °C herabgesetzt werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Sinterverhalten kann die Bildung einer flüssigen Phase, die MgO enthält, sein.

Untersuchung des Reaktionsinterverfahrens

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung des Reaktionsinterverfahrens am Beispiel der schwindungsfrei sinternden ZTM Keramik SG04404G besprochen.

Thermische Analyse des Reaktionsbindeprozesses Die Ergebnisse der Thermischen Analyse sind in Abbildung 4.39 zusammengefasst, aus der die einzelnen Schritte des Reaktionsinterprozesses ersichtlich werden. Der Grünkörper beginnt ab einer Temperatur von ca. 450 °C an zu expandieren. Bei 900 °C ist keine Massen- und Längenzunahme mehr zu beobachten und nach der isothermen Haltezeit bei dieser Temperatur setzt der Sinterprozess ein und der Formkörper beginnt zu schwinden. Das Sintern ist nach der isothermen Haltezeit von 1 h bei 1450 °C abgeschlossen und der reaktionsgesinterte Formkörper weist am Ende der thermischen Behandlung einen Sinterschwund von nahezu null auf. Aus der Dilatometerkurve ist außerdem erkennbar, dass ab einer Temperatur von ca. 1300 °C der Sinterprozess verzögert wird, was auf die Bildung von Mullit aus Al_2O_3 und SiO_2 , die mit einer Volumenzunahme von $\sim 4\%$ verbunden ist, zurückzuführen ist.

In den simultanen TG/DSC-Kurven in Abbildung 4.40 ist ab 250 °C ein geringer Massenverlust zu beobachten, der von der Pyrolyse des Si-Polymers herrührt. Ab einer Temperatur von 400 °C beginnt die Oxidation des Zr_2Si und des ZrAl_3 , die bei Temperatu-

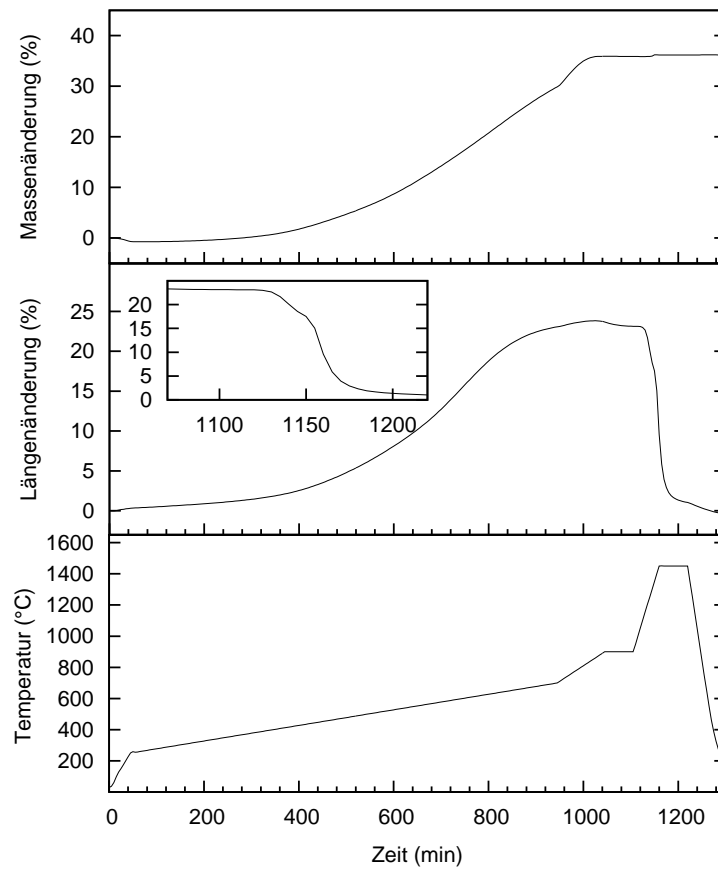


Abbildung 4.39: Thermische Analyse von SG04404G.

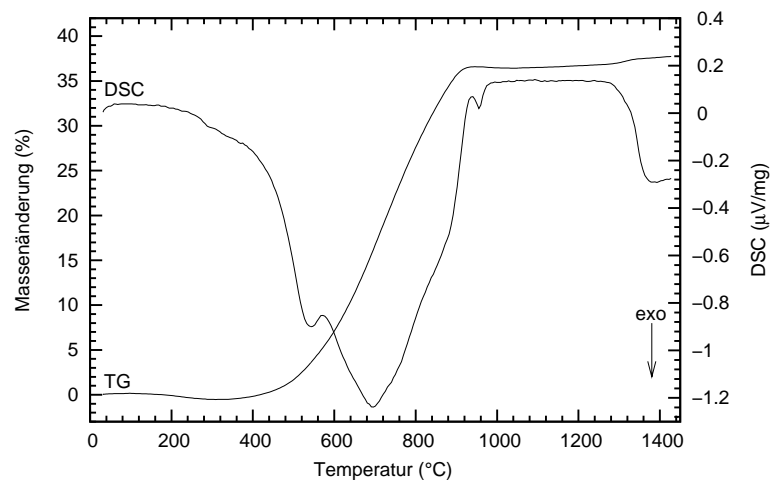


Abbildung 4.40: TG/DSC-Messung des Granulats SG04404G an Luft mit einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Probenmasse ca. 30 mg).

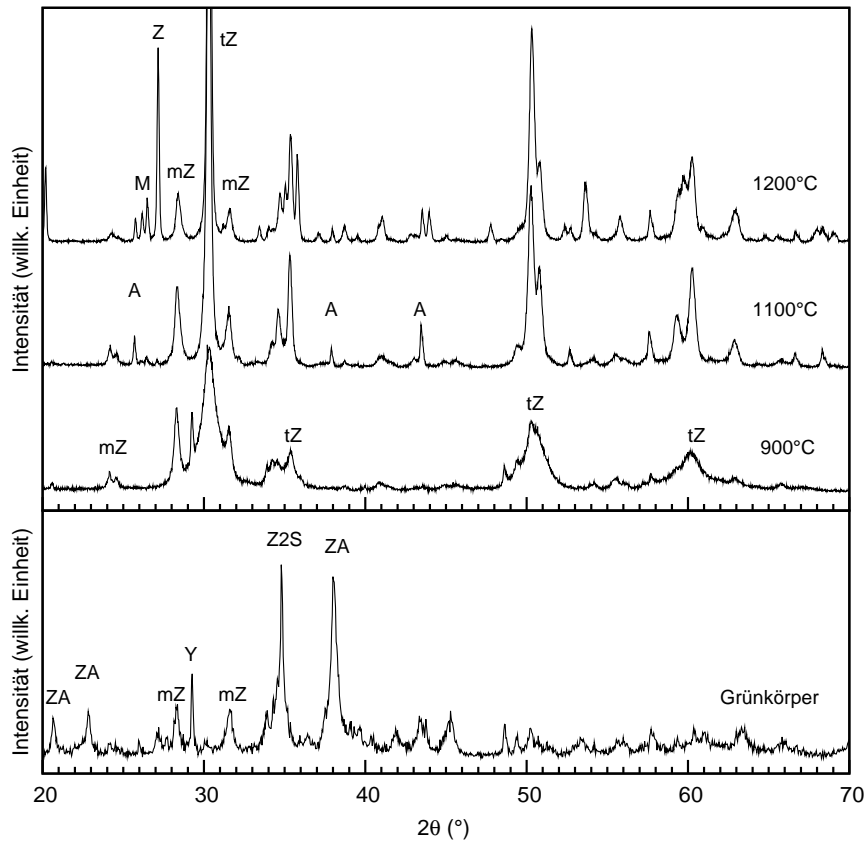


Abbildung 4.41: Phasenänderung während der Temperaturbehandlung der Formkörper für die Keramik SG04404G. Die Formkörper wurden auf die entsprechende Temperatur geheizt, für 2 h gehalten und dann abgekühlt. ZA = ZrAl₃, Z2S = Zr₂Si, Z = Zirkon, M = Mullit, tZ = t-ZrO₂, mZ = m-ZrO₂, A = Al₂O₃ und Y = Y₂O₃.

ren von 900 °C nahezu abgeschlossen ist. Das zugehörige DSC-Signal zeigt überlappende Peaks in einem Temperaturbereich von 500–900 °C. Bei 960 °C ist ein exothermer Peak, der eine Phasenumwandlung des amorphen Al₂O₃ anzeigt (s. Abschnitt 4.2.2), zu sehen. Das exotherme DSC-Signal bei ca. 1300 °C zeigt die Mullitbildung aus amorph vorliegendem SiO₂ und Al₂O₃ an [128], was mit den Ergebnissen der Dilatometermessungen übereinstimmt.

Phasenentwicklung Die bei Raumtemperatur aufgenommenen XRD-Diffraktogramme des Materials SG04404G nach einer Temperaturbehandlung zwischen 900 und 1550 °C sind in den Abbildungen 4.41 und A.6 graphisch dargestellt. Aus diesen Diffraktogrammen ist es möglich, die Phasenänderungen während verschiedenen Stadien des Reaktionssintervorgangs zu verfolgen.

Das Diffraktogramm des Grünkörpers zeigt wie erwartet die Reflexe von ZrAl₃, Zr₂Si, ZrO₂ und Y₂O₃. Bei 900 °C sind hauptsächlich breite Bragg-Reflexe von t-ZrO₂ und m-ZrO₂ zu erkennen, d. h. bei dieser Temperatur hat noch keine Reaktion zwischen Y₂O₃ und dem neugebildeten ZrO₂ stattgefunden. Die kristallographische Form des Al₂O₃ ist aus diesem Diffraktogramm nicht ersichtbar, weil die metastabilen Übergangsalumi-

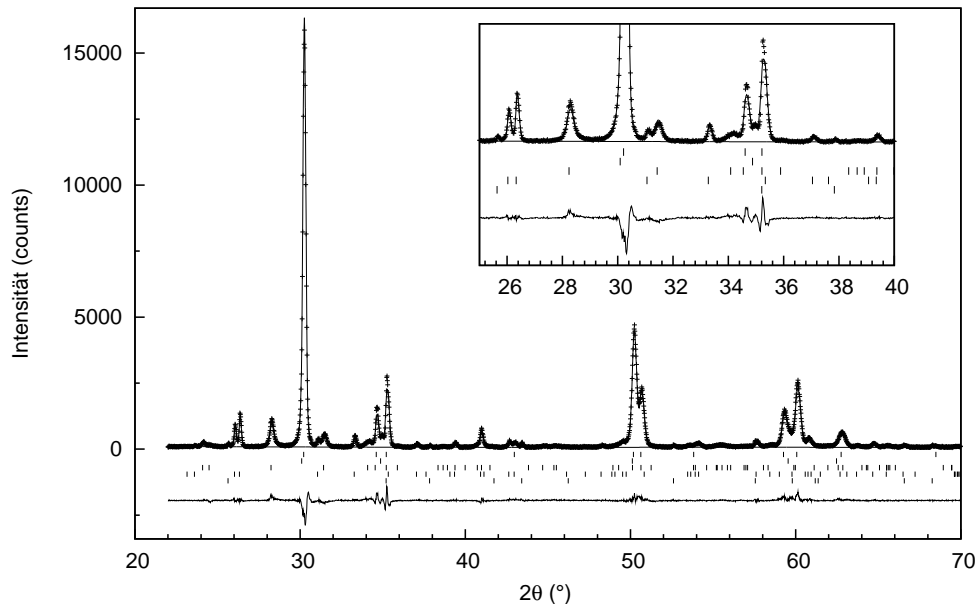


Abbildung 4.42: Rietveld-Plot der Keramik SG04404G gesintert bei 1450 °C. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂, Mullit und α-Al₂O₃ (von oben nach unten).

niumoxide schwache Beugungsreflexe zeigen, die zum Teil mit denen der ZrO₂-Phasen überlappen. Der Anfang der Mullitbildung und die Kristallisation von α-Al₂O₃ setzt bei einer Temperatur von 1100 °C ein, was aus dem (102) α-Al₂O₃-Reflex bei $2\theta = 25,65^\circ$ und dem sehr schwachen (210) Mullit-Reflex bei $2\theta = 26,35^\circ$ erkennbar ist. Dieser Reflex wird deutlich sichtbar ab Temperaturen von 1200 °C. Konkurrierend zur Mullitbildung findet gleichzeitig die Reaktion von ZrO₂ mit amorphem SiO₂ zu Zirkon (ZrSiO₄) statt. Zirkon ist eine transiente Phase und ab Temperaturen von 1400 °C nicht mehr nachweisbar. Die Bildung von Zirkon als eine Zwischenphase im Mullit/ZrO₂-System wurde bereits von anderen Autoren berichtet [129,130]. Die XRD-Diffraktogramme der Proben, die bei Temperaturen im Bereich von 1400–1550 °C gesintert wurden, zeigen, dass die Hauptbestandteile Mullit, monoklines und tetragonales bzw. kubisches ZrO₂ sind. Als Spur ist immer noch etwas α-Al₂O₃ in dem Material vorhanden.

Um eine quantitative Abschätzung der relativen Anteile der verschiedenen Phasen, insbesondere des Verhältnisses der verschiedenen ZrO₂-Modifikationen, zu erhalten, wurden diese Diffraktogramme mit der Rietveld Methode analysiert. Abbildung 4.42 zeigt das Ergebnis der Analyse für die bei 1450 °C gesinterte Keramik und Abbildung 4.43 veranschaulicht die Variation des quantitativen Phasenbestandes mit der Sintertemperatur.

Die geschätzten Fehler in den ermittelten Gewichtsanteilen liegen in einem Bereich von $\pm (1-3) \%$. Die bei 1450 °C 1 h lang reaktionsgesinterte ZTM Keramik besteht aus 52,3 Gew.-% (c+t)-ZrO₂, 8,6 Gew.-% m-ZrO₂, 35,5 Gew.-% Mullit und 3,7 Gew.-% α-Al₂O₃. Aus Abbildung 4.43 ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil an m-ZrO₂ in der Keramik bei Sintertemperaturen über 1450 °C stark zunimmt, d. h. bei der Abkühlung findet eine Phasenumwandlung der tetragonalen in die monokline Form des ZrO₂ statt. Die Zunahme des Anteils an m-ZrO₂ lässt darauf schließen, dass ab 1500 °C die Korngrößen

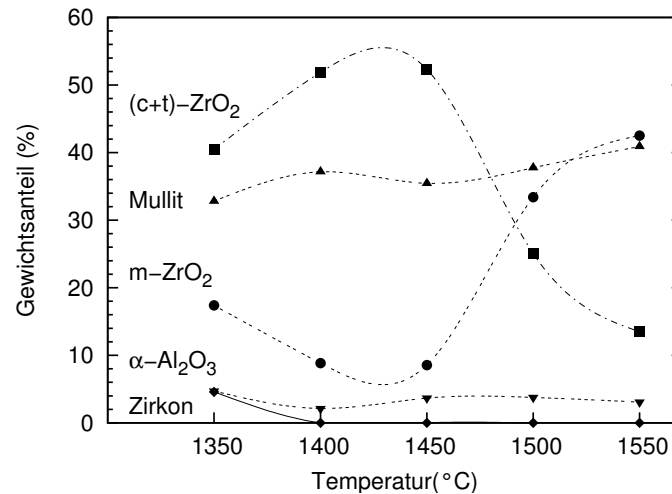
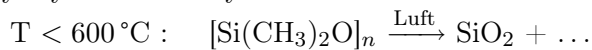


Abbildung 4.43: Variation des quantitativen Phasenbestandes während verschiedenen Temperaturbehandlungen aus der Rietveld Analyse von Material SG04404G (die Linien dienen der Führung des Auges).

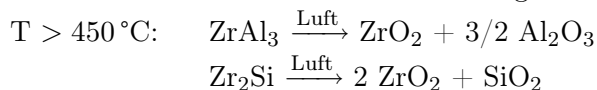
des ZrO₂ zunehmen. Dies wird aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.44 ersichtlich, in der die Gefüge der bei 1450 und 1550 °C gesinterten Keramiken gegenübergestellt sind.

Aus den XRD-Ergebnissen und der Thermischen Analyse lassen sich die Phasenbildungsreaktionen während der thermischen Behandlung für das Material SG04404G folgendermaßen zusammenfassen:

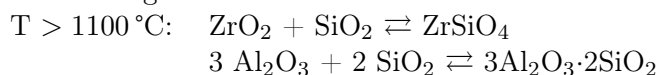
- Pyrolyse des Si-Polymer



- Oxidation der intermetallischen Verbindungen



- Phasenbildung aus den Oxiden



Mikrostruktur und physikalische Eigenschaften Die ZrO₂-Phasen in den REM-Aufnahmen dieser Keramiken in Abbildungen 4.44 (a)–(b) erscheinen aufgrund des Materialkontrastes hell im Vergleich zu den Al- und Si-haltigen Phasen Mullit und α-Al₂O₃, die grau gefärbt sind. Die ZrO₂-Kristallite zeigen äquiaxiale Körner mit Größen < 1 μm. Aus den REM-Aufnahmen ist außerdem zu erkennen, dass die Mullit-Körner eine längliche Morphologie mit Korngrößen von ca. 2–3 μm aufweisen und dass noch einige Poren im Gefüge vorhanden sind. Die Dichte dieser Keramik beträgt 4,31 g/cm³, was einer theoretischen Dichte von ca. 97% entspricht, wobei die theoretische Dichte aus dem mit der Rietveld Methode ermittelten Phasenbestand berechnet wurde.

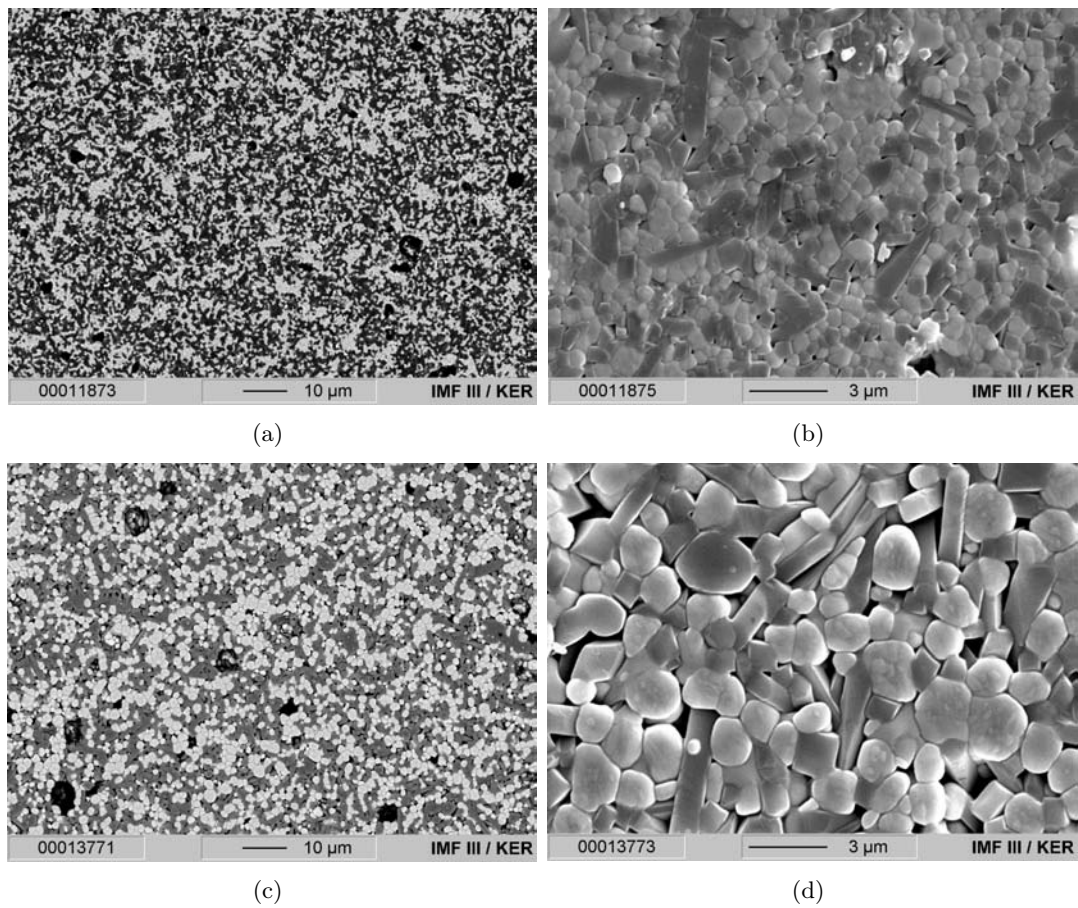


Abbildung 4.44: REM-Aufnahmen der ZTM Keramik gesintert bei (a)–(b) 1450 °C für 1 h und (c)–(d) 1550 °C für 1 h.

Die biaxiale Weibull-Festigkeit der ZTM Keramik beträgt $\sigma_0 = 632$ MPa mit einem Weibull-Modul $m = 12$ (Weibull-Diagramm s. Anhang). Die Vickers Härte der Keramik beträgt 1190 HV10 und der dynamische E-Modul 187 GPa. Die über Dreipunktbiegung an gekerbten Stäben ermittelte Risszähigkeit beträgt $5,0 \pm 0,6$ MPa $\sqrt{\text{m}}$ (Mittelwert aus 12 Messungen). Verglichen mit der Keramik SG01603G, die nominell das gleiche Mullit/ZrO₂-Verhältnis aufweist, zeigt die Keramik SG04404G eine deutlich höhere Festigkeit. Die Steigerung der Festigkeit resultiert aus dem homogeneren und feinkörnigeren Gefüge, das durch den Zusatz von MgO als Sinteradditiv eingestellt werden kann. Im Vergleich zu konventionell hergestellten Keramiken auf Mullit-Basis und RBM Keramiken zeigt die reaktionsgesinterte ZTM Keramik also ähnliche mechanische Eigenschaften [131]. Der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient der Keramik, der in einem Temperaturbereich von 100–500 °C gemessen wurde, beträgt $8,1 \times 10^{-6}$ K⁻¹.

4.3.4 Al₂O₃-Mullit-ZrO₂ Keramiken

Ausgangsgranulate mit einem Al/Si-Verhältnis $> 1,5$ führen zu Keramiken im Dreiphasenfeld Al₂O₃-Mullit-ZrO₂, so genannten AMZ Keramiken (*alumina mullite zirconia composites*). Im Folgenden werden grundlegende Ergebnisse zur Herstellung reaktionsgesinterner Al₂O₃-Mullit-ZrO₂ Keramiken vorgestellt, und anschließend werden die Untersuchungen zum Reaktionssinterprozess am Beispiel einer schwindungsfrei sinternden Keramik beschrieben.

Charakterisierung der Keramiken

Zusammensetzung und Mikrostruktur In Abbildung 4.45 sind die resultierenden Phasenzusammensetzungen der hergestellten Keramiken im ternären Oxidsystem Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ eingezeichnet. Die entsprechenden Ausgangszusammensetzungen finden sich in Tabelle 3.3. Zur Kompensation des Sinterschwundes werden Kombinationen von ZrAl₃/ZrSi₂ und ZrAl₃/Zr₂Si eingesetzt.

Bei den zuerst hergestellten Keramiken SG01802G bis SG041002G wurde der Anteil an reaktiven Komponenten auf ca. 65–75 Gew.-% beschränkt und noch größere Mengen an Al₂O₃ und/oder ZrO₂ verwendet, so dass bei diesen Keramiken noch ein linearer Sinterschwund im Bereich von 5–10 %, je nach eingestellter Gründichte, zu beobachten ist. Der Gehalt des Si-Harzes variiert bei diesen Granulaten in einem Bereich von ca. 4–7 Gew.-%.

Für eine vollständige Kompensation des Sinterschwundes muss demnach die Massenänderung der Grünkörper, d. h. der Anteil der reaktiven Komponenten, erhöht werden. Dies wird bei den folgenden Ansätzen SG01703G bis SG01504G realisiert. Diese Ausgangsgranulate bestehen aus Mischungen von ZrAl₃/ZrSi₂, Y₂O₃ und einem organischen Binder (Si-Harz oder PVB). Außerdem wird bei den Keramiken SG01404G und SG01504G noch MgO als Sinteradditiv eingesetzt. Um bei diesen Granulaten eine Volumenänderung $\Delta V = 0$ zu erreichen, muss unter der Annahme einer theoretischen Sinterdichte von 98 % eine Gründichte von ca. 75 % eingestellt werden – dies gilt nicht für das Granulat SG01504G, da hier zusätzlich noch ein Presshilfsmittel eingesetzt wird.

Entscheidend für das Erreichen der geforderten Gründichte ist das Verdichtungsverhalten der Granulate. Abbildung 4.46 verdeutlicht das Verdichtungsverhalten der sprühtrockneten Granulate. Wie aus der Abbildung hervorgeht, lassen sich die Granu-

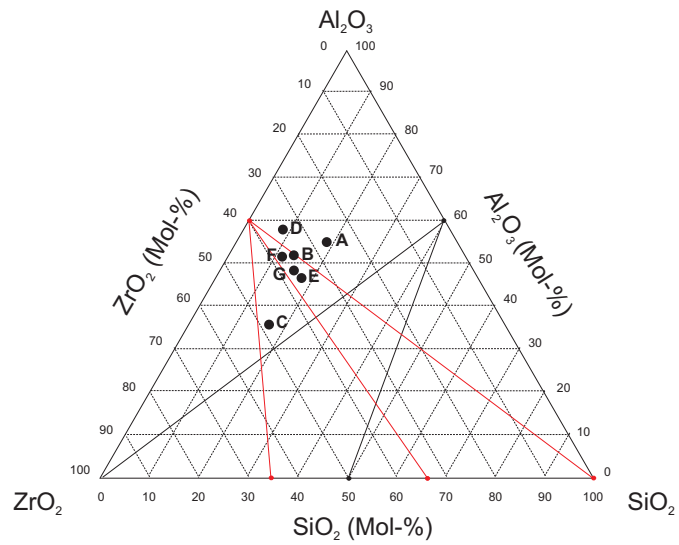


Abbildung 4.45: Zusammensetzungen der hergestellten AMZ Keramiken (A: SG01802G, B: SG021002G, C: SG031002G, D: SG041002G, E: SG01703G, F: SG02703G, G: SG011003G, SG01404G, SG01504G).

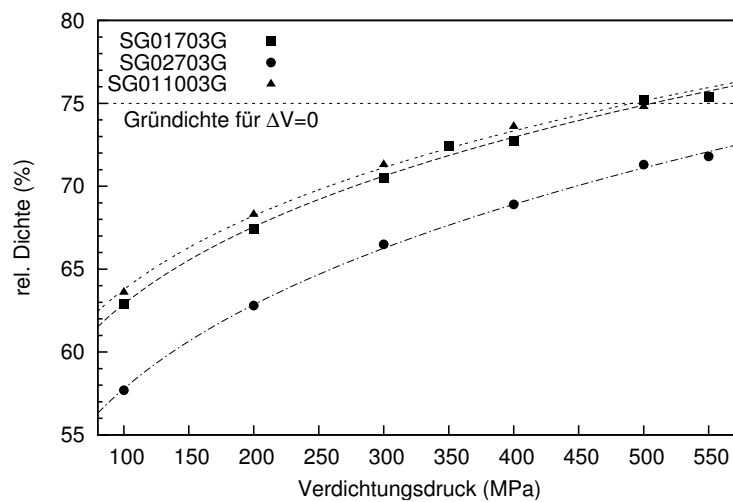


Abbildung 4.46: Abhängigkeit der Gründichte vom uniaxialen Pressdruck für die Granulate SG01703G, SG02703G und SG011003G.

Tabelle 4.8: Gewichtsanteile aus der Rietveld Analyse, Sintertemperaturen und theoretischer Phasenbestand der AMZ Keramiken.

	T _S (°C), t (h)	Phasenanteile Gew.-%					A/M/Z †
		t-ZrO ₂	c-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Al ₂ O ₃	
SG01802G	1550, 4	21,5	6,9	6,5	44,7	20,4	31/34/35
SG021002G	1575, 3	16,2	16,8	12,2	35,5	19,3	29/29/42
SG031002G	1550, 3	22,9	24,2	7,2	36,2	9,5	12/32/56
SG041002G	1550, 3	22,8	18,3	1,9	18,6	38,4	43/16/41
SG01703G	1500, 2	25,9	17,1	2,3	37,3	17,5	20/35/45
SG02703G	1575, 2	32,5	12,8	1,9	23,8	29,1	32/22/46
SG011003G	1575, 2	30,8	11,6	0,9	37,8	18,9	23/32/45
SG01404G	1500, 3	31,4	10,3	2,4	32,1	23,8	23/32/45
SG01504G	1500, 1	35,8	10,2	1,2	19,7	33,1	23/32/45
SG01504G	1500, 3	9,3	9,3	25,1	27,8	28,5	23/32/45

† theoretischer Phasenbestand (Gew.-%) bei vollständiger Oxidation und stöchiometrischer Phasenbildung

late SG01703G und SG011003G bei einem Druck von ca. 500 MPa auf die für $\Delta V = 0$ erforderliche Gründichte verdichten. Das Granulat SG02703G, bei dem 3 Gew.-% PVB als Binder eingesetzt wurde, lässt sich dagegen nicht bei den angewandten Pressdrücken im Bereich von 100–550 MPa auf die geforderte Gründichte verdichten. Sämtliche Formkörper weisen nach dem uniaxialen Pressen keine makroskopisch sichtbaren Pressfehler auf. Durch Warmpressen bei 100 °C lassen sich bei allen Granulaten um 1–2 % höhere Gründichten erreichen.

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der vollständig reaktionsgesinterten Keramiken sowie die Sinterbedingungen sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Wie bei den ZTM Keramiken wurde jedes Diffraktogramm als eine Mischung von t-, c-, und m-ZrO₂ sowie Mullit und Korund verfeinert (Rietveld-Plots s. Anhang). Bei allen hergestellten AMZ Keramiken zeigt die Rietveld Analyse das Auftreten der drei Modifikationen des ZrO₂. Die genauen Gewichtsanteile der einzelnen ZrO₂-Modifikationen hängen von der Ausgangszusammensetzung der Granulate und den Sinterbedingungen ab. Der Vergleich mit dem theoretisch erwarteten Phasenbestand zeigt eine gute Übereinstimmung bezüglich des ZrO₂-Anteils. Größere Abweichungen treten beim Al₂O₃/Mullit-Verhältnis auf. Dies ist besonders auffällig bei den Granulaten SG01404G und SG01504G, die nominell zu identischen Keramiken führen sollten. Die bei 1500 °C 1h lang gesinterte Keramik SG01504G weist einen Gewichtsanteil von ca. 20 % Mullit auf, der deutlich geringer als der theoretisch erwartete von ca. 32 % ist. Um die chemische Zusammensetzung dieser Keramik zu überprüfen, wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) in Auftrag gegeben (TERRACHEM GmbH).⁷ Die RFA-Analyse bestätigt den theoretischen SiO₂-Gehalt der Keramik von ca. 9 Gew.-%, was darauf hinweist, dass die Mullitbildung aus Al₂O₃ und SiO₂ bei diesen Sinterbedingungen noch nicht vollständig abgelaufen ist. Ein Teil des SiO₂ muss demnach noch in amorpher Form vorliegen. Dieser amorphe Anteil wird in der Rietveld Analyse nicht berücksichtigt und kann zu Unterschieden zwischen dem theoretischen und dem röntgenographisch bestimmten Phasenbestand führen. Wird

⁷Ergebnisse der RFA-Analyse in Gew.-% normiert auf 100 % (Standardabweichung ± 10 % relativ): Al₂O₃: 43,6 %, ZrO₂: 43,3 %, SiO₂: 8,4 %, Y₂O₃: 4,0 %, MgO: 0,3 %, Fe₂O₃: 0,2 %, CaO: 0,1 %

Tabelle 4.9: Dichte, Weibull-Parameter, Härte und Risszähigkeit der AMZ Keramiken.

Keramik	Dichte (g/cm ³ , % TD)	Festigkeit (MPa)	Weibull- Modul (-)	Härte (HV10)	Risszähigkeit (MPa√m)
SG01802G	3,94 (99)	496	6	1306 ± 41	3,9 ± 0,3
SG021002G	4,14 (98)	510	6	1316 ± 37	4,1 ± 0,4
SG031002G	4,31 (99)	364	4	1298 ± 53	3,5 ± 0,6
SG041002G	4,31 (98)	494	5	1490 ± 38	5,1 ± 0,4

die Keramik bei 1500 °C 3 h gesintert, erhöht sich der Mullit-Anteil auf ca. 28 Gew.-%. Die längere Sinterzeit führt gleichzeitig zu einer deutlichen Erhöhung des Anteils an monoklinem ZrO₂.

Die REM-Aufnahmen (Materialkontrast) einiger reaktionsgesintertter AMZ Keramiken sind in Abbildung 4.47 zu sehen. Die Gefüge dieser Keramiken bestehen aus den verschiedenen ZrO₂ Modifikationen (hell), Mullit und α -Al₂O₃ (grau). Letztere können in diesen Abbildungen aufgrund des geringen Materialkontrasts nicht voneinander unterschieden werden.

Mechanische Eigenschaften Für die Bestimmung der biaxialen Festigkeiten wurde aufgrund der recht aufwendigen Fertigung und Nachbearbeitung der Scheiben, wie auch bei den vorher beschriebenen Keramiken, eine relativ geringe Probenanzahl von 10–12 gewählt. Risszähigkeiten wurden an gekerbten Proben über die Dreipunktbiegung bestimmt.

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt (Weibull-Diagramme s. Anhang). Die gemessenen Festigkeitswerte zeigen eine große Streuung. Der Weibull-Parameter σ_0 beträgt bei allen Keramiken ca. 500 MPa mit der Ausnahme der Keramik SG031003G, die im Vergleich dazu einen niedrigeren Wert von ca. 360 MPa aufweist. Die Risszähigkeiten variieren in einem Bereich von 3,5–5 MPa√m. Die theoretischen Dichten, die anhand des röntgenographisch ermittelten Phasenbestand berechnet wurden, liegen bei allen Keramiken zwischen 98–99 %.

Um eine bessere Charakterisierung der Festigkeiten der reaktionsgesinterten Keramiken zu erhalten, wurden exemplarisch für die Keramiken SG011003G und SG01504G eine größere Anzahl von Biegebruchproben (Zahl der Proben: ca. 30) hergestellt [132]. Für SG01504G wurden zwei Messserien aufgenommen. Die Biegebruchproben dieser Serien wurden jeweils bei 1500 °C 1 oder 3 h gesintert. In Abbildung 4.48 (b) sind die ermittelten Festigkeiten in einem Weibull-Diagramm aufgetragen. Die Festigkeitswerte beider Serien gruppieren sich jeweils gut um eine Gerade, was darauf hindeutet, dass die Festigkeit des Materials Weibull-verteilt ist. Die über die lineare Regressionsmethode ermittelten Weibull-Parameter dieser Serien sind $\sigma_0 = 574$ MPa und $m = 8$ (1500 °C, 1h) bzw. $\sigma_0 = 615$ MPa und $m = 6$ (1500 °C, 3h). Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen für die Keramik SG011003G sind in Abbildung 4.48 (a) dargestellt. Die Weibull-Parameter betragen in diesem Fall $\sigma_0 = 612$ MPa und $m = 7$. Die über Dreipunktbiegung an gekerbten Stäben ermittelte Risszähigkeit K_{Ic} dieser Keramik beträgt $4,7 \pm 0,2$ MPa√m (Mittelwert aus 9 Messungen). Die Vickershärte beträgt 1360 ± 27 HV10 und der dynamische E-Modul beträgt 219 ± 5 GPa.

Im Allgemeinen geht das Versagen spröder Werkstoffe unter Zugbeanspruchung von Inhomogenitäten im Gefüge aus, und die Streuung der Festigkeiten resultiert aus der

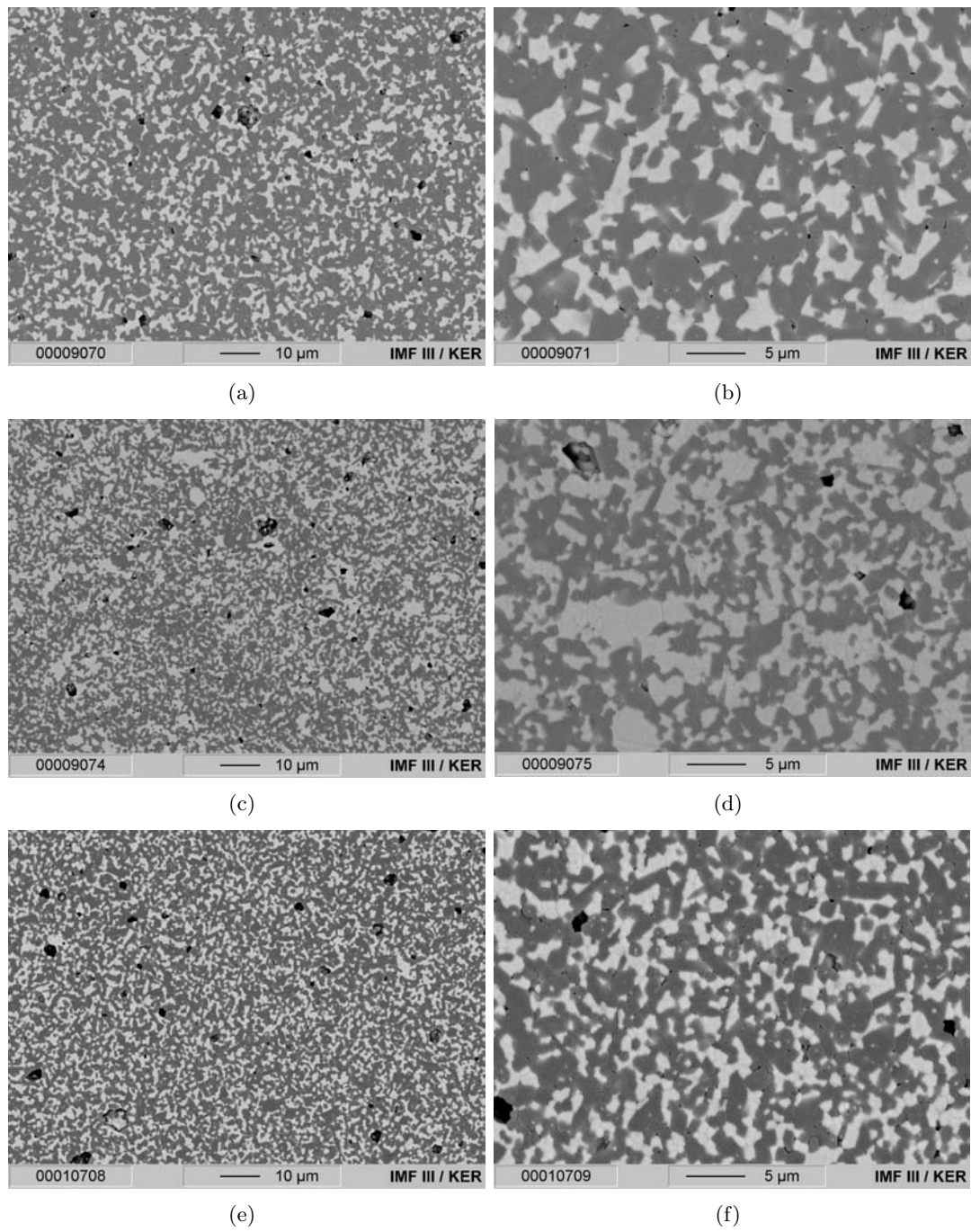


Abbildung 4.47: REM-Gefügebilder einiger AMZ Keramiken. (a)–(b) SG021002G, (c)–(d) SG031002G und (e)–(f) SG011003G.

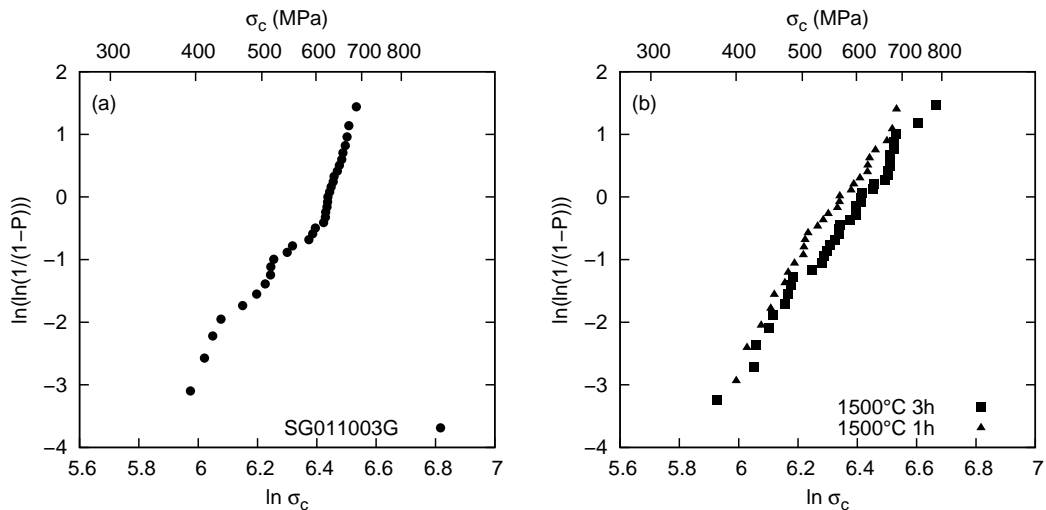


Abbildung 4.48: Weibull-Diagramm der Keramik (a) SG011003G und (b) SG01504G gesintert bei 1500 °C 1h und 3h.

Verteilung der kritischen Fehlergröße [133]. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen zeigen relativ niedrige Weibull-Module in einem Bereich von 4–8, d. h. es ist wahrscheinlich, dass in den hergestellten reaktionsgesinterten Keramiken neben kleineren auch noch größere Defekte vorhanden sind, die zum Versagen der Keramik bei niedrigeren Spannungen führen. Dies können z. B. Fehler, die während des Pressvorgangs erzeugt wurden oder aber auch Defekte, hervorgerufen durch die Entbinderung, sein. In Bezug auf eine technische Anwendung dieser reaktionsgesinterten Keramiken sollte für eine Erhöhung der Zuverlässigkeit das Reaktionssinterverfahren soweit optimiert werden, dass diese Defekte vermieden werden können.

Untersuchung des Reaktionsbindeprozesses

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung des Reaktionssinterverfahrens am Beispiel der schwindungsfrei sinternden AMZ Keramik SG01404G besprochen.

Thermische Analyse Die Gewichts- und Längenänderungen während einer typischen Temperaturbehandlung sind in den TG- und Dilatometer-Kurven in Abbildung 4.49 verdeutlicht. Ab einer Temperatur von 500 °C beginnt der Formkörper zu expandieren. Diese Expansion ist verbunden mit einer Massenzunahme, die den Beginn der Oxidation anzeigt. Die Massenzunahme ist nach der isothermen Haltezeit bei 900 °C abgeschlossen. Kurz vor dieser Haltezeit beginnt der Formkörper langsam zu schwinden, und bei Temperaturen größer als 900 °C ist eine deutliche Längenabnahme zu beobachten. Bei ca. 1300 °C ist ein ausgeprägter Peak in der Dilatometer Kurve zu sehen, d. h. der Formkörper expandiert kurzzeitig wieder. Dies ist, wie bereits bei der ZTM Keramik SG04404G besprochen, auf die Mullitbildung aus amorphen SiO_2 und Al_2O_3 zurückzuführen, wobei bei diesem Material im Vergleich zu dem Material SG04404G die Längenzunahme deutlicher zu beobachten ist. Bei ca. 1400 °C setzt der Sinterprozess wieder ein und die Probe schwin-

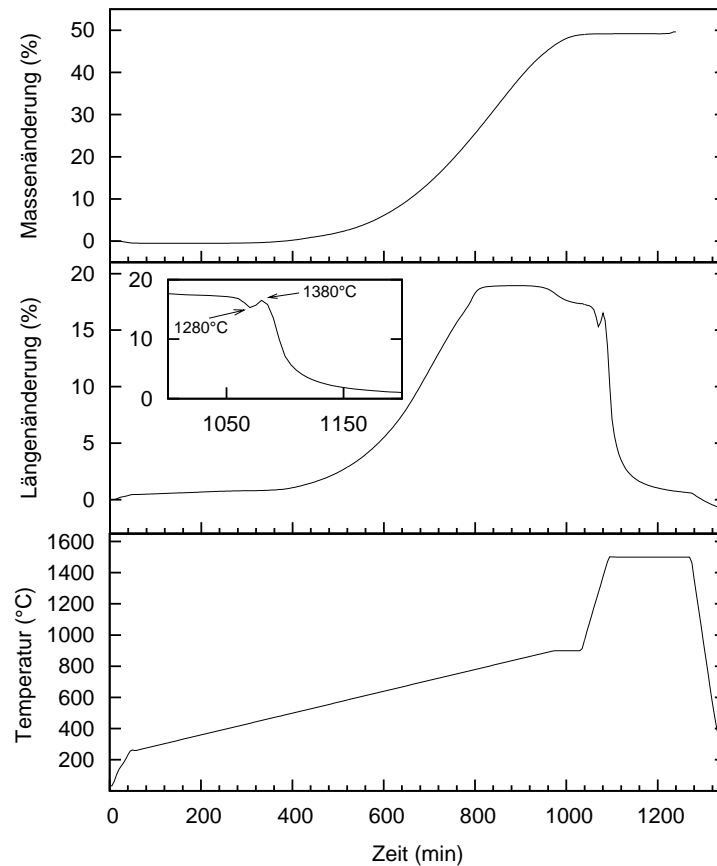


Abbildung 4.49: Thermische Analyse von SG01404G.

det, bis am Ende der letzten Haltezeit bei 1500 °C die Probe wieder nahezu auf ihre Ausgangslänge geschrumpft ist.

Simultane TG/DSC-Kurven des Granulats SG01404G sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Bei einer Temperatur von ungefähr 300 °C ist ein sehr schwaches DSC-Signal, das mit einer geringen Massenabnahme verbunden ist, zu beobachten, d. h. in diesem Temperaturbereich findet die Pyrolyse des Si-Polymers statt. Bei ca. 760 °C liegt das Maximum eines starken exothermen DSC-Signals, das auf die Oxidationsreaktionen der beiden intermetallischen Verbindungen $ZrAl_3$ und $ZrSi_2$ zurückgeführt werden kann. Die Schulter auf der linken Seite dieses Peaks zeigt deutlich zwei sich überlappende exotherme Prozesse an. Die Massenzunahme ist bei ca. 900 °C beendet und die Oxidation der intermetallischen Phasen ist nahezu abgeschlossen. Der schwächere exotherme Peak bei 960 °C zeigt Phasenumwandlungsprozesse des neu gebildeten amorphen Al_2O_3 zu metastabilen Übergangsaluminiumoxiden an. Bei ca. 1300 °C ist ein weiteres exothermes DSC-Signal zu beobachten, das auf die Bildung von Mullit aus Al_2O_3 und SiO_2 zurückzuführen ist.

Die TG/DSC-Ergebnisse der reaktionsgesinterten Keramiken verdeutlichen, dass der Oxidationsschritt des Reaktionsinterprozesses einen kritischen Prozessschritt darstellt, da es aufgrund der großen Wärmefreisetzung während der Oxidation der intermetallischen

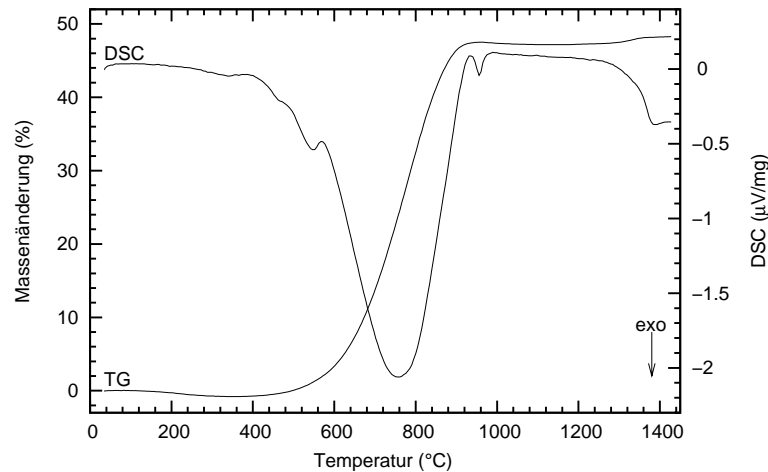
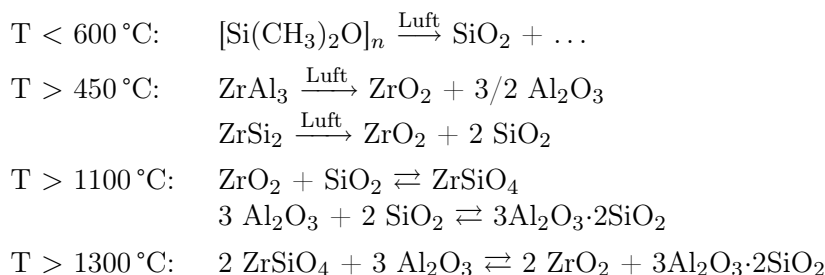


Abbildung 4.50: TG/DSC-Messung des Granulats SG01404G an Luft mit einer Heizrate von 10 °C/min (Probenmasse ca. 30 mg).

Verbindungen zu lokalen Überhitzungen der Probenkörper kommen kann. Dies muss berücksichtigt werden, wenn Temperaturprogramme für größere Proben geplant werden.

Phasenentwicklung und Mikrostruktur Die XRD-Diffraktogramme für das Material SG01404G in Abbildungen 4.51 und A.12 zeigen die gleichen Phasenbildungsreaktionen wie die ZTM Keramik aus dem vorigen Abschnitt. Das Diffraktogramm der bei 1100 °C gesinterten Probe zeigt sehr schwache Reflexe von Zirkon und Mullit. Bei 1200 °C haben diese Reflexe eine wesentlich höhere Intensität und sind deutlicher zu erkennen. Bei Temperaturen von 1350 °C hat sich Zirkon bereits wieder zersetzt und ist nicht mehr nachweisbar. Die vollständig reaktionsgesinterte Keramik besteht aus Mullit, α -Al₂O₃, m- und (c+t)-ZrO₂. Aus Abbildung 4.52, die die Änderung des Phasenbestandes mit der Sinter-temperatur wiedergibt, ist zu erkennen, dass der Phasenbestand sich ab Temperaturen von 1350 °C nicht mehr wesentlich ändert. Die bei 1500 °C 3 h gesinterte AMZ Keramik besteht schliesslich aus 41,7 Gew.-% (c+t)-ZrO₂, 2,4 Gew.-% m-ZrO₂, 32,1 Gew.-% Mullit und 23,8 Gew.-% α -Al₂O₃. Die graphischen Ergebnisse der Rietveld Analyse können der Abbildung 4.53 entnommen werden.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich analog der ZTM Keramik die Phasenbildungsreaktionen folgendermaßen zusammenfassen:



Die Mikrostruktur dieser AMZ Keramik ist in Abbildung 4.54 zu erkennen. Wie in den

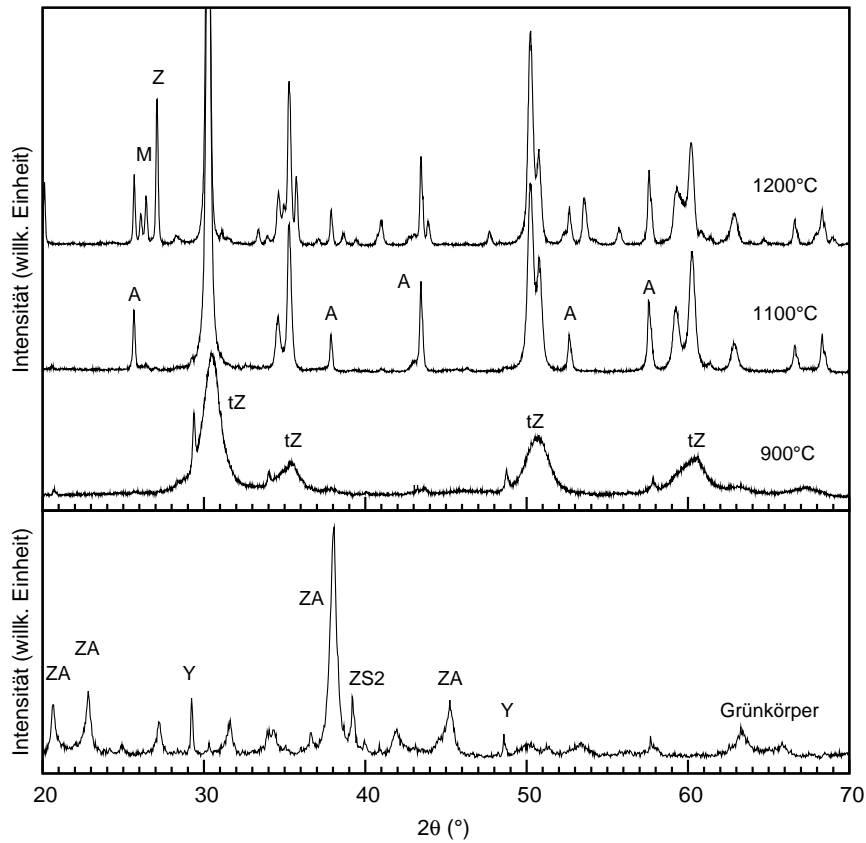


Abbildung 4.51: Phasenänderung während der Temperaturbehandlung der Formkörper für die Keramik SG01404G. Die Formkörper wurden auf die entsprechende Temperatur geheizt, für 2 h gehalten und dann abgekühlt. ZA = ZrAl_3 , ZS2 = ZrSi_2 , Z = Zirkon, M = Mullit, tZ = t- ZrO_2 , mZ = m- ZrO_2 , A = Al_2O_3 und Y = Y_2O_3 .

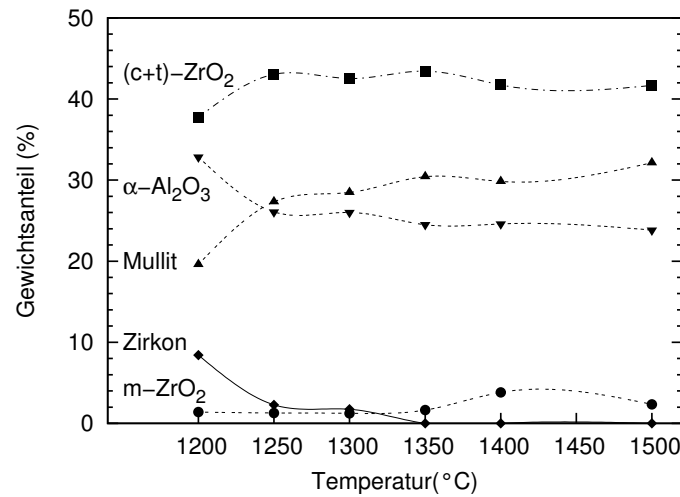


Abbildung 4.52: Variation des quantitativen Phasenbestandes während verschiedenen Temperaturbehandlungen aus der Rietveld Analyse von Material SG01404G (die Linien dienen der Führung des Auges).

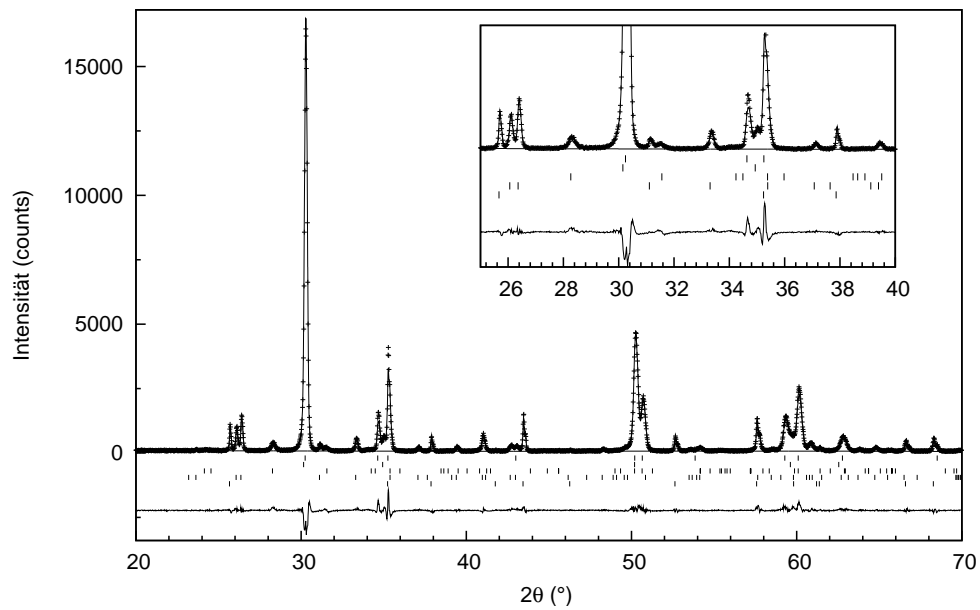


Abbildung 4.53: Rietveld-Plot der Keramik SG01404G, gesintert bei 1500 °C. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂, Mullit und α-Al₂O₃ (von oben nach unten).

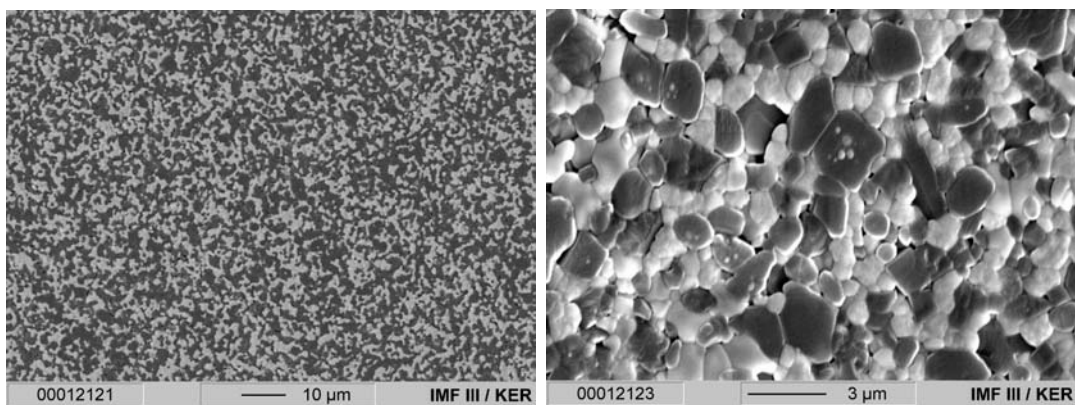
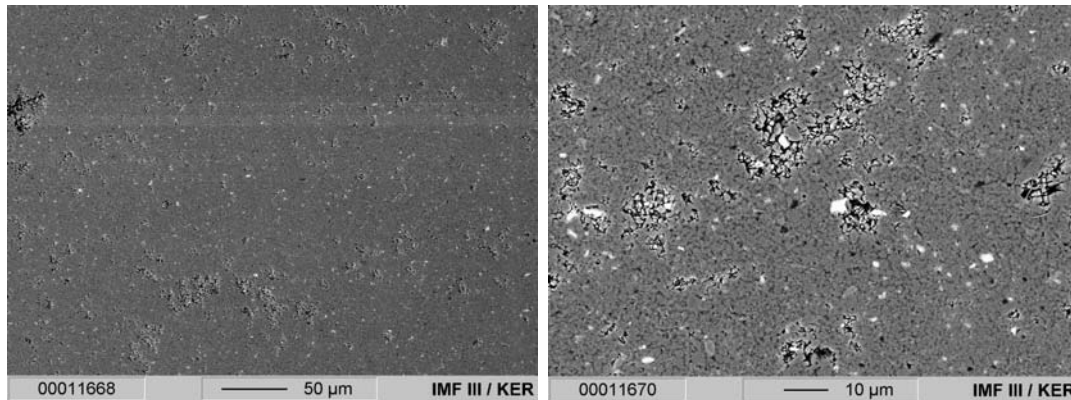


Abbildung 4.54: REM-Aufnahmen der AMZ Keramik gesintert bei 1500 °C für 3 h.

Tabelle 4.10: Ergebnisse zur Oxidation von Formkörpern (SG01404G, uniaxialer Verdichtungsdruck $p = 500$ MPa).

Temperaturbehandlung	Farbe	Δm (%)	ΔV (%)	Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)	Porenradius (nm)
keine	grau-schwarz	–	–	2,76	23	76
1 °C/min 500 °C	bräunlich-grau	12,2	5,7	2,94	23	76
1 °C/min 700 °C	bräunlich-grau	46,6	36,8	2,97	25	95
1 °C/min 900 °C	hellbraun	47,7	37,2	2,99	24	98
1 °C/min 1100 °C	weiß	47,8	32,5	3,09	25	99
1 °C/min 1450 °C	weiß	47,7	1,5	4,16	< 1	–

**Abbildung 4.55:** REM-Aufnahmen eines Gefüges eines uniaxial verpressten Grünkörpers (SG01404G).

vorigen REM-Aufnahmen erscheinen die ZrO_2 -Phasen hell und die Mullit- und Al_2O_3 -Phasen grau. Die ZrO_2 -Körner sind auch in diesem Material kleiner als die Al_2O_3 - und Mullit-Kristallite und vereinzelt findet sich ZrO_2 , das in den Al_2O_3 - oder Mullit-Körnern verteilt ist. Die nach der Auftriebsmethode ermittelte Dichte beträgt $4,21$ g/cm³, was einer theoretischen Dichte > 98 % entspricht. Der anhand der Dilatometrie in einem Temperaturbereich von 100 – 500 °C bestimmte mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt $8,8 \times 10^{-6}$ K⁻¹.

Quecksilber-Porosimetrie Mit der Hg-Porosimetrie kann die offene Porosität der Formkörper in verschiedenen Stadien der Temperaturbehandlung ermittelt werden. In Tabelle 4.10 sind die Massenänderungen, Volumenänderungen, Dichten und Porositäten während der Oxidation der Formkörper zusammengestellt und Abbildung 4.55 zeigt das Gefüge eines uniaxial verpressten Grünkörpers. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit der höheren Vergrößerung zeigt einen Ausschnitt des Grüngefüges, in dem eine Anhäufung von Pressfehlern zu sehen ist.

Die Grünkörper wurden mit 1 °C/min bis zu verschiedenen Temperaturen aufgeheizt und anschließend abgekühlt. Im Laufe des Oxidationsprozesses expandieren die Proben bei gleichzeitiger Zunahme der Masse und der Dichte. Bei 900 °C ist das Maximum der Volumenzunahme erreicht und die Massenzunahme ist abgeschlossen. Bei höheren Temperaturen beginnen die Formkörper zu schrumpfen. Die Porosität der Proben bleibt

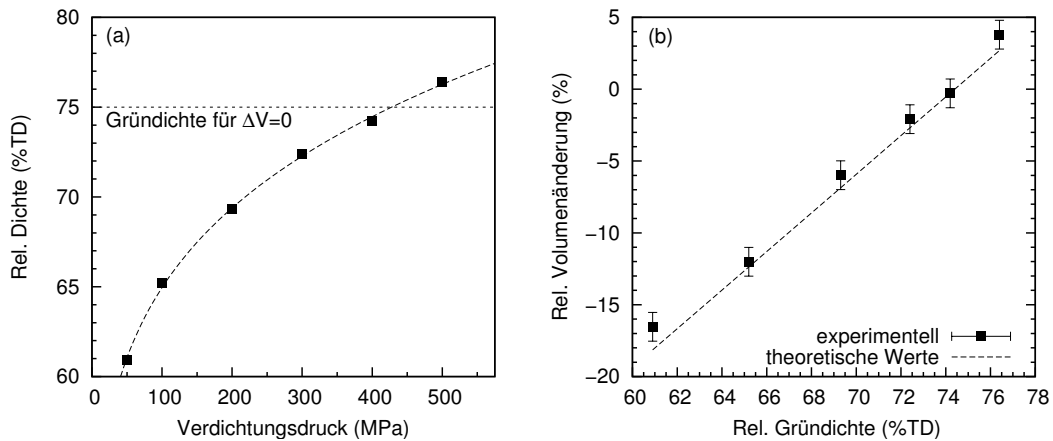


Abbildung 4.56: (a) Pressdruckkurve für das Granulat SG01404G (b) Relative Volumenänderung als Funktion der Gründichte.

während der Oxidation nahezu konstant (ca. 23–25 %).⁸ Bei 1450 °C ist der Porenanteil schliesslich auf $\sim 1\%$ gesunken, und die Probe ist nahezu vollständig verdichtet. Der mittlere Porendurchmesser des Grünkörpers beträgt ca. 76 nm und steigt während der Oxidationsreaktion auf ca. 100 nm an. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass unter diesen Temperaturbedingungen der für die Oxidation der intermetallischen Verbindungen nötige Sauerstoff durch Diffusion durch das Porensystem ins Innere der Proben antransportiert werden kann.

Mechanische Eigenschaften und Sinterschwund Die biaxiale Weibull-Festigkeit dieses Materials beträgt $\sigma_0 = 635$ MPa mit einem Weibull-Modul $m = 18$. Das entsprechende Weibull-Diagramm ist im Anhang zu finden. Die Vickers Härte der Keramik beträgt 1250 HV10 und der dynamische E-Modul 221 GPa.

Um den Sinterschwund genauer zu untersuchen und um die mit Gleichung (2.3) theoretisch vorausgesagten Volumenänderungen zu verifizieren, wurden aus dem Granulat SG01404G Grünkörper hergestellt, die mit unterschiedlichen uniaxialen Drücken verdichtet wurden. Die Abhängigkeit der Gründichte vom Verdichtungsdruck wird aus der Pressdruckkurve in Abbildung 4.56 (a) ersichtlich. In dieser Abbildung ist auch die für Schwindungsfreiheit notwendige Gründichte von 75 % eingezeichnet. Abbildung 4.56 (b) verdeutlicht, wie die Volumenänderung während des Reaktionssinterns von der eingestellten Gründichte abhängt. Die durchgehende Linie in der Abbildung ist die theoretische Volumenänderung als Funktion der Gründichte und die Symbole stehen für die experimentell bestimmten Volumenänderungen. Für die Berechnung der theoretischen Volumenänderungen wurden die gemessenen relativen Massenänderungen der reaktiven Komponenten verwendet ($\Delta\tilde{m}_{\text{ZrAl}_3} = 0,57$, $\Delta\tilde{m}_{\text{ZrSi}_2} = 0,58$, $\Delta\tilde{m}_{\text{Si-Harz}} = -0,18$). Diese Werte und die Gewichtsanteile entsprechend der Zusammensetzung des Granulats SG01404G sind feste Parameter in der Berechnung. Für die Sinterdichte wurde ein Wert von 98 % TD angenommen, der anhand von Dichtemessungen der bei 1500 °C 3 h lang gesinterten Keramiken bestätigt wurde. Wie aus der Abbildung deutlich wird, sind die

⁸Der Porenanteil wurde über die geometrische Dichte und das Hg-Volumen berechnet.

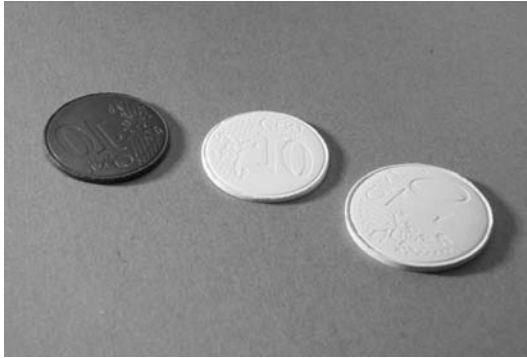


Abbildung 4.57: Geprägte Münzen. Vergleich von Grünkörper, gesinterter Keramik und oxidiertem Grünkörper (von links nach rechts).

experimentell ermittelten Werte in guter Übereinstimmung mit dem vorausgesagten linearen Verlauf der Volumenänderung als Funktion der Gründichte.

An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Längenänderungen der uniaxial verdichteten Grünkörper nicht isotrop erfolgt, sondern dass in Richtung senkrecht zum Pressdruck die Schwindung größer als parallel zum Pressdruck ist (vgl. Abbildung A.17). Dieses anisotrope Verhalten ist auf Dichtegradienten im Grünkörper, hervorgerufen durch Wandreibungseffekte während des Verdichtungsvorgangs, zurückzuführen [134]. Für eine isotrope Längenänderung ist es also wichtig, dass Dichtegradienten im Grünkörper vermieden werden. Dies kann durch isostatisches Verdichten wie z. B. kaltisostatisches Pressen erreicht werden.

4.4 Mikrostrukturierte Bauteile

Aufgrund des relativ hohen Gehaltes an organischem Binder in den Grünkörpern bietet sich eine Formgebung im Grünzustand durch Prägen oder eine spanabhebende Formgebung wie das Mikrofräsen an. Durch den Reaktionsbindeprozess können diese strukturierten Teile dann exakt wiedergegeben werden. In diesem Abschnitt soll die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Formgebungsverfahren anhand einiger einfacher Bauteile demonstriert werden.

Abbildung 4.57 zeigt einfache Formteile, die durch axiales Pressen bei Raumtemperatur mit einer Münze als Prägestempel hergestellt wurden. Die Entfernung des metallischen Prägestempels erfolgt hierbei mechanisch. Aus der Abbildung wird die Volumenzunahme des oxidierten Formteils deutlich. Die gesinterte Münze zeigt eine sehr gute Formtreue, wobei zu bemerken ist, dass auch bei diesen Teilen aufgrund des axialen Verdichtens der Sinterschwund nicht isotrop erfolgt. Formkörper mit sehr kleinen Aspektverhältnissen (Verhältnis von Strukturhöhe zu Strukturbreite) können auf diese Weise sehr einfach hergestellt werden. Versuche zum Prägen feinerer Strukturen mit größeren Aspektverhältnissen zeigten jedoch, dass aufgrund der großen Kräfte, die beim Entfernen des Stempels auftreten, diese Strukturen zerstört werden und nicht abgeformt werden können.

Neben dieser einfachen Formgebung durch Prägen wurden erste Versuche zur Mikrostrukturierung kaltisostatisch verdichteter Grünkörper mit einer Mikrofräse durchgeführt. Der notwendige isostatische Verdichtungsdruck wurde über eine Pressdruckkurve, die durch axiales Pressen aufgenommen wurde, abgeschätzt. In Abbildung 4.58 sind die mikrostrukturierten Grünkörper zu sehen, und die Abbildungen 4.59 und 4.60 zeigen lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Formteils im Grün- und gesinterten Zustand. Aus diesen Abbildungen wird die sehr gute spanabhe-

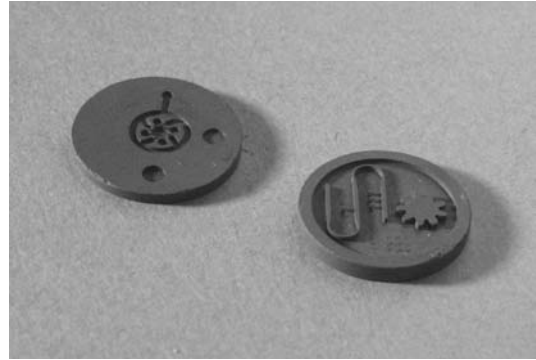


Abbildung 4.58: Die mikrogefrästen Bauteile im Grünzustand (links: Zyklonmischer, rechts: Teststruktur).

bende Bearbeitbarkeit der Keramik im Grünzustand und die präzise Maßhaltigkeit der gesinterten mikrostrukturierten Bauteile deutlich. Die geringe Expansion des gesinterten Bauteils, ist auf den etwas zu hoch eingestellten isostatischen Pressdruck zurückzuführen. Die unter dem Lichtmikroskop ausgemessenen Längenänderungen betragen innerhalb der Messgenauigkeit zwischen 16–24 μm , was einer relativen Längenzunahme von ca. 1–8 % entspricht. Durch die Aufnahme einer Pressdruckkurve unter isostatischen Bedingungen lässt sich der für eine Schwindungsfreiheit notwendige Pressdruck genauer ermitteln, so dass eine Erhöhung der Präzision noch möglich ist.

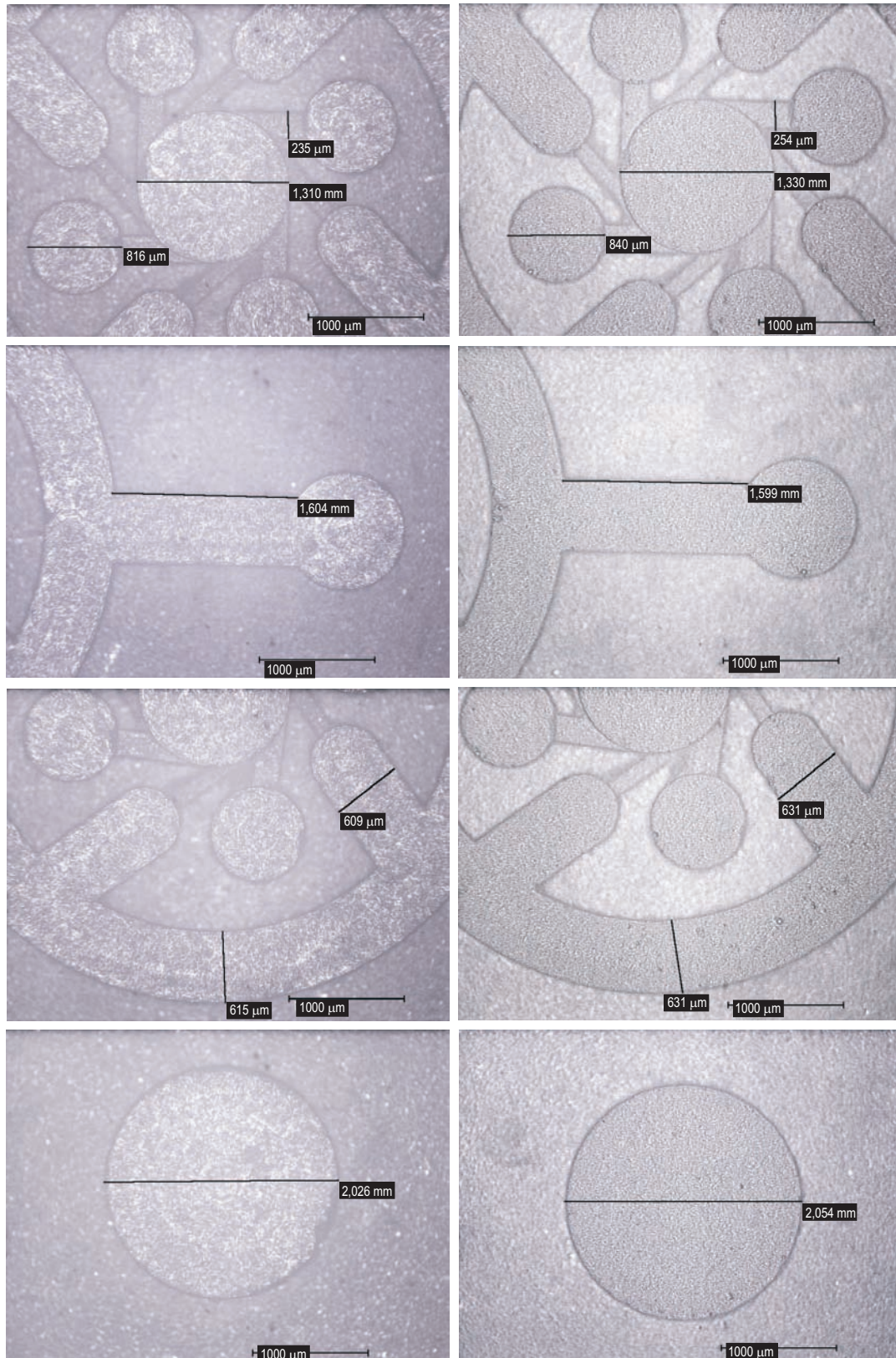


Abbildung 4.59: Lichtmikroskopische Aufnahmen des mikrogefrästen Zyklonmischers im Grünzustand (links) und gesintert (rechts).

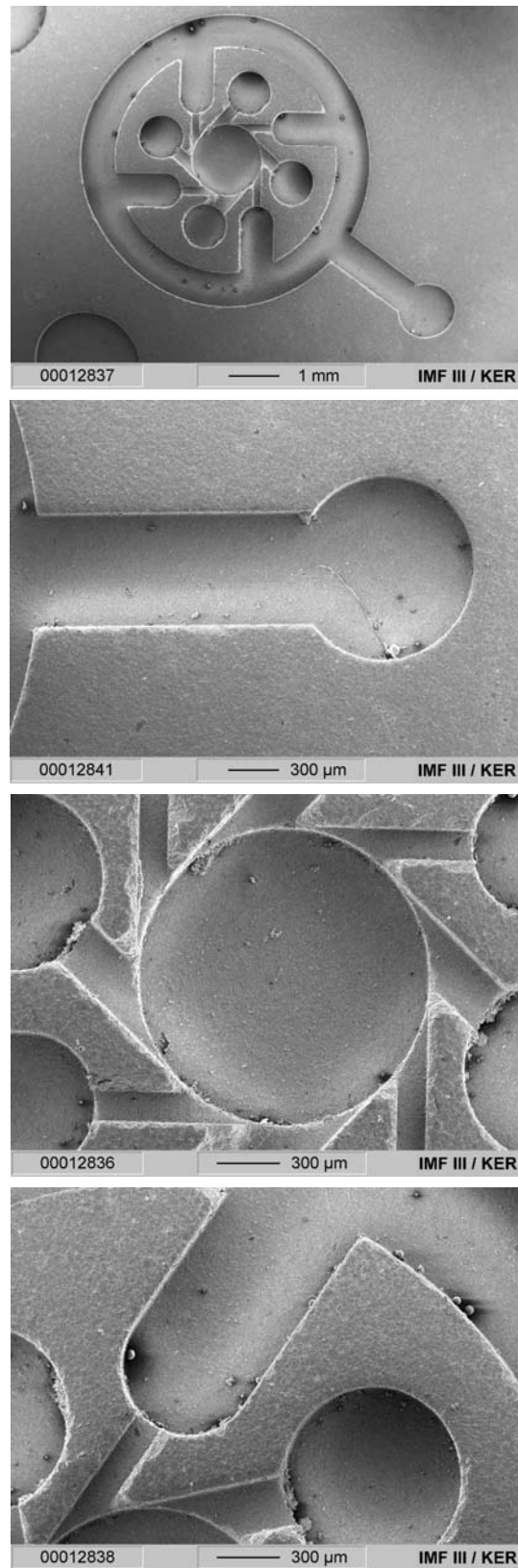


Abbildung 4.60: REM-Aufnahmen des gesinterten mikrogefrästen Zyklonmischers.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden oxidische Strukturkeramiken in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Mullit- ZrO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$, die über ein Reaktionsbindeverfahren hergestellt wurden, untersucht. Durch die Verwendung von ZrAl_3 als reaktive Komponente können ZTA Keramiken mit biaxialen Festigkeiten von 780 MPa und einem verminderten linearen Sinterschwund in der Größenordnung von ca. 5 % reaktionsgesintert werden. Eine Herstellung dieser Keramiken gestaltet sich allerdings schwierig, da wegen des geringen Anteils an organischem Binder und dem schlechten Verdichtungsverhalten des ZrAl_3 -Pulvers die Grünkörper eine geringe Formstabilität aufweisen. Ein möglicher Ansatzpunkt für eine Verbesserung des Kompaktierungsverhaltens ist der teilweise Ersatz der spröden intermetallischen Verbindung ZrAl_3 durch metallisches Aluminium. Das duktile Metall könnte als „metallischer Binder“ wirken und somit die Formstabilität und Packungsdichte der Grünkörper erhöhen.

Eine vollständige Kompensation des Sinterschwundes kann durch eine Kombination von $\text{ZrAl}_3/\text{ZrSi}_2$ oder $\text{ZrAl}_3/\text{ZrSi}_2$ als volumenvergrößernde Komponenten und der Verwendung eines *low loss* Binders auf Si-Basis erreicht werden. Aufgrund des relativ hohen Gehalts an organischem Binder zeigen die sprühgetrockneten Granulate ein sehr gutes Kompaktierungsverhalten, so dass die Gründichte durch eine Variation des Verdichtungsdruckes über weite Bereiche eingestellt werden kann und daher die für eine Volumenänderung von null notwendige Gründichte erreicht werden kann. Je nach Ausgangszusammensetzung, insbesondere dem Zr/Al/Si-Verhältnis, können Mullit- ZrO_2 oder $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$ hergestellt werden. Durch eine Variation der Zusammensetzung im System Mullit- ZrO_2 konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem ZrO_2 -Anteil sich die biaxialen Festigkeiten erhöhen. Eine Senkung der Sintertemperaturen ist durch die Verwendung von MgO als Sinteradditiv möglich. Dichte, reaktionsgesinterte Mullit- ZrO_2 Keramiken mit einer Zusammensetzung von ca. 45/55 Vol.-%, bei denen neben MgO zusätzlich Y_2O_3 als oxidischer Stabilisator verwendet wird, lassen sich bei Sintertemperaturen von 1450 °C herstellen. Aufgrund ihrer dichten Mikrostruktur weisen diese Keramiken biaxiale Festigkeiten von bis zu 630 MPa und Risszähigkeiten von ca. $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf. Schwindungsfrei reaktionsgesinterte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mullit-ZrO}_2$ Keramiken mit einer Zusammensetzung von ca. 25/45/30 Vol.-% zeigen vergleichbare mechanische Eigenschaften. Der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient der Keramiken liegt in einem Bereich zwischen $8\text{--}9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Gegenüber der schwindungsfreien Zirkon-Keramik konnten also sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient deutlich erhöht werden. Für eine technische Anwendung dieser Strukturkeramiken muss der Herstellungsprozess, insbesondere die Pulveraufbereitung, allerdings insoweit optimiert werden, dass für eine Erhöhung der Zuverlässigkeit reaktionsgesinteter Bauteile eine gleichmäßige Qualität der verwendeten Ausgangspulver der intermetallischen Phasen gewährleistet wird.

Während des Reaktionssinterns treten eine Reihe thermischer Effekte auf, die mit einer Masse- und/oder Längenänderung verbunden sind und daher ausführlich mit thermischen

Analysemethoden untersucht wurden. Die einzelnen Reaktionsschritte lassen sich mit steigender Temperatur wie folgt zusammenfassen:

- Pyrolyse des Binders
- Oxidation der intermetallischen Verbindungen
- Phasenbildungsreaktionen
- Sintern

Die Phasenentwicklung während der verschiedenen Stadien des Reaktionssinterprozesses wurde quantitativ anhand von Röntgendiffraktogrammen mit der Rietveld Methode bestimmt. Dabei zeigt es sich, dass sich Zirkon als intermediäre Phase bildet und bei Temperaturen größer als 1300 °C wieder zersetzt. Ab einer Temperatur von ca. 1300 °C findet eine Reaktion von Zirkon und Al_2O_3 zu Mullit und ZrO_2 statt, die bei ca. 1400 °C abgeschlossen ist. Am Ende des Reaktionssinterns bestehen die Keramiken je nach Zr/Al/Si-Verhältnis aus Mullit, t-, c-, m- ZrO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Ergebnisse der Phasenanalyse zeigen, dass die Sinterbedingungen einen großen Einfluss auf die Gewichtsanteile der einzelnen ZrO_2 -Modifikationen der gesinterten Keramiken haben.

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionssinterverfahren wird die Volumenexpansion des ZrAl_3 während der stark exothermen Reaktion mit Luftsauerstoff ausgenutzt, um den Sinterschwund zu kompensieren. Für eine kontrollierte Prozessführung ist es daher wichtig, die Kinetik dieser heterogenen nicht-katalytischen Gas-Feststoff Reaktion beschreiben zu können. Daher wurde eine detaillierte kinetische Analyse auf der Grundlage thermogravimetrischer Daten durchgeführt. Das Ziel, das hierbei verfolgt wurde war, ein möglichst einfaches, semiempirisches Zeitgesetz zu finden, das die Kinetik der Reaktion über ein großes Temperatur-Zeit-Umsatz-Feld beschreibt und in Einklang mit den zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen steht. Die gängigen Zeitgesetze, die für die Beschreibung der Kinetik von heterogenen Reaktionen verwendet werden, speziell auch kinetische Modelle aus dem Gebiet der Metalloxydation, wurden auf ihre Anwendbarkeit getestet. Eine sehr gute Beschreibung der Oxidationskinetik von ZrAl_3 -Pulver gelingt mit einem kubischen Potenzgesetz oder einem verallgemeinerten n-dimensionalen Avrami-Gesetz, was auf einen diffusionskontrollierten Oxidationsmechanismus hinweist.

Mit den ermittelten kinetischen Parametern, die die Oxidationsreaktion auf der Pulverpartikel-Ebene (*Mikrokinetik*) beschreiben, kann ein allgemeineres Modell aufgestellt werden, das zusätzlich noch die Diffusion des gasförmigen Reaktionspartners durch die poröse Feststoffmatrix sowie eine Energiebilanzgleichung berücksichtigt. Dieses Reaktions-Diffusions Modell, das als vereinfachtes Modell für den Oxidationsschritt während des Reaktionssinterns angesehen werden kann, wurde numerisch mit der Methode der Geraden gelöst. Die Ergebnisse der eindimensionalen Simulation zeigen, dass die Parameter, die den Wärme- und Massentransfer beschreiben, die Ofentemperaturführung sowie die Probengröße signifikante Einflüsse auf die Oxidation der ZrAl_3 -Grünkörper haben. Ein Vergleich mit Experimenten zeigt, dass das aufgestellte Modell den Reaktionsverlauf sehr gut beschreiben und somit für die Planung von Temperaturprogrammen herangezogen werden kann. Mögliche Ansatzpunkte für eine Verbesserung des Modells ist die Erweiterung auf ein dreidimensionales Modell, so dass auch kompliziertere Geometrien beschrieben werden können, wobei ein erster Schritt ein zweidimensionales Modell mit Zylindersymmetrie wäre. Für eine Beschreibung des Reaktionssinterprozesses von

ZrAl₃/ZrSi₂- oder ZrAl₃/Zr₂Si-Mischungen muss ein detaillierteres Modell aufgestellt werden, das die zusätzliche reaktive Komponente und die Änderung der physikalischen Eigenschaften während des Prozesses, sowie Sintereffekte, die bei höheren Temperaturen auftreten können, berücksichtigt.

Interessante Anwendungsbereiche ergeben sich aus der Möglichkeit einer spanabhebenden Formgebung kaltisostatisch verdichteter Grünkörper. Die einfache Bearbeitbarkeit im Grünzustand gewährleistet einen geringen Werkzeugverschleiss und wegen der Maßhaltigkeit des Reaktionssinterprozesses entfällt eine aufwendige Nachbearbeitung im gesinterten Zustand. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Mikrostrukturierung zeigen das Potential dieses Materials, wobei detailliertere Untersuchungen, z. B. zur Maßhaltigkeit und Reproduzierbarkeit, noch ausstehen. Neben der Mikrotechnik ist vor allem auch die Dentaltechnik als mögliches Anwendungsfeld dieser neu entwickelten Keramiken zu nennen.

Literaturverzeichnis

- [1] CAHN, R.W. (Hrsg.) ; HAASEN, P. (Hrsg.) ; KRAMER, E. J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology*. Bd. 11: *Structure and Properties of Ceramics*. VCH, 1994
- [2] GREIL, P.: Near net shape manufacturing of ceramics. In: *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999), S. 64–68
- [3] LUSS, D.: Reaction Engineering of Advanced Ceramic Materials. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), Nr. 8, S. 1979–1999
- [4] HLAVACEK, V. ; PUSZYNSKI, J. A.: Chemical Engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials. In: *Industrial Engineering & Chemical Research* 35 (1996), S. 349–377
- [5] CLAUSSEN, N. ; LE, T. ; WU, S.: Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina. In: *Journal of the European Ceramic Society* 5 (1989), S. 29–35
- [6] WU, S. ; HOLZ, D. ; CLAUSSEN, N.: Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxid Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 4, S. 970–980
- [7] CLAUSSEN, N.: Processing, reaction mechanisms and properties of oxidation-formed Al₂O₃-matrix composites. In: *Journal de Physique IV* 3 (1993), S. 1327–1334
- [8] HOLZ, D. ; RÖGER, M. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Mechanical properties of reaction-bonded Al₂O₃/ZrO₂ composites. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 15 (1994), Nr. 5, S. 651–658
- [9] ZHANG, C. ; VLAJIC, M. D. ; KRISTIC, V. D. ; HASSELMANN, D. P. H.: Sintering and Thermal Conductivity of Low Shrinkage Al₂O₃ Based Ceramics. In: *Science of Sintering* 28 (1996), Nr. 3, S. 165–173
- [10] HOLZ, D. ; PAGEL, S. ; BOWEN, C. ; WU, S. ; CLAUSSEN, N.: Fabrication of low-to-Zero Shrinkage Reaction-Bonded Mullite Composites. In: *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996), S. 255–260
- [11] SHE, J. H. ; SCHNEIDER, H. ; INOUE, T. ; SUZUKI, M. ; SODEOKA, S. ; UENO, K.: Fabrication of low-shrinkage reaction-bonded alumina-mullite composites. In: *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001), S. 105–109
- [12] WU, S. ; CLAUSSEN, N.: Reaction Bonding and Mechanical Properties of Mullite/Silicon Carbide Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), Nr. 11, S. 2898–2904

- [13] GREIL, P.: Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), S. 1905–1914
- [14] GREIL, P.: Polymer Derived Engineering Ceramics. In: *Advanced Engineering Ceramics* 2 (2000), Nr. 6, S. 339–348
- [15] GREIL, P.: Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), Nr. 4, S. 835–848
- [16] HENNIGE, V. D. ; HAUSSELT, J. ; RITZHAUPT-KLEISSL, H.-J. ; WINDMANN, T.: Shrinkage-free ZrSiO₄-ceramics: Characterisation and Applications. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), S. 2901–2908
- [17] HENNIGE, V. D.: *Verfahrens- und Werkstoffentwicklung zur Herstellung oxidkeramischer Mikroformteile mit minimiertem Sinterschrumpf*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diss., 1998
- [18] Kap. 3.6.4.4 In: BINDER, J. R. ; RAY, S. ; KLOSE, E.: *Schwindungsfreie Keramiken im System Zr-Si-O*. Deutscher Wirtschaftsdienst, 2002 (Technische keramische Werkstoffe)
- [19] ALATALO, M. ; WEINERT, M. ; WATSON, R. E.: Stability of Zr-Al alloys. In: *Physical Review B* 57 (1997), Nr. 4, S. R2009–R2012
- [20] MURRAY, J. ; PERUZZI, A. ; ABRIATA, J. P.: The Al-Zr (Aluminium-Zirconium) System. In: *Journal of Phase Equilibria* 13 (1992), Nr. 3, S. 277–291
- [21] ONDIK, H. M. (Hrsg.) ; MCMURDIE, H. F. (Hrsg.): *Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems*. The American Ceramic Society, 1998
- [22] OKAMOTO, H.: The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990), Nr. 5
- [23] GRECA, M. C. ; EMILIANO, J. V. ; AES, M. S.: Revised Phase Equilibrium Relationships in the System Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. In: *Journal of the European Ceramic Society* 9 (1992), S. 271–283
- [24] PASK, J. A.: Phase equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ system with emphasis on mullite. In: *Materials Science Forum* 34–36 (1988), S. 1–8
- [25] LAKIZA, S. M. ; LOPATO, L. M.: Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 4, S. 893–902
- [26] BUTTERMANN, W. C. ; FOSTER, W. R.: Zircon Stability and the ZrO₂-SiO₂ Phase Diagram. In: *American Mineralogist* 52 (1967), S. 880–885
- [27] SCHNEIDER, H. ; OKADA, K. ; PASK, J.: *Mullite and Mullite Ceramics*. John Wiley & Sons: New York, 1994
- [28] FISCHER, R. X. ; SCHNEIDER, H. ; VOLL, D.: Formation of Aluminum rich 9:1 Mullite and its Transformation to Low Alumina Mullite upon Heating. In: *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996), S. 109–113

- [29] BAN, T. ; OKADA, K.: Structure Refinement of Mullite by the Rietveld Method and a New Method for Estimation of Chemical Composition. In: *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992), Nr. 1, S. 227–230
- [30] KISI, E. H. ; HOWARD, C. J.: Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. In: *Key Engineering Materials* 153–154 (1998), S. 1–36
- [31] HANNINK, R. H. J. ; KELLY, P. M. ; MUDDLE, B. C.: Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 3, S. 461–487
- [32] RIETVELD, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), S. 151–152
- [33] RIETVELD, H.: A Profile Refinement method for Nuclear and Magnetic Structures. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), S. 65–71
- [34] YOUNG, R. A. (Hrsg.): *The Rietveld Method*. IUCr / Oxford University Press, 1995
- [35] LANGFORD, J. I. ; LOUËR, D.: Powder diffraction. In: *Reports on Progress in Physics* 59 (1996), S. 131–234
- [36] HILL, R. J. ; HOWARD, C. J.: Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. In: *Journal of Applied Crystallography* 20 (1987), S. 467–474
- [37] HILL, R. J.: Expanded Use of the Rietveld Method in Studies of Phase Abundance in Multiphase Mixtures. In: *Powder Diffraction* 6 (1991), Nr. 2, S. 74–77
- [38] BISH, D. L. (Hrsg.) ; POST, J. E. (Hrsg.): *Reviews in Mineralogy*. Bd. 20: *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, 1989
- [39] MADSEN, I. C. ; SCARLETT, N. V. Y. ; CRANSWICK, L. M. D. ; LWIN, T.: Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h. In: *Journal of Applied Crystallography* 34 (2000), S. 409–426
- [40] SCARLETT, N. V. Y. ; MADSEN, I. C. ; CRANSWICK, L. M. D. ; LWIN, T. ; GROLEAU, E. ; STEPHENSON, G. ; AYLMOORE, M. ; AGRON-OLSHINA, N.: Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals. In: *Journal of Applied Crystallography* 35 (2002), S. 383–400
- [41] BALZAR, D. ; LEDBETTER, H.: Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite. In: *American Mineralogist* 78 (1993), S. 1192–1196
- [42] ISHIZAWA, N. ; MIYATA, T. ; MINATO, I. ; MARUMO, F. ; IWAI, S.: A Structural Investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K. In: *Acta Crystallographica B* 36 (1980), S. 228–230

- [43] MURSIC, Z. ; VOGT, T. ; BOYSEN, H. ; FREY, F.: Single-Crystal Neutron Diffraction Study of Metamict Zircon up to 2000 K. In: *Journal of Applied Crystallography* 25 (1992), S. 519–523
- [44] HOWARD, C. J.: Structures of the ZrO₂ Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction. In: *Acta Crystallographica B* 44 (1988), S. 116–120
- [45] TAS, A. C. ; AKINC, M.: Phase Relations in the System Ce₂O₃-Al₂O₃ in Inert and Reducing Atmospheres. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), Nr. 11, S. 2961–2967
- [46] MA, Y. ; RØMMING, C. ; LEBECH, B. ; GJØNNES, J. ; TAFTØ, J.: Structure Refinement of Al₃Zr using Single-Crystal X-ray Diffraction, Powder Neutron Diffraction and CBED. In: *Acta Crystallographica B* 48 (1992), S. 11–16
- [47] WILSON, C. G.: The Crystal Structure of ZrAl₂. In: *Acta Crystallographica* 12 (1959), S. 660–662
- [48] ROZENBAND, V. I. ; VAGANOVA, N. I.: A Strength Model of Heterogeneous Ignition of Metal Particles. In: *Combustion and Flame* 88 (1992), S. 113–118
- [49] RODE, H. ; ORLICKI, D. ; HLAVACEK, V.: Reactivity, Experimental Strategy and Reaction Rate Data Evaluation in Noncatalytic Gas-Solid Systems. In: *Chemical Engineering Science* 49 (1994), S. 4103–4120
- [50] WAGNER, C.: Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* B21 (1933), S. 25–41
- [51] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 1972
- [52] FROMHOLD, A. T.: *Theory of Metal Oxidation: I. Fundamentals*. North Holland, New York, 1976
- [53] CABRERA, N. ; MOTT, N. F.: Theory of the Oxidation of Metals. In: *Reports on Progress in Physics* 12 (1949), S. 163–184
- [54] LAWLESS, K. R.: The oxidation of metals. In: *Reports on Progress in Physics* 37 (1974), S. 231–316
- [55] RODE, H. ; HLAVACEK, V.: Detailed Kinetics of Titanium Nitride Synthesis. In: *AIChE Journal* 41 (1995), Nr. 2, S. 377–388
- [56] BROWN, M. E. ; MACIEJEWSKI, M. ; S, . V. ; NOMEN, R. ; SEMPERE, J. ; BURNHAM, A. ; OPFERMANN, J. ; STREY, R. ; ANDERSON, H. L. ; KEMMLER, A. ; KEULEERS, R. ; JANSSENS, J. ; DESSEYN, H. O. ; LI, Chao-Rui ; TANG, Tong B. ; RODUIT, B. ; MALEK, J. ; MITSUHASHI, T.: Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. In: *Thermochimica Acta* 355 (2000), S. 125–143

- [57] MACIEJEWSKI, M.: Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project – the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. In: *Thermochimica Acta* 355 (2000), S. 145–154
- [58] VYAZOVKIN, S.: Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel? In: *Thermochimica Acta* 355 (2000), S. 155–163
- [59] BURNHAM, A. K.: Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project – multi-thermal history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. In: *Thermochimica Acta* 355 (2000), S. 165–170
- [60] RODUIT, B.: Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project – numerical techniques and kinetics of solid state processes. In: *Thermochimica Acta* 355 (2000), S. 171–180
- [61] Kap. 3 In: BAMFORD, C. H. (Hrsg.) ; TIPPER, C. F. H. (Hrsg.): *Comprehensive chemical kinetics*. Bd. 22: *Reactions in the solid state*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980
- [62] KOGA, N. ; TANAKA, H.: A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids. In: *Thermochimica Acta* 388 (2002), S. 41–61
- [63] FLYNN, J. H. ; WALL, L. A.: General treatment of the thermogravimetry of polymers. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards–A. Physics and Chemistry* 70A (1966), Nr. 6, S. 487–523
- [64] FLYNN, J. H.: The 'Temperature Integral' – Its use and abuse. In: *Thermochimica Acta* 300 (1997), S. 83–92
- [65] BAITALOW, F. ; SCHMIDT, H.-G. ; WOLF, G.: Formal kinetic analysis of processes in the solid state. In: *Thermochimica Acta* 337 (1999), S. 111–120
- [66] OPFERMANN, J.: Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 60 (2000), S. 641–658
- [67] NETZSCH. *Thermokinetics Handbuch*. 2002
- [68] VYAZOVKIN, S. ; WIGHT, C. A.: Kinetics in Solids. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 48 (1997), S. 125–149
- [69] FRIEDMAN, H. L.: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry – application to a phenolic plastic. In: *Journal of Polymer Science Part C* 6 (1965), S. 183–195
- [70] OZAWA, T.: A new method of analyzing thermogravimetric data. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965), S. 1881–1886
- [71] VYAZOVKIN, S.: Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. In: *Journal of Computational Chemistry* 18 (1997), Nr. 3, S. 393–402

- [72] SHAH, A. ; MCINTOSH, A. ; BRINDLEY, J. ; GRIFFITHS, J. ; POURKASHANIAN, M.: The effect of oxygen starvation on ignition phenomena in a reactive solid containing a hot-spot. In: *Combustion Theory and Modelling* 7 (2003), S. 509–523
- [73] GAUS, S. P. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. S.: Controlled Firing of Reaction-Bonded Aluminum Oxide (RBAO) Ceramic: Part I, Continuum-Model Predictions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 4, S. 897–908
- [74] GAUS, S. P. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. S.: Controlled Firing of Reaction-Bonded Aluminum Oxide (RBAO) Ceramic: Part II, Experimental Results. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 4, S. 909–915
- [75] HEMMINGER, W. F. ; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989
- [76] PARKER, W. J. ; JENKINS, R. J. ; BUTLER, C. P. ; ABBOTT, G. L.: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 9, S. 1679–1684
- [77] CAPE, J. A. ; LEHMAN, G. W.: Temperature and Finite-Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 7, S. 1909–1913
- [78] LARSON, A. C. ; DREELE, R. B. V. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748. 2000
- [79] THOMPSON, P. ; COX, D. E. ; HASTINGS, B.: Rietveld Refinement of Debeye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 . In: *Journal of Applied Crystallography* 20 (1987), S. 79–83
- [80] FINGER, L. W. ; COX, D. E. ; JEPHCOAT, A. P.: A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. In: *Journal of Applied Crystallography* 27 (1994), S. 892–900
- [81] DIN 66133. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. 1993
- [82] MA, Z. ; MERKUS, H. G. ; DE SMET, J. G. A. E. ; HEFFELS, C. ; SCARLETT, B.: New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. In: *Powder Technology* 111 (2000), S. 66–78
- [83] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), S. 309–319
- [84] LOUDON, R.: The Raman effect in crystals. In: *Advances in Physics* 50 (2001), Nr. 7, S. 813–864
- [85] WEIBULL, W. *A Statistical Theory of the Strength of Materials*. Ing. Handl., Vol. 151 Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag, Stockholm. 1939

- [86] KHALILI, A. ; KROMP, K.: Statistical properties of Weibull estimators. In: *Journal of Materials Science* 26 (1991), S. 6741–6752
- [87] GRIFFITH, A. A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A221 (1921), S. 163–198
- [88] MUNZ, D. ; FETT, T. ; ILSCHNER, B. (Hrsg.): *Werkstoff-Forschung und -Technik*. Bd. 8: *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong, 1989
- [89] FETT, T. *Stress Intensity Factors and Weight Functions for the Edge Cracked Plate Calculated by the Boundary Collocation Method*. Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 4791. 1990
- [90] MARTINČEK, G.: The Determination of Poisson's Ratio and the Dynamic Modulus of Elasticity from the Frequencies of Natural Vibration in Thick Circular Plates. In: *Journal of Sound Vibration* 2 (1965), Nr. 2, S. 116–127
- [91] ASTM E1876-99. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. American Society for Testing and Materials. 1999
- [92] KEMATICK, R. J. ; FRANZEN, H. F.: Thermodynamic Study of the Zirconium-Aluminum System. In: *Journal of Solid State Chemistry* 54 (1984), S. 226–234
- [93] BARIN, I.: *Thermochemical Data of pure substances*. 3. VCH, 1995
- [94] LIPPENS, B. C. ; DE BOER, J. H.: Study of Phase Transformations during Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction. In: *Acta Crystallographica* 17 (1964), S. 1312–1321
- [95] LEVIN, I. ; BRENDON, D.: Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structure and Transition Sequences. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 8, S. 1995–2012
- [96] BECK, A. F. ; HEINE, M. A. ; CAULE, E. J. ; PRYOR, M. J.: The Kinetics of the Oxidation of Al in Oxygen at High Temperature. In: *Corrosion Science* 7 (1967), S. 1–22
- [97] SUVACI, E. ; SIMKOVICH, G. ; MESSING, G. L.: The Reaction-Bonded Aluminum Oxide Process: I, The Effect of Attrition Milling on the Solid State Oxidation of Aluminum Powder. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 2, S. 299–305
- [98] PORTO, S. P. S. ; KRISHNAN, R. S.: Raman Effect of Corundum. In: *The Journal of Chemical Physics* 47 (1967), Nr. 3, S. 1009–1012
- [99] ANASTASSAKIS, E. ; PAPANICOLAOU, B. ; ASHER, I. M.: Lattice Dynamics and Light Scattering in Hafnia and Zirconia. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36 (1975), S. 667–676

- [100] FEINBERG, A. ; PERRY, C. H.: Structural Disorder and Phase Transitions in ZrO₂-Y₂O₃ System. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42 (1981), S. 513–518
- [101] HIRATA, T. ; ASARI, E. ; KITAJIMA, M.: Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO₂ Polymorphs Doped with Y₂O₃ or CeO₂ . In: *Journal of Solid State Chemistry* 110 (1994), S. 201–207
- [102] QUINTARD, P. E. ; BARBÉRIS, P. ; MIGORODSKY, A. P. ; MERLE-MÉJEAN, T.: Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002), Nr. 7, S. 1745–1749
- [103] PALJEVIĆ, M.: Change of oxidation kinetics in the Zr-Al-System. In: *Journal of the Less-Common Metals* 157 (1990), S. 289–293
- [104] PALJEVIĆ, M.: High-temperature oxidation behaviour in the Zr-Al system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 204 (1994), S. 119–126
- [105] VAN ROSSUM, G. [u. a.]: *The Python programming language*. 1991–. – <http://www.python.org/>
- [106] JONES, E. ; OLIPHANT, T. ; PETERSON, P. [u. a.]: *SciPy: Open source scientific tools for Python*. 2001–. – <http://www.scipy.org/>
- [107] NELDER, J. A. ; MEAD, R.: A Simplex Method for Function Minimization. In: *The Computer Journal* 7 (1965), S. 308–313
- [108] BENOIT, P. M. D. ; FERRILLO, R. R. ; GRANZOW, A. H.: Kinetic Applications of Thermal Analysis, A Comparison of Dynamic and Isothermal Methods. In: *Journal of Thermal Analysis* 30 (1985), S. 869–877
- [109] RODUIT, B.: Prediction of the progress of solid-state reactions under different temperature modes. In: *Thermochimica Acta* 388 (2002), S. 377–387
- [110] RODUIT, B. ; MACIEJEWSKI, M. ; BAIKER, A.: Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas-solid reactions – parametric sensitivity of thermal analysis. In: *Thermochimica Acta* 282/283 (1996), S. 101–119
- [111] GOTOR, F. J. ; CRIADO, J. M. ; MALEK, J. ; KOGA, N.: Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. In: *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), S. 10777–10782
- [112] PÉREZ-MAQUEDA, L. A. ; CRIADO, J. M. ; GOTOR, F. J. ; MÁLEK, J.: Advantages of Combined Kinetic analysis of Experimental Data Obtained under Any Heating Profile. In: *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 2862–2868
- [113] CRIADO, J. M. ; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. ; GOTOR, F. J. ; MÁLEK, J. ; KOGA, N.: A unified Theory for the Kinetic Analysis of Solid State Reactions under any Thermal Pathway. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72 (2003), S. 901–906

- [114] PALJEVIĆ, M.: Non-selective oxidation of $ZrAl_3$. In: *Journal of the Less-Common Metals* 175 (1991), S. 289–294
- [115] WATSON, M. J. ; HARMER, M. P. ; CHAN, H. M. ; CARAM, H. S.: Ignition Phenomena and Controlled Firing of Reaction-Bonded Aluminum Oxide. In: *Acta Materialia* 49 (2001), S. 1095–1103
- [116] DANDEKAR, H. W. ; PUSZYNSKI, J. A. ; HLAVACEK, V.: Two-dimensional Numerical Study of Cross-Flow Filtration Combustion. In: *AIChE Journal* 36 (1990), Nr. 11, S. 1649–1160
- [117] MERCER, G. N. ; WEBER, R. O. ; GRAY, B. F. ; WATT, S. D.: Combustion Pseudo-Waves in a System with Reactant Consumption and Heat Loss. In: *Mathematical and Computer Modelling* 24 (1996), Nr. 8, S. 29–38
- [118] MERCER, G. N. ; WEBER, R. O.: Combustion waves in two dimensions and their one-dimensional approximation. In: *Combustion Theory and Modelling* 1 (1997), S. 157–165
- [119] SMITH, D. D.: *Numerical Solution of partial differential equations Finite Difference Methods*. 3. Clarendon Press Oxford, 1985 (Oxford Applied Mathematics and Computing Science)
- [120] HAIRER, E. ; WANNER, G.: *Springer Series in Computation Mathematics*. Bd. 14: *Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer Verlag Berlin, 1991
- [121] ANSELMINI-TAMBURINI, U. ; SPINOLO, G. ; MUNIR, Z. A.: Mechanistic Observations on the Combustion Synthesis of Pure and Yttria-Doped ZrO_2 . In: *Journal of Materials Science and Processing* 1 (1993), Nr. 5, S. 323–333
- [122] TSUKUMA, Koji: Conversion from $\beta-Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ to $\alpha-Al_2O_3$ in Tetragonal ZrO_2 Matrix. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 12, S. 3219–3221
- [123] HOWARD, C. J. ; HILL, R. J.: The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. In: *Journal of Materials Science* 26 (1991), S. 127–134
- [124] HILL, R. J. ; REICHERT, B. E.: Measurement of Phase Abundance in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia by Rietveld Analysis of X-ray Diffraction Data. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 10, S. 2822–2827
- [125] CLAUSSEN, N. ; RÜHLE, M.: Design of transformation-toughened ceramics. In: HEUER, A. H. (Hrsg.) ; HOBBS, L. W. (Hrsg.): *Advances in Ceramics* Bd. 3 The American Ceramic Society, Inc. Columbus Ohio, 1981, S. 137–163
- [126] IMOSE, M. ; OTHA, A. ; TAKANO, Y. ; YOSHINAKA, M. ; HIROTA, K. ; YAMAGUCHI, O.: Low-Temperature Sintering of Mullite/Yttria-Doped Zirconia Composites in the Mullite-Rich Region. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 4, S. 1050–52

- [127] ISHITSUKA, M. ; SATO, T. ; ENDO, T. ; SHIMADA, M.: Sintering and Mechanical Properties of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystal/Mullite Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987), Nr. 11, S. C-342-C-346
- [128] SACKS, M. D. ; WANG, K. ; SCHEIFFELE, G. W. ; BOZKURT, N.: Effect of Composition on Mullitization Behavior of α -Alumina/Silica Microcomposite Powders. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 3, S. 663-672
- [129] RUPO, E. D. ; ANSEAU, M. R.: Solid State Reactions in the ZrO₂·SiO₂- α -Al₂O₃ System. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), S. 114-118
- [130] SCHEPPOKAT, S. ; JANSSEN, R. ; CLAUSSEN, N.: Phase development and Shrinkage of Reaction-Bonded mullite Composites with Silicon Carbide of Different Particle Sizes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 2, S. 319-324
- [131] WU, S. ; CHAN, H. M. ; HARMER, M. P.: Reaction-Forming of Mullite Ceramics Using an Aqueous Milling Medium. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 6, S. 1579-1582
- [132] DANZER, R. ; BÖRGER, A. ; SUPANCIC, P. ; VILLANUEVA, M. A. R.: Ein einfacher Festigkeitsversuch für Scheiben aus spröden Werkstoffen. In: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 34 (2003), S. 490-498
- [133] DANZER, R. ; LUBE, T. ; SUPANCIC, P.: Monte Carlo Simulations of strength distributions of brittle materials - Type of distribution, specimen and sample size. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 92 (2001), Nr. 7, S. 773-783
- [134] GERMAN, R. M.: *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Inc., 1996

A Ergänzende Abbildungen

A.1 Weibull-Diagramme

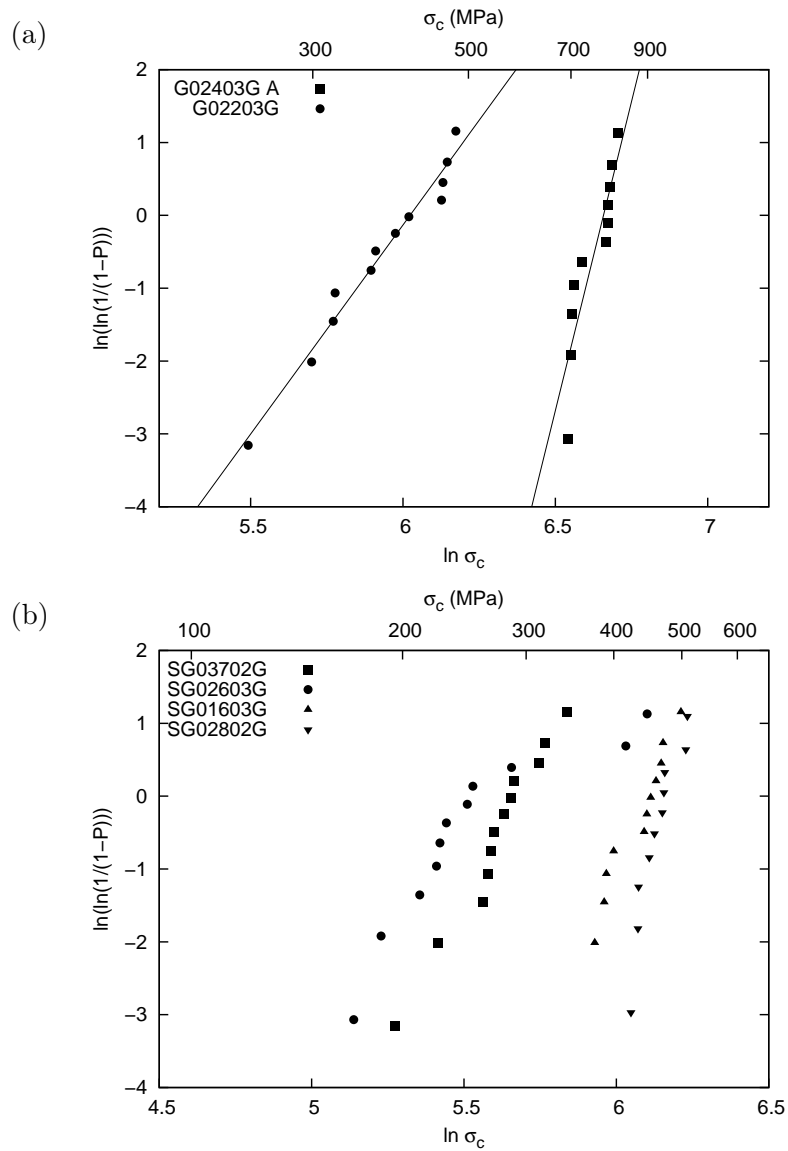


Abbildung A.1: Weibull-Diagramme. (a) G02403G A und G02203G und (b) ZTM Keramiken.

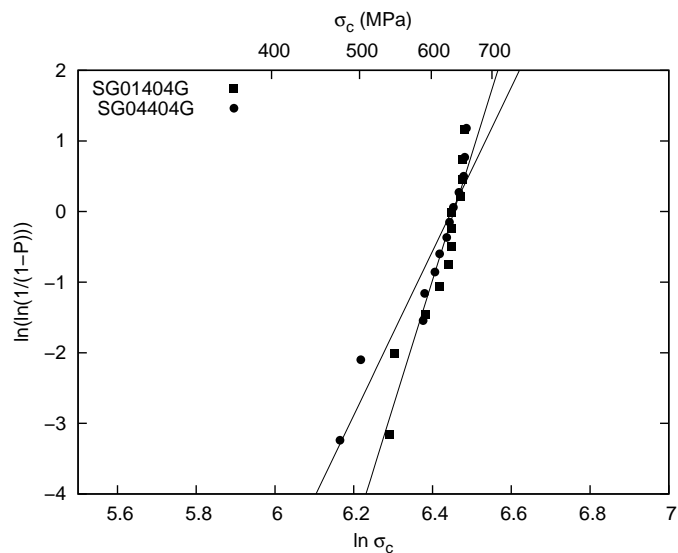


Abbildung A.2: Weibull-Diagramme der Keramiken SG01404G und SG04404G.

A.2 Röntgendiffraktogramme

ZTM Keramiken

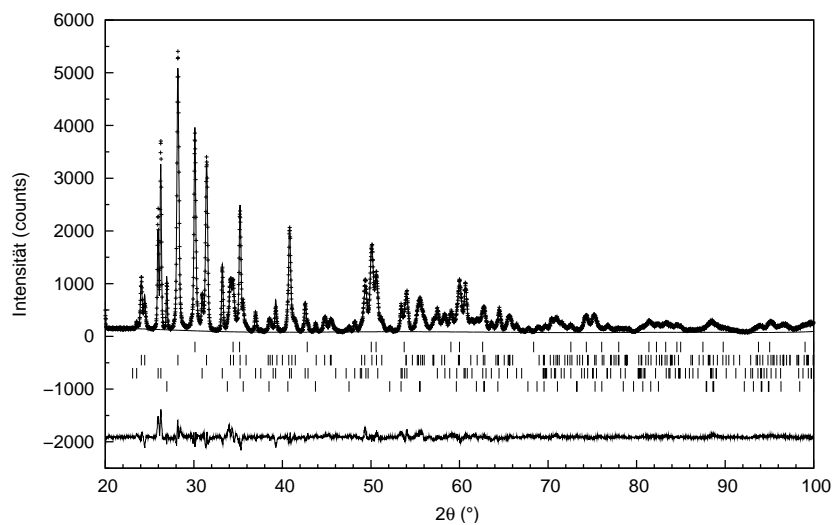


Abbildung A.3: Rietveld-Plot der Keramik SG03702G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, Mullit und Zirkon (von oben nach unten).

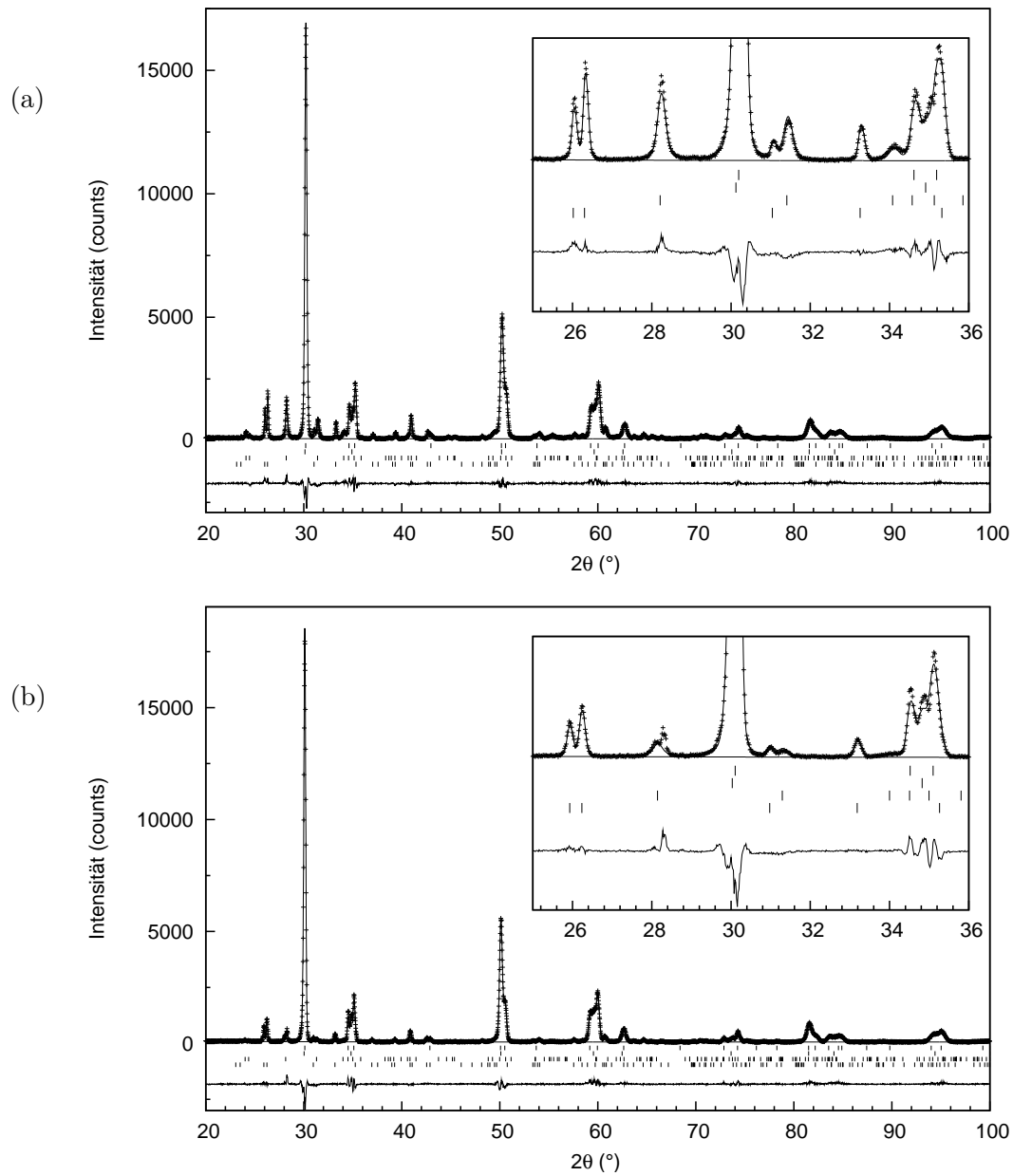


Abbildung A.4: Rietveld-Plot der Keramiken (a) SG01603G und (b) SG02802G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂ und Mullit (von oben nach unten).

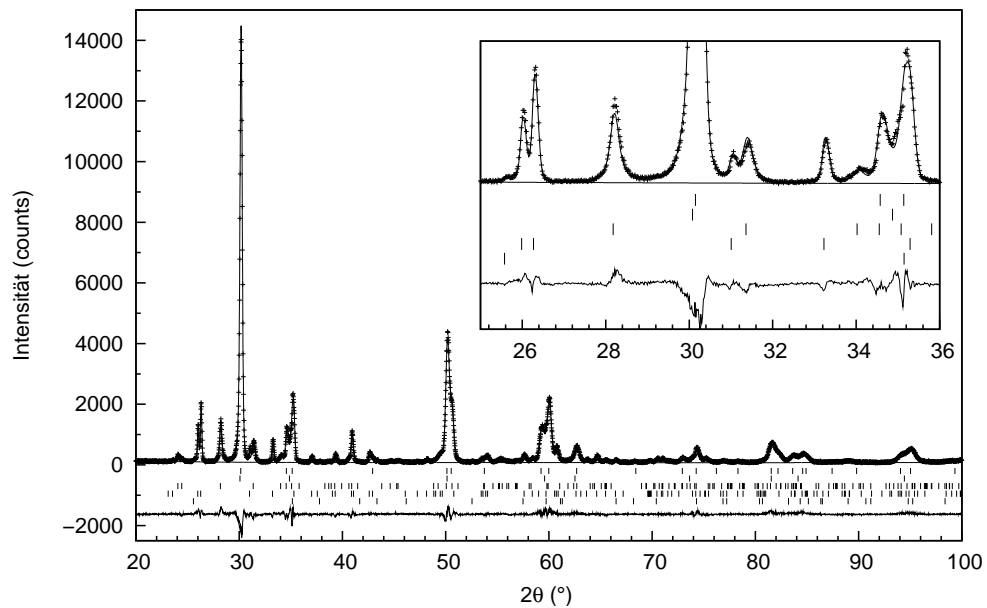


Abbildung A.5: Rietveld-Plot der Keramik SG02603G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, Mullit und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (von oben nach unten).

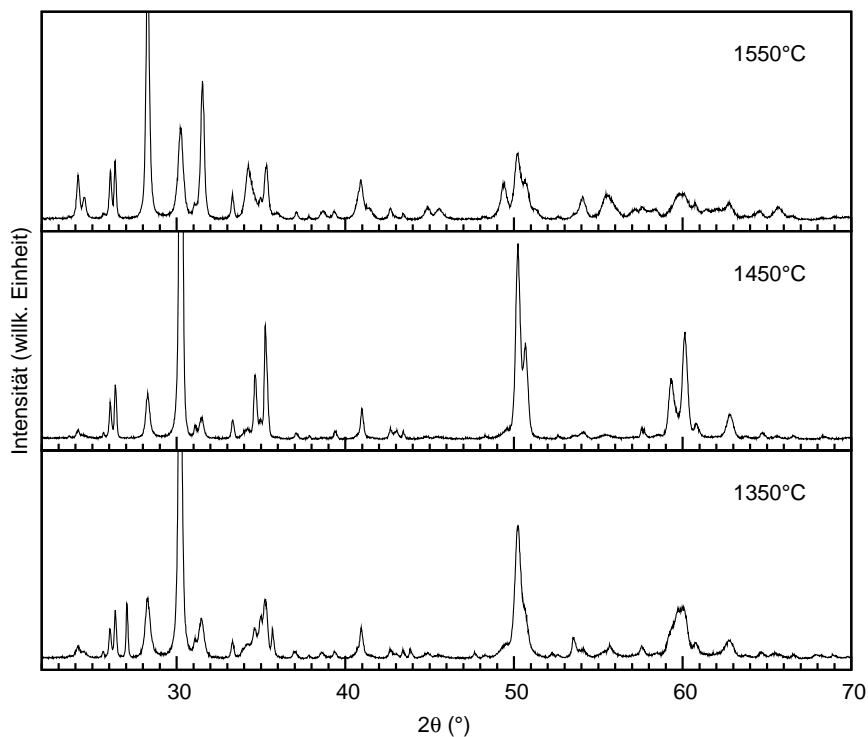


Abbildung A.6: Phasenänderung während der Temperaturbehandlung der Formkörper (SG04404G).

AMZ Keramiken

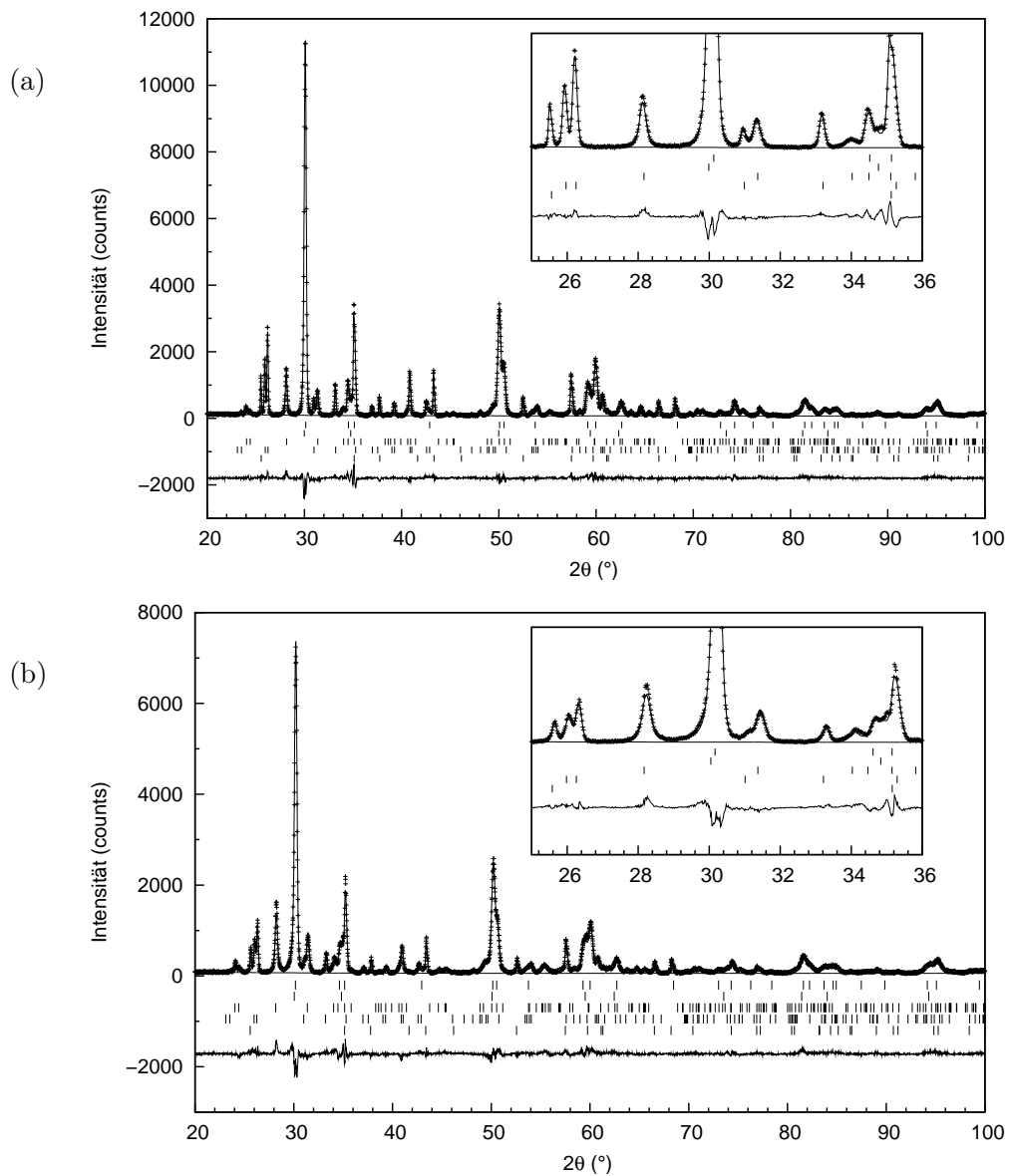


Abbildung A.7: Rietveld-Plot der Keramiken (a) SG01802G und (b) SG021002G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂, Mullit und α -Al₂O₃ (von oben nach unten).

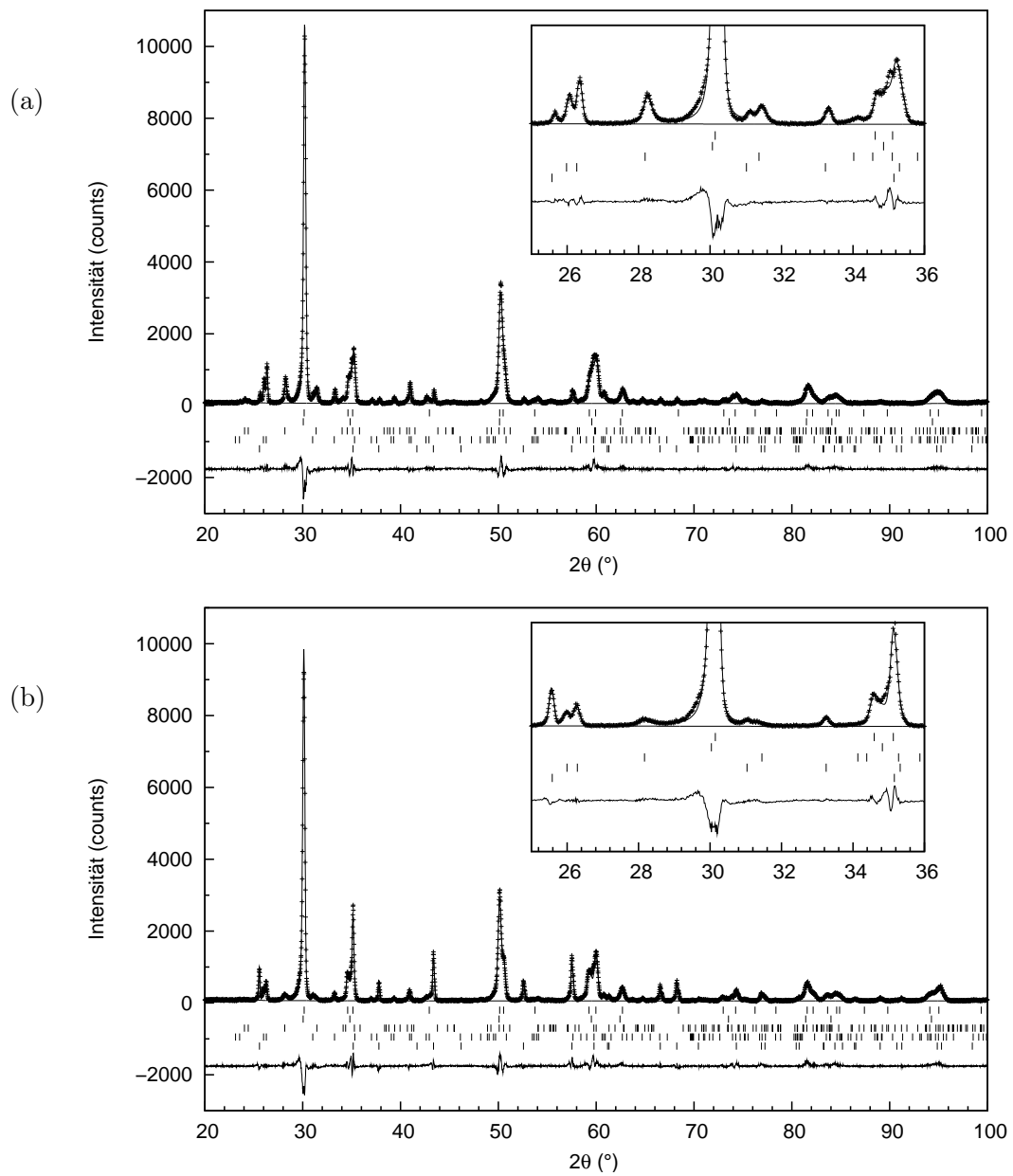


Abbildung A.8: Rietveld-Plot der Keramiken (a) SG031002G und (b) SG041002G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, Mullit und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (von oben nach unten).

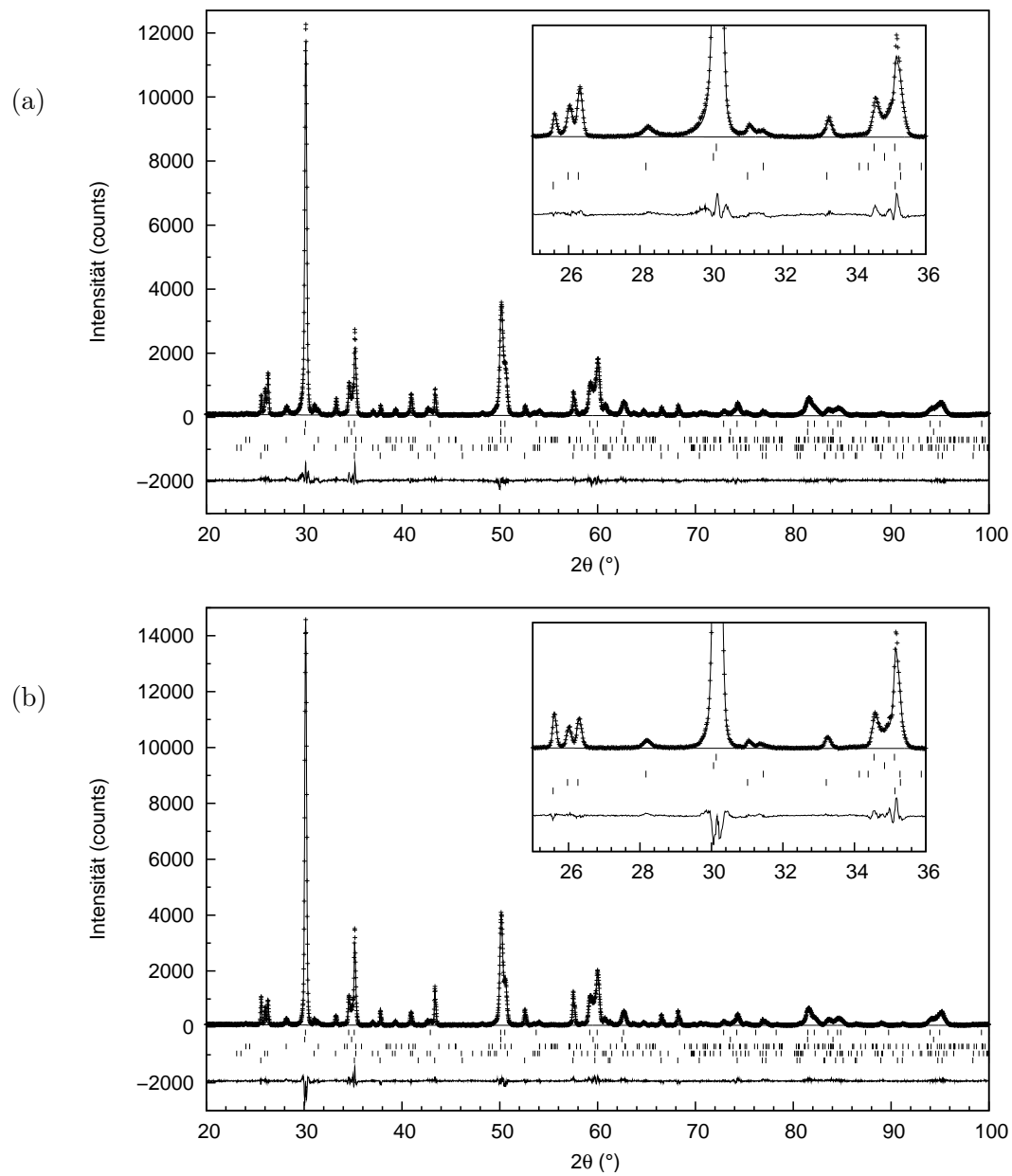


Abbildung A.9: Rietveld-Plot der Keramiken (a) SG01703G und (b) SG02703G. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂, Mullit und α -Al₂O₃ (von oben nach unten).

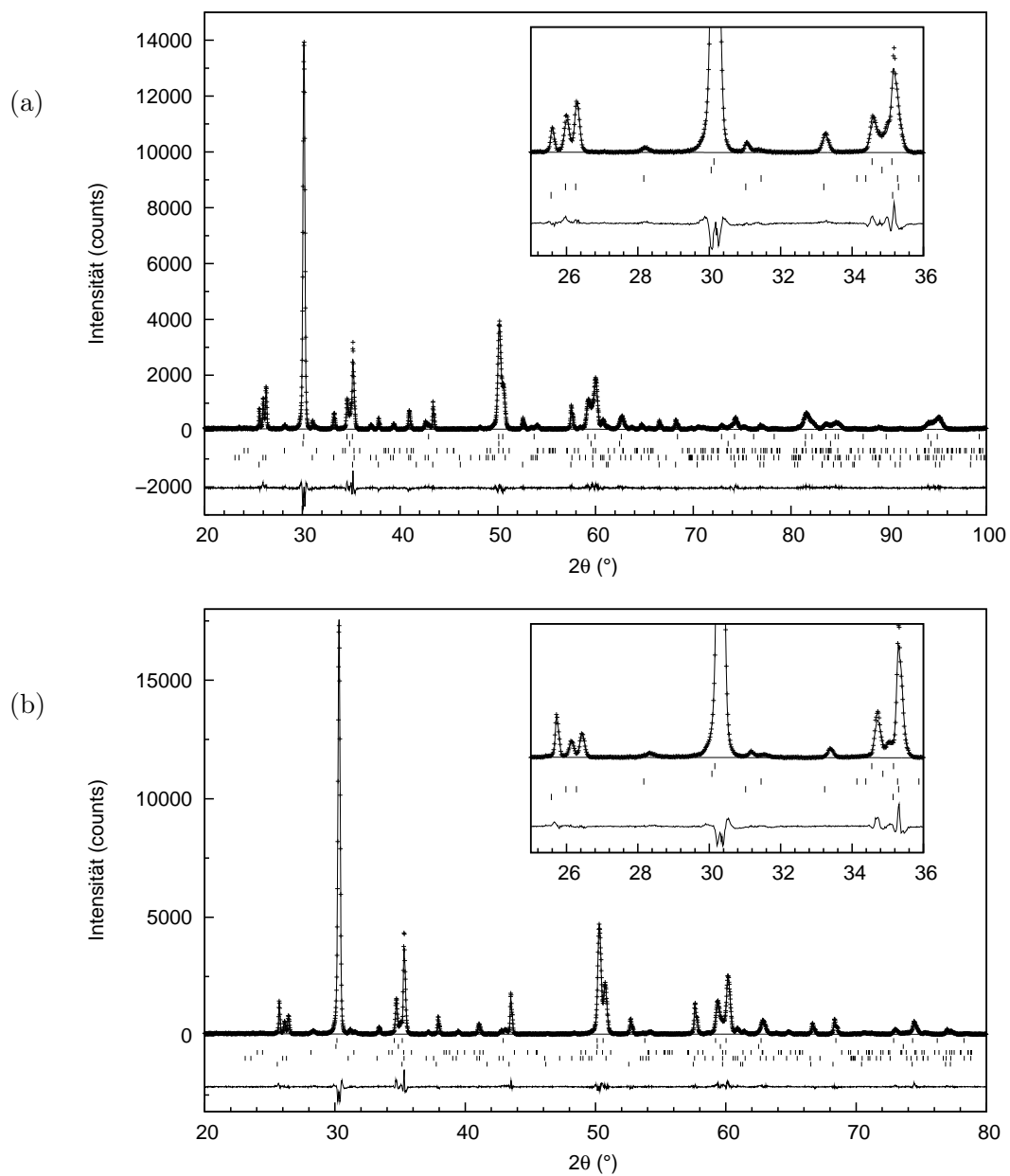


Abbildung A.10: Rietveld-Plot der Keramiken (a) SG011003G und (b) SG01504G (1500 °C 1 h). Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, Mullit und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (von oben nach unten).

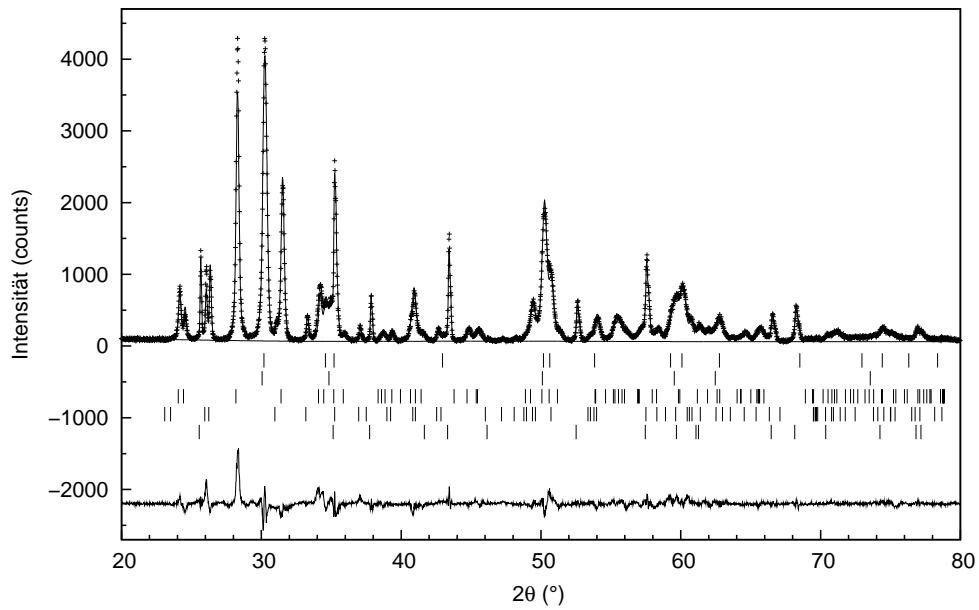


Abbildung A.11: Rietveld-Plot der Keramik SG01504G (1500 °C 3 h). Die vertikalen Markierungen entsprechen den Reflexpositionen von t-ZrO₂, c-ZrO₂, m-ZrO₂, Mullit und α-Al₂O₃ (von oben nach unten).

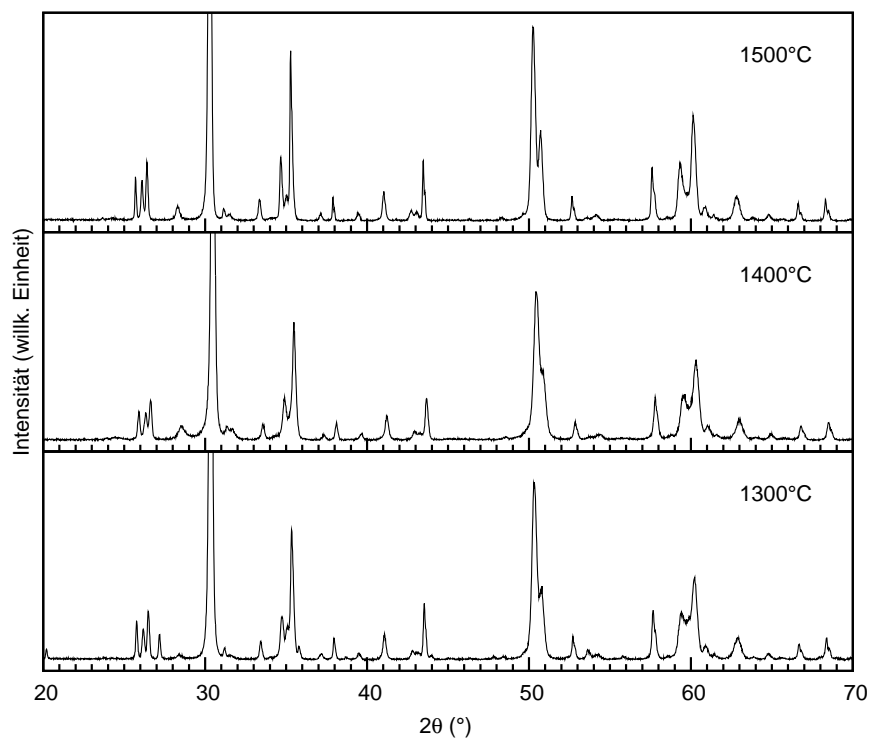


Abbildung A.12: Phasenänderung während der Temperaturbehandlung der Formkörper (SG01404G).

A.3 Sonstige

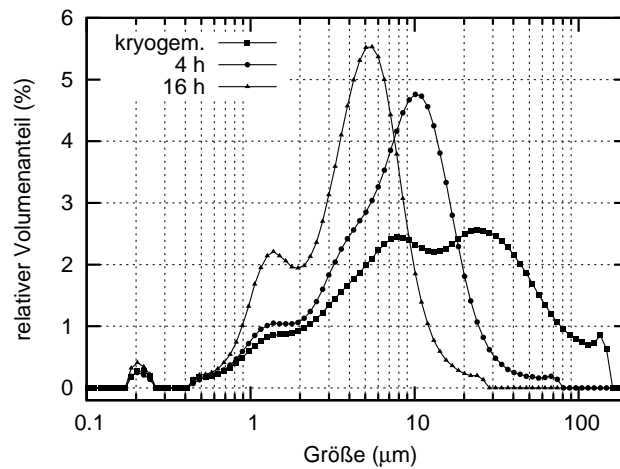


Abbildung A.13: Partikelgrößenverteilung des $ZrAl_3$ nach verschiedenen Mahlzeiten in der Planetenkugelmühle (Ausgangspulver $<125\ \mu\text{m}$, 4 h und 16 h).

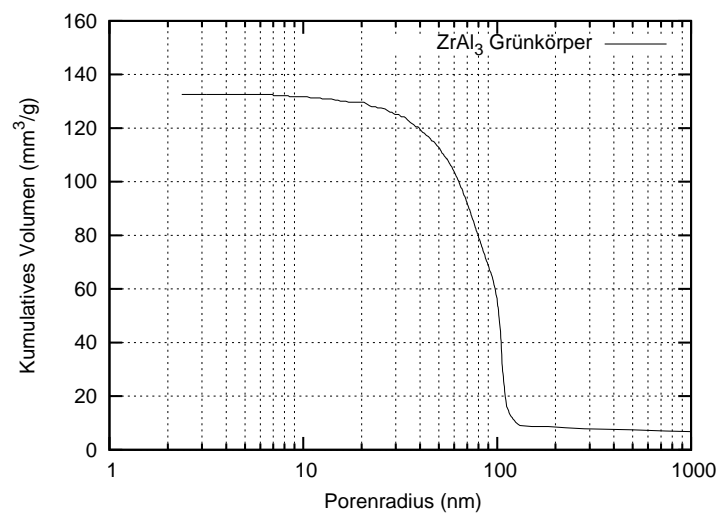


Abbildung A.14: Hg-Pososimetrie für einen axial verdichteten $ZrAl_3$ -Grünkörper.

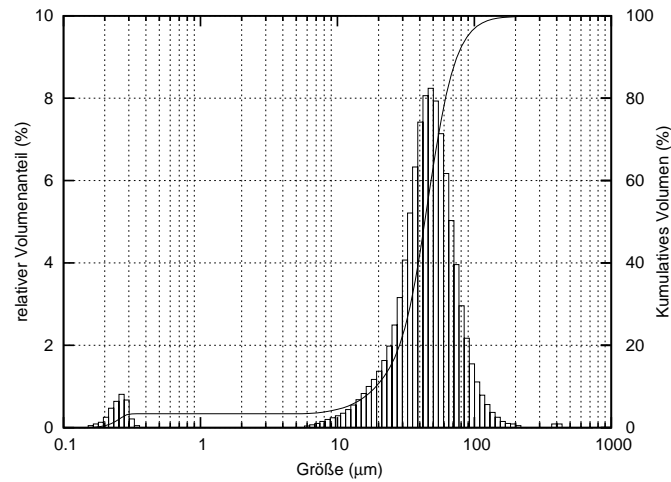


Abbildung A.15: Granulatgrößenverteilung von SG011203G.

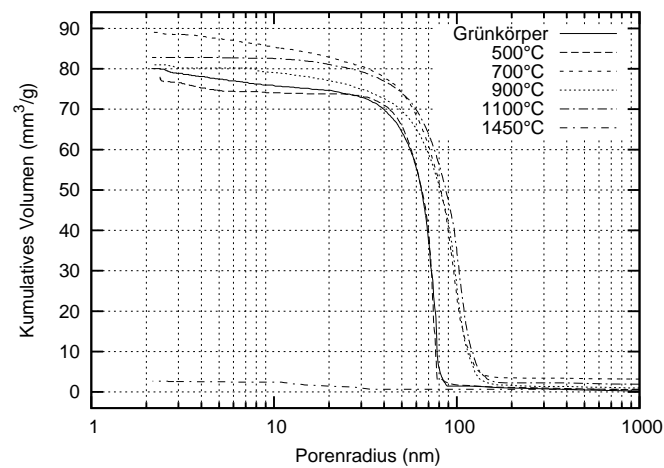


Abbildung A.16: Änderung der Porosität der Formkörper während des Reaktionssinterens (Heizrate $1^\circ\text{C}/\text{min}$) am Beispiel von SG01404G.

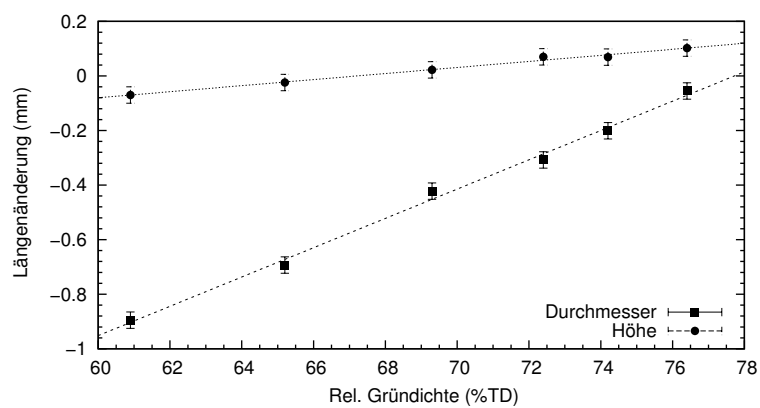


Abbildung A.17: Abhängigkeit der Längenänderung (Durchmesser und Höhe) axial verdichteter Formkörper ($\varnothing \approx 12\text{ mm}$, $h \approx 2,1\text{--}2,7\text{ mm}$) der Keramik SG01404G von der Gründichte.

B Symbolverzeichnis

Indizes

g	Gas
s	Feststoff
U	Umgebung

Formelzeichen

A	präexponentieller Faktor
a	Temperaturleitfähigkeit bzw. Risslänge
A_{BET}	BET Oberfläche
b	Intensität des Untergrundes
C	relative Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
D	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_e	effektiver Diffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand
E	E-Modul
E_a	Aktivierungsenergie
$f(\alpha)$	kinetische Modellfunktion
F_k	Strukturfaktor
G	Scher-Modul
$g(\alpha)$	intergrale kinetische Modellfunktion
ΔH	Reaktionsenthalpie
H	Härte
h	konvektiver Wärmeübergangskoeffizient
I	integrale Intensität
j	Geometriefaktor
K	Reaktionskonstante
k	Wärmeleitfähigkeit
k_g	Massentransportkoeffizient
K_{Ic}	Risszähigkeit
$2L$	Plattendicke
l	kinetischer Parameter
$(Lp)_k$	Lorentz-Polarisationsfaktor
m	Weibull-Modul
m_k	Zähligkeit eines Bragg-Reflexes
\tilde{m}	relativer Massenanteil
$\Delta\tilde{m}$	relative Massenänderung
M	Molmasse

	bzw. Masse einer Formeleinheit
n	kinetischer Parameter
N	Anzahl der Stützstellen
P_f	Bruchwahrscheinlichkeit
P_k	Funktion für Korrektur einer Vorzugsorientierung
Q	Reaktionswärme
r	Gesamtreaktionsrate
R	Gaskonstante
Ra	Zylinderradius
r_e	effektive Partikelgröße
r_p	Partikelgröße
r_{pore}	Porengröße
R_{wp}	gewichteter R-Faktor
S	Skalenfaktor
t	Zeit
T	Temperatur
ΔV	Volumenänderung
V	Volumen der Edukt- und Produktphasen bzw. Volumen der Elementarzelle
VF	Volumenanteil
W	Gewichtsanteil
w_i	Gewichtsfaktor
x	räumliche Koordinate
Δx	Schrittweite
Y	Geometriefunktion
y_{cal}	berechnete Intensität
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Griechische Buchstaben

α	Reaktionsumsatz
β	Heizrate
γ	stöchiometrischer Koeffizient
δ	Dicke der Produktschicht
ϵ	Emissivität
$\tilde{\epsilon}_l$	rel. lineare Längenänderung
ϵ_s	Porenanteil
θ	Braggwinkel
λ	Wellenlänge
ν	Poisson-Zahl
ρ	Dichte
σ	Spannung bzw. Stefan Boltzmann Konstante
σ_0	Weibull Parameter
τ	Tortuosität
Φ	Reflexprofilfunktion bzw. Wärmefluss

χ^2

Goodness of fit

Abkürzungen

AFCOP	Active filler controlled polymer pyrolysis
BET	Brunauer, Emmet und Teller
CIP	Cold isostatic pressing
DIMOX	Directed metal oxidation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
FD	Finite Differenzen
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
ODE	Ordinary differential equation
PC	Personal Computer
PDE	Partial differential equation
PMSS	Polymethylsilsesquioxan
PVB	Polyvinylbutyral
RBAO	Reaction bonded aluminum oxide
RBM	Reaction bonded mullite
RBSC	Reaction bonded silicon carbide
RBSN	Reaction bonded silicon nitride
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STA	Simultane Thermische Analyse
TD	Theoretische Dichte
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgendiffraktometrie