



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe Lehrstuhl Keramische Werkstoffe Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 10

Thomas Wamser

Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mittels Freeze-Casting





Schriftenreihe Keramische Werkstoffe Lehrstuhl Keramische Werkstoffe \sim

Herausgeber Prof. Dr.- Ing. Walter Krenkel

Band 10

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mittels Freeze-Casting

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

> von Dipl.-Ing. Thomas Wamser aus Bad Mergentheim

Erstgutachter: Zweitgutachter: Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel Prof. Dr. rer. nat. Jens Günster 24.02.16

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe Universität Bayreuth 2016

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016 Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9244-3 eISBN 978-3-7369-8244-4

Inhaltsverzeichnis

1. Einle	eituna. Problemstelluna und Zielsetzuna	9
1.1 E	Einleitung	9
1.2 F	Problemstellung	10
1.3 Z	Zielsetzung	11
1.4 lı	nnovativer Ansatz und Vorgehensweise	12
2 Stan	nd der Technik	14
21 N	/ikrostruktureller Aufbau von oxidischen Verbundwerkstoffen (OEC)	
211	Konzepte zur Einstellung des schadenstoleranten Verhaltens	14
2.1.2	OFC mit poröser Matrix	
2.2 F	asern und Matrices	24
2.2.1	Oxidkeramische Fasern	24
2.2.2	Nextel™-Hochleistungsfasern	25
2.2.3	Oxidische Matrices	29
2.2.4	Einsatz von YAG als Matrixmaterial	32
2.2.5	Einsatz von ZrO2 als Matrixmaterial	35
2.2.6	Zusammenfassung	38
2.3 V	/erstärkungsarchitekturen	38
2.3.1	Textiltechnische Verarbeitung von Endlosfasern	38
2.3.2	Einteilung der Verstärkungsarchitekturen	40
2.4 ⊦	lerstellungsverfahren für oxidkeramische Verbundwerkstoffe	42
2.4.1	Kolloidale Herstellung von OFC	42
2.4.2	Verfahrensalternativen zur kolloidalen Herstellung von OFC	44
2.4.3	Aufbereitung der Schlicker für kolloidale Herstellungsverfahren	45
2.4.4	Freeze-Casting von monolithischer Pulverkeramik	48
2.4.5	Gelcasting von monolithischer Pulverkeramik	52
2.4.6	Zusammenfassung	53
2.5 N	achverdichtung von OFC durch Precursor-Infiltration	54
2.6 E	Eigenschaften und Anwendungsgebiete	57
2.6.1	Zusammensetzung von OFC	57
2.6.2	Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur	57
2.6.3	Thermomechanische Eigenschaften	59
2.6.4	Anwendungsgebiete	65

5

Q

3. Expe	rimentelle Durchführung	.68
3.1 M	ethoden zur Charakterisierung der Precursoren und Schlicker	68
3.1.1	Ermittlung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie	68
3.1.2	Thermogravimetrie	69
3.1.3	Bestimmung der Viskosität	70
3.1.4	Untersuchungen zum Zetapotenzial	71
3.2 C	harakterisierung des Gefüges der OFC	73
3.2.1	Bestimmung von Dichte, Porosität und Faservolumengehalts	73
3.2.2	Ermittlung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie	e.75
3.2.3	Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop	75
3.2.4	Analyse der Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie	76
3.3 TI	hermomechanische Charakterisierung der OFC	77
3.3.1	Probekörperentnahme	78
3.3.2	Biegeversuch	78
3.3.3	Interlaminare Scherfestigkeit	79
3.3.4	In-Plane Biegeversuch	79
3.3.5	Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten mittels Dilatometer	80
3.4 A	nalyse der Korrosionsbeständigkeit von OFC	80
4. Erge	bnisse und Diskussion	.82
4.1 A	uswahl der Fasern und Matrices	84
4.1.1	Zielsetzung	84
4.1.2	Auswahl der Matrixkomponenten	84
4.1.3	Auswahl der Fasergewebe	86
4.1.4	Diskussion und Fazit	88
4.2 H	erstellungskonzept und Matrixdesign	89
4.2.1	Zielsetzung	89
4.2.2	Herstellungsverfahren von OFC mittels Freeze-Casting	89
4.2.3	Matrixdesign	92
4.2.4	Diskussion und Fazit	93
4.3 R	ohstoffe und Aufbereitung	94
4.3.1	Zielsetzung	94
4.3.2	Fasergewebe	94
4.3.3	Partikelgrößenverteilung und Feststoffgehalt des Schlickers	95
4.3.4	Organische Additive	98

4.3	.5 Precursoren	102
4.3	.6 Diskussion und Fazit	103
4.4	Herstellung von Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC	105
4.4	.1 Zielsetzung	105
4.4	.2 Festlegung der Verfahrensparameter	105
4.4	.3 Charakterisierung des Schlickers zur Infiltration	108
4.4	.4 Beurteilung der Nachinfiltration	111
4.4	.5 Analyse der Phasenzusammensetzung	114
4.4	.6 3-Punkt Biegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration	116
4.4	.7 3-Punkt In-Plane Biegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration	119
4.4	.8 3-Punkt Kurzbiegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration	122
4.4	.9 Faservolumengehalt, Dichte und Porosität	122
4.4	.10 Untersuchung der Mikrostruktur	123
4.4	.11 Diskussion und Fazit	130
4.5	Charakterisierung der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC	132
4.5	.1 Zielsetzung	132
4.5	.2 Dichte und Porosität	132
4.5	.3 Bewertung der Mikrostruktur	133
4.5	.4 Wärmeausdehnung	134
4.5	.5 Mechanische Charakterisierung	136
4.5	.6 Korrosionsbeständigkeit	143
4.5	.7 Herstellung von bauteilähnlichen Proben	144
4.5	.8 Diskussion und Fazit	145
5. Zu	sammenfassung und Ausblick	147
6. Su	mmary and Outlook	149
7. An	hang	151
7.1	Literaturverzeichnis	151
7.2	Abkürzungsverzeichnis	158
7.3	Symbolverzeichnis	158
7.4	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	162
Danl	ksagung	163
Lebe	enslauf	164

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1. Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Technische Keramiken zeichnen sich durch herausragende thermomechanische Eigenschaften, eine hohe Härte sowie eine exzellente Korrosionsstabilität und chemische Beständigkeit aus. Grundlegendes Problem der monolithischen Keramiken ist jedoch das ausgeprägte Sprödbruchverhalten, welches deren Einsatz in sicherheitsrelevanten Bereichen häufig nicht ermöglicht. Diese Lücke schließen die keramischen Verbundwerkstoffe bzw. Ceramic Matrix Composites (CMC), bei denen durch das Einbringen von keramischen Fasern in eine keramische Matrix ein quasi duktiles Bruchverhalten erzeugt wird, obwohl beide Komponenten des Verbundwerkstoffs inhärent spröde sind. Das Bruchverhalten der beiden spröden Komponenten wird im Verbund durch die Faser/Matrix-Bindung bestimmt, die meist durch eine Faserbeschichtung eingestellt wird. Die vorteilhaften Eigenschaften der monolithischen Keramiken bleiben in den Composites weitestgehend erhalten. Ziel der Faserverstärkung ist also nicht, wie bei metallischen oder polymeren Verbundwerkstoffen, eine Erhöhung der Festigkeit oder des E-Moduls, sondern eine Zähigkeitssteigerung [1, 2, 3].

Die nicht-oxidischen keramischen Verbundwerkstoffe sind am weitesten entwickelt und werden, ursprünglich für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt, seit Ende 1960 erforscht. Diese Verbundwerkstoffe bestehen aus Kohlenstoff- oder Siliziumcarbidfasern und einer Matrix. die sich ebenso aus Kohlenstoff und/ oder Siliziumcarbid zusammensetzt. Die bevorzugten Einsatzbereiche der genannten CMC-Werkstoffe findet man bei extremen thermomechanischen Bedingungen, unter denen metallische Superlegierungen versagen und CMC-Komponenten als Leichtbauwerkstoff Verwendung finden können. Unter dem Ausschluss von Sauerstoff bei über 2000 °C sind beispielsweise Materialien wie kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) die erste Wahl [3, 4, 5]. Im Vergleich dazu liegt die maximale Einsatztemperatur von metallischen Superlegierungen derzeit bei ca. 1150 °C [6]. Neben dem Einsatzgebiet in der Luft- und Raumfahrt z.B. als Raketendüse, Hitzeschutzkachel oder Nasenkappe von Raumfahrzeugen haben sich die nicht-oxidischen Verbundwerkstoffe auch im Ofenbau als Tragegestell, als Heizer oder Isolationswerkstoff bewährt. Zudem sind die keramischen Verbundwerkstoffe aufgrund der guten Verschleißbeständigkeit in Tribologieanwendungen wie z.B. in Lagerwerkstoffen, Bremsscheiben oder Kupplungen etabliert [4].

Eine intrinsische Schwachstelle der nicht-oxidischen Verbundwerkstoffe ist die geringe Oxidationsbeständigkeit. Eine Beschichtung des Werkstoffs mit oxidischen Systemen zur Verbesserung der Oxidationsstabilität ist zwar möglich, durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten neigen diese Beschichtungen jedoch zum Abplatzen. Aus

diesem Grund ist der Langzeiteinsatz der nicht-oxidischen Composites bei hohen Temperaturen in oxidischer Atmosphäre oft nicht möglich. Dennoch werden insbesondere auf den Gebieten der Energiewandlung, Verkehrstechnik und Metallurgie neue Werkstoffe benötigt, die bei Temperaturen oberhalb 1000 °C auch an Luft oder in korrosiven Medien wie in Wasserdampfatmosphären über 10.000 h lang eingesetzt werden können. Die Werkstoffe helfen die Anforderungen an Energieeffizienz zu erfüllen oder ermöglichen Zukunftstechnologien. Diese Schlüsselposition nehmen die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe bzw. Oxide Fiber Composites (abgekürzt OFC, auch Oxide Ceramic Matrix Composite, OCMC bzw. Oxide/Oxide, Ox/Ox genannt) ein und sind daher seit den 90er Jahren im Fokus der Werkstoffforschung. Die Dichte der oxidischen Verbundwerkstoffe liegt bei unter 3 g/cm3 im Gegensatz zu einer Dichte der Nickel-Basis Superlegierungen von 8 bis 9 g/cm³ [7]. Bei gleichzeitig höherer thermischer Belastbarkeit im Vergleich zu Superlegierungen, verspricht dies bei Fluggasturbinen einen höheren Wirkungsgrad durch höhere Betriebstemperaturen bei reduziertem Kühlungsbedarf und letztlich einen geringeren Schadstoffausstoß. Weitere wichtige Charakteristika von OFC sind die oft vorliegende elektromagnetische Transparenz und die elektrische Isolation. Bereits heute werden die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe großflächig im Ofenbau für die Herstellung von Flammrohren oder Heißgasführungen eingesetzt [6, 8, 9, 10, 11].

Bei der Herstellung der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe können klassische keramische Verfahren oder Prozesse, die bei nicht-oxidischen CMC-Werkstoffen genutzt werden können, nur begrenzt eingesetzt werden. Um das gewünschte Werkstoffdesign, bestehend aus Fasern und einer Matrix zu synthetisieren, müssen neue Verfahrenskonzepte entwickelt werden, die zu dem einzigartigen Eigenschaftsprofil der Verbundwerkstoffe führen. Von C.G. Levi et al. [12] wurde 1999 zur Synthese von OFC ein neues Konzept diskutiert, das auf einer porösen Matrix basiert. Da eine Faserbeschichtung nicht erforderlich ist, stellt dieser Ansatz eine interessante Alternative zum bisherigen Werkstoffdesign mit Faserbeschichtung dar. Das aussichtsreiche Werkstoffkonzept mit Fasern, die in eine poröse Matrix eingebettet sind, ist der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Die weiteren Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe konzentrieren sich auf die Charakterisierung, die Auslegung von Bauteilen oder die Simulation des Werkstoffverhaltens.

1.2 Problemstellung

Die Herausforderung bei der Herstellung von porösen OFC ist die Synthese der Matrix. Durch das poröse Matrixdesign wird ein schadenstolerantes Bruchverhalten eingestellt, da die Matrix die Faserfilamente mechanisch entkoppelt und Spannungsüberhöhungen durch die Ausbildung von Risssystemen in der Matrix abgebaut werden, bevor einzelne Filamente versagen. Die bei der Herstellung von Keramiken übliche Sinterschwindung



muss bei der Synthese der Composites vermieden und stattdessen die Porosität erhalten werden, da die Fasern der Sinterschwindung entgegenstehen und es dadurch sonst zu Rissen beim Sintern kommt. Eine Strategie zur Vermeidung der Sinterschwindung ist eine hohe Gründichte, die durch das Formgebungsverfahren eingestellt werden kann. In der oft angewendeten kolloidalen Prozesskette ist die Konsolidierung, d.h. die Überführung des flüssigen, zumeist wässrigen Schlickers in eine selbsttragende Struktur aus Fasern und einer homogenen Matrix der wichtigste Schritt. Wird der Schlicker ohne eine Volumenänderung in die Matrix überführt, korreliert der Feststoffgehalt des Schlickers direkt mit der Gründichte der Matrix. Deswegen haben die verwendeten Schlicker häufig einen Feststoffgehalt von über 40 Vol.%. Der Nachteil eines hohen Feststoffgehalts ist die erhöhte Viskosität der Schlicker, die häufig zur unvollständigen Infiltration der Faserbündel führt und die Einstellung eines hohen Faservolumengehalts bei der Verarbeitung erschwert. Allein durch einen Schlicker mit einem hohen Feststoffgehalt ist es daher nicht möglich, oxidkeramische Verbundwerkstoffe mit verbesserten Eigenschaften zu synthetisieren. Eine weitere Besonderheit bei der Herstellung von OFC ist die Begrenzung der Sintertemperatur auf unter 1300 °C. Bei höheren Sintertemperaturen ist mit einer Degradation der oxidischen Keramikfasern zu rechnen. Dennoch sollte die Matrix eine ausreichende Festigkeit für eine Kraftübertragung aufweisen, da diese die mechanischen Eigenschaften des Composites bestimmt. Diesem Problem kann durch Rohstoffe mit unterschiedlicher Sinterkinetik entgegengewirkt werden. Im Hinblick auf einen späteren Einsatz bei hohen Temperaturen wirkt sich die getroffene Rohstoffauswahl auch auf die Alterungs- und Korrosionsbeständigkeit der Verbundwerkstoffe aus.

Insgesamt zeigt sich die Notwendigkeit, über die gesamte Fertigungskette hinweg geeignete Rohstoffe einzusetzen und Verfahren anzuwenden, um die Anforderungen an das Matrixdesign zu erfüllen und um oxidkeramische Verbundwerkstoffe mit herausragenden Eigenschaften zu fertigen.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für oxidkeramische Verbundwerkstoffe. Es wird das Werkstoffkonzept mit poröser Matrix verfolgt, bei dem eine Faserbeschichtung nicht notwendig ist. Die neuen Verbundwerkstoffe sollen sich durch eine hohe Festigkeit mit schadenstolerantem Bruchverhalten auszeichnen und den Langzeiteinsatz des Werkstoffs bei hohen Temperaturen und korrosiven Atmosphären ermöglichen. Die häufig gestellte Forderung nach komplexen Bauteilgeometrien sollte sich mit dem Verfahren realisieren lassen.

Zur Herstellung der Verbundwerkstoffe wird ein kolloidales Herstellungsverfahren eingesetzt. Durch die resultierende Partikelanordnung im Grünkörper soll Einfluss auf die

Sinterschwindung genommen werden. Das verwendete keramische Pulver im Wasserbasierten Schlicker hat eine bimodale Partikelgrößenverteilung, um die Sinterschwindung zu minimieren. Ein Netzwerk aus groben sinterträgen Partikeln steht einer Sinterschwindung entgegen, wird jedoch durch sinteraktive Nanopartikel verfestigt. Als kommerziell erhältliche Faserverstärkung dienen Gewebe aus keramischen Hochleistungsfaserrovings. Aus den infiltrierten Gewebelagen wird über einen Laminierprozess ein mehrlagiges Composite gefertigt. Nach der Verfestigung und dem Trocknen der kolloidalen Matrix findet der Sinterprozess bei Temperaturen von unter 1300 °C statt, damit eine Faserschädigung vermieden werden kann. Zur weiteren Verdichtung der Matrix des Verbundwerkstoffs nach der kolloidalen Formgebung werden Nachinfiltrationszyklen mit Precursoren zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften des Composites durchgeführt.

1.4 Innovativer Ansatz und Vorgehensweise

Der innovative Ansatz der Arbeit ist ein Freeze-Casting Prozess, welcher zu einer porösen Oxidmatrix führt. Beim Freeze-Casting von Keramiken wird eine flüssige Suspension, bestehend aus den keramischen Partikeln und dem Dispersionsmedium, nach der Gießformgebung durch eine Temperaturabsenkung eingefroren. Das erstarrte Suspensionsmedium, z.B. Wasser oder Camphen, wird anschließend durch Sublimation von der festen in die gasförmige Phase überführt. Der letzte Schritt ist das Sintern der Keramik [13]. In der vorliegenden Arbeit wird ein Wasser-basierter Schlicker in eine feste rissfreie Matrix überführt. Beim Einfrieren des Composites wird das Wachstum der Eiskristalle gesteuert, was zu einer in-situ Verdichtung und Strukturierung der Matrix führt. Somit wird es, bedingt durch die partiell erhöhte Gründichte, möglich, eine schwindungsfreie poröse Matrix zu erzeugen. Die Verfahrensparameter beim Freeze-Casting werden abgestimmt und die resultierenden Wirkmechanismen gezeigt, um eine gefrierstrukturierte rissfreie Matrix zu erhalten.

Die Matrix wird erstmals aus den Komponenten Yttrium-Aluminium-Granat (YAG bzw. Y₃Al₅O₁₂) und ZrO₂ aufgebaut. Dies verspricht eine höhere Korrosionsbeständigkeit in Heißgasatmosphären bei über 1000 °C. Im System YAG und ZrO₂ ist YAG die sinterträgere Komponente, welche das Partikelnetzwerk bildet, das einer Sinterschwindung entgegensteht. Das sinteraktive ZrO₂ verfestigt die Matrix durch die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den YAG-Partikeln. Zur weiteren Verdichtung werden Nachinfiltrationen mit Zirkoniumoxidprecursoren durchgeführt.

Die Charakterisierung der Verbundwerkstoffe erfolgt auf Basis von Biegeversuchen, um die Vorteile der neuen Herstellungstechnologie zu evaluieren. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit der Matrix im Heißgas getestet und Auslagerungsversuche sollen erste thermomechanische Eigenschaften offenlegen.



Ein derartiges Konzept zur Herstellung von OFC wurde bisher noch nicht untersucht. Der Vorteil ist die Strukturierung der Matrix beim Freeze-Casting durch die Zugabe von Glycerin und Gelatine, was beim Gelation-Freezing [14, 15], bei dem zusätzlich ein Siliziumeintrag stattfindet, nur begrenzt möglich ist. Konzept bei den "Nano-Particle-Coagulation" Verfahren ist die Abscheidung von Nanopartikeln auf dem groben Partikelnetzwerk [16]. Eine Beeinflussung der Partikelanordnung in der Größenordnung, wie es beim Freeze-Casting durch Kristallwachstum möglich ist, kann ebenso nicht durchgeführt werden. Charakteristisch für den vorgestellten Prozess ist die Überführung des Schlickers in einen festen Grünkörper ohne eine Volumenänderung. Der Formgebungsprozess und Trocknungsprozess sind getrennt. Damit ist auch die Verarbeitung von großvolumigen Faserarchitekturen möglich und das Verfahren grenzt sich z.B. vom WHIPOX-Prozess ab, bei dem eine Vortrocknung der infiltrierten Faserrovings vorgesehen ist, welche eine Volumenschwindung des Schlickers bedingt [17]. Bei der Formgebung kann zudem, im Gegensatz zur elektrophoretischen Infiltration [18] oder zum Schlickerguss [12], auf einfache Positiv- oder Negativmodelle zurückgegriffen werden und die Realisierung von komplexen Geometrien ist somit möglich.

2. Stand der Technik

2.1 Mikrostruktureller Aufbau von oxidischen Verbundwerkstoffen (OFC)

2.1.1 Konzepte zur Einstellung des schadenstoleranten Verhaltens

Die faserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch ein schadenstolerantes Bruchverhalten aus. Dabei muss dieses Bruchverhalten durch das Werkstoffdesign eingestellt werden, da sowohl die keramischen Fasern als auch die keramische Matrix, wie die monolithischen Keramiken, inhärent spröde sind. Eine Schadenstoleranz wird beobachtet, wenn Spannungsüberhöhungen durch energiedissipierende Effekte abgebaut werden können. Diese beruhen bei keramischen Verbundwerkstoffen vor allem auf der Rissablenkung oder -umlenkung parallel zu den Fasern und der Faser/Matrix-Ablösung. Dadurch können die noch intakten Fasern trotz Rissen in der Matrix noch Last tragen und der Verbundwerkstoff versagt nicht vollständig. Das Werkstoffverhalten von CMC im Zugversuch in Abbildung 2.1 kann nach J.A. DiCarlo und S. Dutta [19] in die drei Bereiche unterteilt werden.



Abbildung 2.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines keramischen Verbundwerkstoffs im Zugversuch nach [19]

Im linear-elastischen ersten Bereich der Spannungs-Dehnungskurve kommt es zu keinerlei Schädigungen. Beim Überschreiten der Streckgrenze $\sigma_{t,e}$ folgt ein nichtlinearer Bereich und es bilden sich, bedingt durch eine niedrige Bruchdehnung, in der Matrix Risse aus (Bereich 2). Die Risse werden durch eine schwache Faser/Matrix-Bindung

parallel zur Faser abgelenkt. Dennoch steigt die Spannung, da die Fasern Risse überbrücken und noch Last aufnehmen können. Nach dem Überschreiten der Höchstzugkraft $\sigma_{t,m}$ fällt im dritten Bereich die Spannung bei der Bruchdehnung $\varepsilon_{t,m}$ durch Faserbündelversagen ab. Der dominierende Mechanismus ist im "idealen" Composite der Faser-Pull-Out.

Zur Einstellung des gewünschten Bruchverhaltens bei OFC laufen nach F. Zok [8] die in Abbildung 2.2 a dargestellten energiedissipierenden Mechanismen ab. In Abbildung 2.2 b, c und d sind die Strategien zur Einstellung der Faser/Matrix-Grenzfläche skizziert.



Abbildung 2.2 Faser/Matrix-Grenzfläche in oxidischen Verbundwerkstoffen nach [8] a) Überblick über energiedissipierende Mechanismen

- b) Grenzfläche mit Faserbeschichtung
- c) Grenzfläche bei poröser Matrix
- d) Spalt an der Grenzfläche durch fugitive Beschichtung

Bei der konventionellen Strategie wird die Faser/Matrix-Grenzfläche durch eine Faserbeschichtung eingestellt. In der Matrix sich ausbreitende Risse werden durch die Beschichtung an der Grenzfläche parallel zu Faser abgelenkt (Abbildung 2.2 b). Die Verbundwerkstoffe mit Faserbeschichtung werden den "Weak Interphase Composites" (abgekürzt WIC) zugeordnet [20]. Als Faserbeschichtung eignen sich beispielsweise poröse Schichten oder Schichten mit Spaltbruchverhalten parallel zur Faseroberfläche. Eine anderes Konzept sind fugitive Beschichtungen, die bei der Synthese ausbrennen und einen schmalen Spalt an der Grenzfläche erzeugen (Abbildung 2.2 d). Das Weak Interphase Konzept ist vor allem bei den nichtoxidischen Verbundwerkstoffen weit verbreitet. Bei der zweiten Strategie, wie in Abbildung 2.2 c ersichtlich, wird das schadenstolerante Verhalten durch eine poröse Matrix erreicht, welche die Fasern mechanisch entkoppelt. Die Faser/Matrix-Grenzfläche ist durch lokale Kontaktstellen von Partikeln und Faser gekennzeichnet. Bei den sogenannten "Weak Matrix Composites" (WMC) mit einer Gesamtporosität ρ_b von ca. 30 Vol.%, bildet sich vor dem Faserfilamentversagen zunächst in der Matrix ein Risssystem aus. Der resultierende Spannungsabbau verhindert wiederum eine Risseinleitung in die Fasern [8, 20].

In Abbildung 2.3 wird das Werkstoffverhalten, basierend auf dem Ablösen der Matrix von der Faser, für beide Werkstoffstrategien nach He und Hutchinson vorhergesagt. Bei WIC ist Fasermodul und Matrixmodul nahezu gleich. Damit ein schadenstolerantes Verhalten eintritt, muss das Verhältnis von Bruchenergie des Interface Γ_i und der Bruchenergie der Faser Γ_F einen Grenzwert von 0,25 unterschreiten. Beim WMC ist dieser Grenzwert höher, da der E-Modul der Fasern E_F , bedingt durch die Porosität, deutlich höher ist als der E-Modul der Matrix E_M . Die WIC verspröden meist durch eine unzureichende Oxidationsbeständigkeit der Faserbeschichtung. WMC brechen spröde, wenn die Dichte bzw. die Festigkeit der Matrix z.B. durch eine Nachinfiltration zu hoch eingestellt wird oder die Festigkeit der Matrix durch ein Sintern bei zu hohen Einsatztemperaturen einen Grenzwert überschreitet [20].



Abbildung 2.3 Bruchverhalten in Abhängigkeit des Verhältnisses Bruchenergie Interface Γ_i zu Bruchenergie Faser Γ_F und dem Verhältnis von E-Modul Faser E_F und E-Modul Matrix E_M nach [20]

Das Verhalten von Verbundwerkstoffen mit schwacher, poröser Matrix ist, im Vergleich zu Weak Interface Composites, stark faserdominiert. Folglich sind mechanische Kennwerte, wie Zugfestigkeit und E-Modul, stark von der Faserorientierung abhängig. Bei Verbundwerkstoffen, die den WIC zugeordnet werden, ist der Unterschied weniger ausgeprägt. Bei WIC mit einer Faserverstärkung in 0/90°-Orientierung ist das Verhältnis von E-Modul in 0° oder 90°-Orientierung zu E-Modul in ±45° Orientierung etwa 1, wohingegen bei WMC Werkstoffen ein Verhältnis von über 5 auftreten kann [20].



Abbildung 2.4 Kerbempfindlichkeit von Verbundwerkstoffen und Metallen. Der normierte Lochdurchmesser a/w beträgt 1/5 mit Ausnahme der OFC mit einem a/w Verhältnis von 1/3 nach [8]

Verbundwerkstoffe mit poröser Matrix zeichnen sich durch die geringe Kerbempfindlichkeit aus, da die Spannungsüberhöhung am eingebrachten Kerb abgebaut werden kann und nicht zum sofortigen Versagen führt. Bringt man unterschiedlich große Löcher bei gleichem, auf die Probenbreite bezogenen normierten Lochdurchmesser, in eine Zugprobe eines Nextel[™]610/Mullit-Al₂O₃ Composites mit poröser Matrix ein, hat dies, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit. In der Abbildung wird die normierte Zugfestigkeit, also das Verhältnis der Zugfestigkeit $\sigma_{t,N}$ von gekerbter Probe zu Zugfestigkeit $\sigma_{t,0}$ von ungekerbter Probe herangezogen und der absolute Lochdurchmesser aufgetragen. Keramische Verbundwerkstoffe mit Faserbeschichtung (WIC), wie die untersuchten SiC/SiC Verbundwerkstoffe, sind hingegen kerbempfindlicher [8]. Die geringe Kerbempfindlichkeit ermöglicht die Herstellung von komplexen, dünnwandigen Strukturen aus oxidkeramischen Verbundwerkstoffen, wie sie bei den meisten Anwendungen zu finden sind [21]. Bemerkenswert ist auch die exzellente Ermüdungsbeständigkeit der porösen OFC, da Risse in der Matrix nicht zum sofortigen Versagen führen. Im Gegensatz dazu sind die nichtoxidischen Composites mit Faserbeschichtung weniger ermüdungsresistent, weil Risse in der Matrix z.B. zur Oxidation der Faserbeschichtung führen können [22].

Zur Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen wird sowohl das Konzept von WIC, als auch das von WMC verfolgt. Derzeit werden zur Synthese von WIC vor allem Faserbeschichtungen aus Monazit (LaPO₄) erforscht. Durch die Faserbeschichtung kann die Temperaturbeständigkeit der Composites erhöht werden. Fugitive Beschichtungen sind für oxidische CMC-Werkstoffe geeignet, da durch das Ausbrennen eines Kohlenstoffprecursors während des Sinterns oder einer anschließenden Oxidation ein Spalt zwischen Faser und Matrix entsteht. Nach dem Ausbrennen muss jedoch sichergestellt werden, dass Faser und Matrix nicht an Kontaktstellen miteinander versintern können. Poröse Faserbeschichtungen, beispielsweise ZrO₂ oder YAG, beschreiben den Übergang zu den Weak Matrix Composites [8, 9].



2.1.2 OFC mit poröser Matrix

Abbildung 2.5 Schadensmechanismen poröser Verbundwerkstoffe beim Zugversuch von WMC nach [12]

Die Schadensmechanismen beim Zugversagen von porösen, oxidkeramischen Verbundwerkstoffen sind in Abbildung 2.5 skizziert. Bevor Filamentbrüche auftreten, bildet sich in der Matrix ein Risssystem aus (i). Nach dem Bruch eines Faserfilaments wird die Spannung durch Faser/Matrix-Ablösung und weitere Risse in der Matrix abgebaut und der Riss kann sich zunächst nicht fortpflanzen. Da die einzelnen Faserfilamente mechanisch entkoppelt sind und nicht miteinander interagieren, finden bei zunehmender Belastung Filamentbrüche an unterschiedlichen Stellen innerhalb des Faserbündels statt (iii). Die Risse in der Matrix werden parallel zu den Fasern umgelenkt und verlängern sich entlang der Faser/Matrix- Grenzfläche. Erst nachdem alle benachbarten Filamente versagen, kommt es zum Faserbündelbruch (iv). Wenn sich schließlich unkorrelierte Faserbündelbrüche wiederum über Risse ("H-Risse") verbinden, versagt der Werkstoff durch den Pull-Out (v) [12].

Die Bruchfläche eines porösen OFC nach einem Biegeversuch ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Das Gegenstück der Biegeprobe hat eine ähnliche Struktur. Es ist ersichtlich, dass sowohl die Faserfilamente innerhalb eines Faserbündels als auch die Faserbündel selbst unkorreliert, d.h. an verschiedenen Stellen, versagen. Die Matrix, welche die Fasern umgeben hat, ist nicht mehr vorhanden. Die energiedissipierenden Effekte wie Rissbildung, -verlängerung und -umlenkung, sowie Faser/Matrix-Ablösung sind sichtbar. Löcher, die durch Faser-Pull-Out entstanden sind und wie man sie bei Bruchflächen von Verbundwerkstoffen mit Faserbeschichtung (WIC) beobachtet, sind durch die Zerstörung der Matrix beim Spannungsabbau nicht zu sehen.



Filamentversagen an unterschiedlichen Stellen innerhalb des Rovings

Die Matrix ist zerbrochen

Abbildung 2.6 Bruchfläche nach einem Biegeversuch eines porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffs nach [23]

Das Verhalten von porösen, oxidkeramischen Verbundwerkstoffen ist faserdominiert. Gewebeverstärkte OFC werden im Regelfall aus mehreren Gewebelagen aufgebaut. Um Verschnitt beim Zuschneiden von Geweben zu vermeiden und einen hohen Faservolumengehalt einzustellen, sind zumeist alle Gewebelagen in 0/90° Orientierung angeordnet (Abbildung 2.7). Folglich sind bei Verbundwerkstoffen mit Geweben mit gleicher Anzahl von Kett- und Schussfäden 50 % der Fasern in x-Richtung und 50 % der Fasern in y-Richtung angeordnet. In anderen Orientierungen in der xy-Ebene, also off-axis, liegen keine Fasern vor. Ebenso sind keine Fasern in z-Orientierung angeordnet. Aus diesem Grund versagt der Werkstoff bei Schubbelastung in Matrixbereichen zwischen den Gewebelagen bzw. interlaminar schon bei geringen Lasten.



Abbildung 2.7 Orientierung in der xy-Ebene bei gewebeverstärkten OFC

Abbildung 2.8 zeigt das beschriebene typische faserdominierte Verhalten von porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen im Zugversuch am Werkstoff von R.A. Simon und R. Danzer [24]. Getestet werden gewebeverstärkte Verbundwerkstoffe aus der Al₂O₃-Faser Nextel™610 und der mullitischen Nextel™720-Faser, mit jeweils einer Matrix aus Mullit in unterschiedlicher Faserorientierung.



Abbildung 2.8 Spannungs-Dehnungs-Diagramm beim Zugversuch von gewebeverstärkten, porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen nach [24]

Die Zugfestigkeiten in 0°/90° Orientierungen ($\sigma_{t,m 0/90}$) sind bei beiden Werkstoffvarianten deutlich höher im Vergleich zur Zugfestigkeit mit einer Faserorientierung in ±45°-Richtung ($\sigma_{t,m \pm 45}$). Bei Nextel[™]610-Verbundwerkstoffen beträgt $\sigma_{t,m 0/90}$, also bei einer Belastung in Faserorientierung, ungefähr 300 MPa bei $\varepsilon_{t,m 0/90}$ 0,4 %, wohingegen $\sigma_{t,m \pm 45}$ unter 75 MPa liegt und die Bruchdehnung $\varepsilon_{t,m \pm 45}$ 0,25 % beträgt. Bevor die maximale Zugspannung in der 0°/90° Orientierung erreicht wird, kommt es beim Überschreiten der Streckgrenze $\sigma_{t,e\ 0/90}$ zu Rissbildungen in der Matrix. Dies zeigt sich durch den nicht mehr linearen Verlauf des Spannung-Dehnung-Diagramms bei etwa 60 % der maximalen Festigkeit. Die Spannung, bei der sich erste Risse bilden und der linear elastische Bereich verlassen wird, ist insbesondere für die Auslegung von Bauteilen wichtig. Nach dem Überschreiten der maximalen Festigkeit versagen einzelne Faserfilamente bzw. -bündel und die Spannung fällt langsam ab. Der Kurvenverlauf in 45° Orientierung (off-axis), ist wesentlich flacher und nicht-linear, da das Verhalten stark matrixdominiert ist [24].

Eine Herausforderung ist die Herstellung von OFC über die klassische Pulverkeramik. Bei der Pulverkeramik zur Herstellung von dichten Keramiken wird zunächst ein Grünkörper mit ca. 60 % der theoretischen Dichte durch ein Formgebungsverfahren wie beispielsweise Schlickerguss erzeugt. Durch das Sintern der keramischen Partikel wird der Grünkörper verdichtet und verfestigt. Bei Al₂O₃ ist ein Sintern bei ca. 1650 °C an Luft üblich. Im Gegensatz dazu kann bei der Synthese der Matrix des Verbundwerkstoffs eine Sinterschwindung nicht zugelassen werden, da die Fasern dieser entgegestehen. Die Sintertemperatur ist zudem limitiert, da die oxidkeramischen Fasern beim Sintern ggf. degradieren. Der Grünkörper muss folglich ohne die übliche Sinterschwindung bei Temperaturen von unter 1300 °C verfestigt werden und die Porosität des Grünkörpers erhalten bleiben. Ein ähnliche Problemstellung wird beispielsweise bei der Herstellung von porösen Keramiken ausgehend von keramischen Pulvern für die Ultra- und Mikrofiltration verfolgt [25]. Die Membranen sollen eine abgestimmte Porosität, sowie gute mechanische Kennwerte aufweisen. Eine Sinterschwindung wird bei der Herstellung der Membranen ebenfalls weitgehend vermieden, da ansonsten die geforderte Porosität nicht eingestellt werden kann.



- Abbildung 2.9 Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals nach [26]
 - 1) Verdampfung-Kondensation
 - 2) Oberflächendiffusion
 - 3) Volumendiffusion, von der Oberfläche ausgehend
 - 4) Volumendiffusion, von der Korngrenze ausgehend
 - 5) Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze

Sintert man eine Pulverkeramik, laufen die in Abbildung 2.9 dargestellten Prozesse ab. Verdampfung- und Kondensations-Prozesse, Oberflächendiffusion oder eine von der Oberfläche ausgehende Volumendiffusion führen zur Ausbildung von Sinterhälsen und treten in einem frühen Sinterstadium auf (1 bis 3). Diese gehen nicht mit einer Schwindung einher. Die Verdichtung der Keramik wird durch Grenzflächendiffusion oder von Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion im fortgeschritten Sinterstadium hervorgerufen (4,5). Bei der Herstellung von porösen Oxidkeramiken muss der Sintervorgang also in einem frühen Sinterstadium abgebrochen werden, damit die Porosität erhalten bleibt und keine Sinterschwindung auftritt. Die Sinterhälse werden im Idealfall nur über Verdampfungs- und Kondensationsprozesse, Oberflächendiffusion oder Volumendiffusion von der Partikeloberfläche ausgehend gebildet. Von den Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion und Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen, führen zu einer Sinterschwindung und sollten vermieden werden. Nach dem Abbruch des Sintervorgangs in einem frühen Sinterstadium sind die Partikelhälse jedoch kaum ausgeprägt. Im porösen Gefüge sind die sphärischen Partikel noch erhalten und die Sichelporen reduzieren die Festigkeit des Gefüges erheblich (siehe Abbildung 2.10 links) [25].



Abbildung 2.10 Modellvorstellungen von porösen Gefügen nach [25]

Aus den obigen Überlegungen wird bei der Herstellung von porösen Keramiken versucht, sich der Idealvorstellung eines Gefüges mit sphärischen Poren durch geeignete Maßnahmen anzunähern (Abbildung 2.10 rechts). Zur Ausbildung von stabilen Sinterhälsen zwischen den groben Partikeln werden, wie in Abbildung 2.11 skizziert, sinteraktive Nanopartikel im Halsbereich angeordnet, oder Kapillarkräfte führen bei einer Nachinfiltration mit Precursoren nach dem Sintern zu einer Stabilisierung des Halsbereichs.



Abbildung 2.11 Mikrostrukturdesign von porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen nach [12]

Bei oxidkeramischen Verbundwerkstoffen beträgt die Partikelgröße der groben Matrixkomponente ca. 1 µm, damit die Faserfilamente mit einem Durchmesser von ca. 10 µm gut eingebettet und die Faserbündel noch infiltriert werden können. Die Partikelgröße der Nanopartikel beträgt ca. 0,1 µm, um eine hohe Packungsdichte im Hinblick auf den Grobanteil zu ermöglichen. Das Volumenverhältnis von Grobanteil zu Feinanteil liegt meist bei 80 zu 20. Damit wird vermieden, dass die groben Partikel von einer Matrix aus feinen Partikeln umgeben sind. Zudem können Zweiphasensysteme mit geringer Bruchzähigkeit als Matrix vorgesehen werden [12]. Neben dem Konzept der bimodalen Partikelgrößenverteilung kann durch das Formgebungsverfahren die Partikelanordnung im Grünkörper beeinflusst werden und die Porenmorphologie eingestellt werden. Beispielsweise kann durch ein Sol-Gel-Verfahren poröses Al₂O₃ (40 Vol.% Porosität) mit runder Porenstruktur erzeugt werden [25].

2.2 Fasern und Matrices

2.2.1 Oxidkeramische Fasern

Als Faserkomponente werden in oxidkeramischen Verbundwerkstoffen oxidische Endlosfaserrovings eingesetzt. Ein Roving besteht aus mehreren hundert Einzelfilamenten, die einen Durchmesser von ca. 10 bis 12 µm haben. Die oxidischen Endlosfaserrovings zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit und einen hohen E-Modul, sowie eine inhärente Oxidationsbeständigkeit aus. Bei Temperaturen ab 1000 °C neigen die Fasern jedoch zum Kriechen und durch Kornwachstum in den Fasern wird die Festigkeit reduziert [17]. Aus diesem Grund ist der Langzeiteinsatz von Verbundwerkstoffen ohne thermische Schutzschichten mit oxidischen Fasern oberhalb von derzeit 1150 °C nicht möglich [27,32] und die Temperaturgrenze liegt auf dem Niveau der metallischen Superlegierungen.

Sollen die Verbundwerkstoffe zumindest kurzzeitig bei Temperaturen von 1000 °C und mehr eingesetzt werden, sind Fasern mit amorphen Bestandteilen (z.B. Glasphasen), wie die Nextel[™]312 oder Nextel[™]440 von 3M, oder poröse Fasern wie die von Mitsui produzierte Al₂O₃-Faser Almax[™] wegen der geringeren Temperatur- und Kriechbeständigkeit ungeeignet. Bei diesen Bedingungen kommen nur dichte keramische Fasertypen in Frage. Technisch relevant sind dichte phasenreine Korund-Fasern und Korund-Fasern mit mullitischen Phasenanteilen sowie reine Mullit-Fasern [27, 28].

Hersteller	Fasername	Zusammen- setzung [Gew.%]		Filament- durchmesser ∞ _F [µm]	Zugfestigkeit (Filament) σ _{t,m} [MPa]
3M	Nextel™610	Al ₂ O ₃	>99	10-12	3300
CeraFib GmbH	CeraFib™99	Al ₂ O ₃	99	10-12	2900
3M	Nextel™720	20 Al ₂ O ₃ 85 SiO ₂ 15 1		10-12	2100
CeraFib GmbH	CeraFib™75	Al ₂ O ₃ SiO ₂	75 25	10-12	2200

	Tabelle 2.1	Überblick über oxidkeramische Hochleistungsfasern	[29,	30,	31]	
--	-------------	---	------	-----	-----	--

Reine Al₂O₃-Fasern sind beispielsweise die Nextel[™]610 von 3M, die CeraFib[™]99 der CeraFib GmbH und die ehemals von DuPont produzierten FP-Fasern. Die Nextel[™]720-Faser besteht zu 59 Vol.% aus Korund und 41 Vol.% aus Mullit, wohingegen die Cerafib[™]75 eine phasenreine mullitische Faser ist. Die Filamentzugfestigkeiten der Al₂O₃-Fasern liegen mit 2900 MPa über den Fasern mit mullitischen Anteilen, deren Festigkeit ca. 2200 MPa beträgt (Tabelle 2.1) [28, 30, 31, 32, 33]. Andere dichte Fasertypen, wie beispielsweise YAG- oder ZrO₂-verstärkte Al₂O₃-Fasern, oder reine YAG-Fasern werden derzeit erforscht [34]. Die nicht mehr verfügbare Nextel[™]650-Faser von 3M besteht aus Al₂O₃ und kubischen ZrO₂. Die Kriechbeständigkeit bei 1100°C ist im Vergleich zur Nextel[™]610-Fasern um zwei Größenordnungen besser [32]. Du Pont kann, mit der ebenfalls nicht mehr erhältlichen PRD-166 Faser aus Al₂O₃ und ZrO₂ nachweisen, dass durch Phasenanteile an tetragonalen ZrO₂ der E-Modul abgesenkt wird. Dies führt zu einer höheren Bruchdehnung. Die Kriechbeständigkeit bei 1100 °C ist bei der PRD-166 Faser im Vergleich zur reinen₃Al O -Faser FP ebenfalls verbessert [28].

2.2.2 Nextel[™]-Hochleistungsfasern

Ein Vergleich der Eigenschaften der Nextel[™]610-, Nextel[™]650- und Nextel[™]720-Faser kann Tabelle 2.2 entnommen werden. Die Al₂O₃-Fasern des Typs Nextel[™]610 enthalten herstellungsbedingt 0,67 Gew.% Fe₂O₃ als Keimbildner und 0,35 Gew.% SiO₂ zur Vermeidung von Kornwachstum. Die Korngröße in der gesinterten Faser beträgt ca. 0,1 µm. Das Gefüge der Nextel[™]720-Faser besteht aus 0,5 µm großen Mullit-Körnen, in die längliche und globulare Al₂O₃-Körner eingebettet sind. Das Gefüge der Nextel[™]650-Faser setzt sich aus 0,1 mm großen Al₂O₃- und 5 bis 30 nm kubischen ZrO₂-Körnern an den Korngrenzen zusammen [28, 32]. Durch das zweiphasige Gefüge und die mullitischen Phasenanteile ist die sehr gute Temperatur- und Kriechbeständigkeit der Nextel[™]720-Faser begründet, die in Abbildung 2.12 bis Abbildung 2.14 gezeigt wird.

	Nextel™610	Nextel™650	Nextel™720
Zusammensetzung	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ kubisches ZrO ₂	α-Al ₂ O ₃ Mullit
Dichte $ ho$ [g/cm ³]	3,9	4,1	3,4
Zugfestigkeit (Filament) $\sigma_{t,m}$ [MPa]	3300	2500	2100
E-Modul (Filament) <i>E_F</i> [GPa]	373	358	260
Max. Anwendungstemperatur [°C] (1% Dehnung/ 69 MPa nach 1000h)	1000	1080	1150
Filamentanzahl [den] 1500 den: 380-420 3000 den: 740-780 10000 den: 2500-2600	1500 3000 10000	3000	1500 3000

Tabelle 2.2 Eigenschaften von Nextel[™]610, Nextel[™]650, Nextel[™]720-Fasern [32]



Abbildung 2.12 Zugfestigkeit und Korngrößen oxidkeramischer Faserfilamente nach einstündiger Auslagerung in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur nach [17]

Ein Anzeichen für die geringe Temperaturbeständigkeit bei oxidischen Fasern ist das Kornwachstum. Bei den Al₂O₃-Fasern Nextel[™]610 beginnt signifikantes Kornwachstum bereits bei 1000 °C und begrenzt die empfohlene Anwendungstemperatur auf 1000 °C. Durch den Zusatz von Phasenanteilen an kubischen ZrO₂, wie sie bei der

Nextel[™]650-Fasern vorliegen, kann die Anwendungstemperatur nur geringfügig auf 1080 °C gesteigert werden. Bei den zweiphasigen Nextel[™]720-Fasern hingegen, tritt erst ab 1200 °C deutliches Kornwachstum auf. Die empfohlene maximale Anwendungstemperatur ist 1150 °C [32]. Findet ein Kornwachstum statt, kommt es zu einer starken Faserdegradation und einem Festigkeitsabfall. Die Festigkeit der Nextel[™]610-Faser-filamente sinkt schon nach einstündiger Auslagerung bei mehr als 1300 °C signifikant. Bei den Nextel[™]720-Fasern wird ein derartiger Festigkeitsabfall auch bei Temperaturen von 1400 °C noch nicht beobachtet [17].

Werden die Faserfilamente bei Anwendungstemperaturen getestet, beobachtet man bei den Nextel™610-Fasern schon bei 1000 °C eine temperaturbedingte Festigkeitsreduzierung auf 70 % der ursprünglichen Festigkeit bei Raumtemperatur, obwohl kein signifikantes Kornwachstum eintritt. Bei Nextel™650-Fasern wird dies bei 1200 °C registriert. Bei Nextel™720-Fasern besitzen die Fasern auch bei 1300 °C noch 70 % der Festigkeit bei Raumtemperatur [32].



Abbildung 2.13 Festigkeit von verschiedenen Nextel™-Faserfilamenten in Abhängigkeit der Testtemperatur nach [32]

Neben der Hochtemperaturfestigkeit ist insbesondere die Kriechbeständigkeit bei oxidischen Systemen von Interesse. Im Allgemeinen sind die feinkörnigen polykristallinen Fasern deutlich kriechempfindlicher als einkristalline oxidische Fasern (Whisker) oder nichtoxidische Fasern. Große Körner in den Fasern führen zwar zu verbesserten Kriecheigenschaften, die Festigkeit wird jedoch durch eine große Korngröße reduziert. In Abbildung 2.14 ist das Kriechverhalten der Nextel[™]-Hochleistungsfasern vergleichend dargestellt. Die Ausnahmestellung der Nextel[™]720 fällt durch die um mindestens zwei

Größenordnungen bessere Kriechbeständigkeit gegenüber allen anderen Fasertypen auf [28]. Bei einer Spannung von 100 MPa und 1100 °C kriecht die Nextel™610-Faser 1·10⁻⁶ 1/s, die Nextel™650-Faser 1·10⁻⁸ 1/s und die Nextel™720-Faser mit 1·10⁻¹⁰ 1/s. Bei 1200 °C haben die Nextel™720-Fasern etwa dieselbe Kriechrate wie die Nextel™650-Fasern bei 1100 °C. Die verbesserte Kriechbeständigkeit der Nextel™650-Faser ist durch die Anreicherung von Y₂O₃ an den Korngrenzen, welches als Stabilisator für die kubische Phase zugegeben wird, begründet. Durch die hohe Kriechneigung sind die Anwendungstemperaturen der Fasern begrenzt. Die in Tabelle 2.2 angegebenen Anwendungstemperaturen beziehen sich beispielsweise auf eine bleibende Dehnung von 1 %, bei einer Spannung von 69 MPa und einer Dauer von 1000 h [32].



Abbildung 2.14 Kriechverhalten von Nextel™-Fasern nach [35]

Die thermomechanischen Eigenschaften der Fasern werden im Allgemeinen unter Laborbedingungen bestimmt. Der Einfluss der chemischen Stabilität in verschiedenen Medien, oder bei korrosivem Angriff auf die mechanischen Eigenschaften, ist zumeist unbekannt, obwohl dieser in der Praxis ausschlaggebend sein kann. Insbesondere bilden sich bei Alkaliangriff bei der Nextel[™]720 niedrig schmelzende Glasphasen aus, die zu einer schnellen Degradation der Fasern führen können [28, 34]. Die Einflüsse einer Auslagerung in Heißgasatmosphäre auf die thermomechanischen Eigenschaften eines Composites mit Nextel[™]720-Fasern werden in Abschnitt 2.6.3 diskutiert und dokumentieren den Einfluss der Faserdegradation im Heißgas.

2.2.3 Oxidische Matrices

Die Auswahl einer geeigneten Matrix richtet sich nach der thermomechanischen und chemischen Kompatibilität von Faser und Matrix. Um die Eigenspannungen im Verbundwerkstoff beim Aufheizen sowie Abkühlen möglichst gering zu halten, sollten sich die Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix nur geringfügig unterscheiden. Im Idealfall wird folglich das gleiche Material für Faser und Matrix verwendet. Potenzielle Kombinationen sind in [9, 33] aufgelistet. Zudem muss die Matrix schwindungsfrei gesintert werden, da die Fasern einer Sinterschwindung entgegenstehen. Um eine schwindungsfreie poröse Matrix ohne Sinterschwindung zu synthetisieren, wird oft eine Rohstoffkombination mit bimodaler Partikelgrößenverteilung und unterschiedlicher Sinteraktivität verwendet (siehe 2.1.2). Dabei muss einerseits eine Faserschädigung durch zu hohe Sintertemperaturen vermieden werden. Bei den derzeit eingesetzten Fasern sollte die Sintertemperatur 1300 °C nicht überschreiten. Andererseits darf es beim Einsatz des gesinterten Composites bei beispielsweise Temperaturen von über 1000 °C für 1000 h nicht zu weiteren Versinterungen der Matrix kommen um eine Versprödung zu verhindern. Durch die begrenzte Sintertemperatur findet die Grundregel: "Sintere 200 °C über der Anwendungstemperatur, um ein weiteres Sintern während der Anwendung zu vermeiden" oftmals keine Anwendung. Auf Grund dessen ist wiederum der Einsatz von Pulvern mit unterschiedlicher Sinterkinetik oftmals notwendig.

Es hat sich gezeigt, dass, analog zu den Fasern, die Matrices mit Bestandteilen aus Alumosilikat nicht hochtemperaturbeständig sind und die Composites bei hohen Temperaturen und langen Auslagerungsdauern verspröden. Wird die Matrix über polymerbasierte Verfahren hergestellt, besteht diese zumeist aus SiOC und verhält sich ähnlich einer alumosilikatischen Matrix. Bei Verbundwerkstoffen dieses Typs wird in sauerstoffreicher Atmosphäre eine maximale Anwendungstemperatur von 1000 °C empfohlen [36]. Phasenreine Al₂O₃-Matrices bzw. insbesondere reine mullitische Matrices [16] oder Systeme aus Al₂O₃ und Mullit sind auch bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C thermisch beständig [37]. Andere Konzepte sehen Kombinationen aus Al₂O₃ und ZrO₂ [21], Mullit und ZrO₂ [38] sowie YAG und Al₂O₃ [39] vor. Kombinationen von verschiedenen Oxiden sind vorteilhaft, da zum einen die unterschiedliche Sinteraktivität einzelner Komponenten zur schwindungsfreien Verfestigung der porösen Matrix genutzt werden kann. Zum anderen kann durch eine geeignete Phasenzusammensetzung eine temperaturbeständige Matrix synthetisiert werden.

Eine Gegenüberstellung der potenziellen Matrixmaterialien YAG, Al₂O₃, Mullit und kubischem ZrO₂ kann der Tabelle 2.3 entnommen werden. In der Tabelle sind die Werte für dichte, monolithische Werkstoffe angegeben. Kubisches ZrO₂ wird favorisiert, da temperaturbedingte Phasenumwandlungen vermieden werden sollen. Die aufgeführten Matrixmaterialien können phasenrein oder als Kombination zur Synthese der porösen

Matrix eingesetzt werden. Die höchste Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ der Matrixkandidaten hat Al₂O₃ mit bis zu 500 MPa und einer Steifigkeit von 400 GPa, gefolgt von YAG mit 234 MPa bzw. einem Modul von 283 GPa. Die Biegefestigkeiten $\sigma_{f,m}$ von kubischem ZrO₂ und Mullit sind nahezu identisch und erreichen 200 MPa. Aufgrund der Ausdehnungskoeffizienten ist ein System bestehend aus YAG, Al₂O₃ und ZrO₂ günstig. Der Ausdehnungskoeffizient α von Mullit unterscheidet sich hingegen deutlich von den anderen Kandidaten. Die Bruchzähigkeiten K_{IC} liegen in dem für monolithische Keramiken üblichen Bereich von 1 bis 5 MPa \sqrt{m} . Die thermische Leitfähigkeit λ von ZrO₂ ist gegenüber der Leitfähigkeit der anderen Materialien mit ca. 2 W/mK deutlich geringer. Tabelle 2.3 Eigenschaftsprofil von YAG, Korund, Mullit und kubischem ZrO₂

	Einhoit	Materialien				
	Einneit	YAG	Korund	Mullit	ZrO ₂	
Zusammensetzung		Y3Al5O12	Al ₂ O ₃	3 Al₂O₃ · 2 SiO₂	ZrO ₂	
Kristallmodifikation	-	Kubisch	Hexagonal	Ortho- rhombisch	Kubisch	
Dichte ρ	[g/cm³]	4,55 ^[40]	3,96 [41]	≈3,2 ^[41]	5,8 ^[61]	
Schmelzpunkt T _s	[°C]	1950 ^[42]	2050 [41]	≈1830 ^[41]	2600 [41]	
Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$	[MPa]	234 ^[40]	500 [41]	≈200 ^[41]	200 [41]	
E-Modul E	[GPa]	283 ^[43]	400 [49]	230 ^[49]	≈200 ^[44]	
Bruchzähigkeit K _{IC}	[MPa√m]	1,3 ^[40]	≈4,5 ^[41]	≈2,5 ^[41]	≈2,4 ^[41]	
Ausdehnungskoeffizient α	[10 ⁻⁶ 1/K]	8,9 ^[45] (20-1400 °C)	8 ^[41] (20-1400 °C)	≈4,5 ^[41] (20-1400 °C)	10 ^[41] (20-1400 °C)	
Thermische Leitfähigkeit λ	[W/mK]	6,7 ^[46] (200°C)	26 ^[41] (20°C)	6 ^[41] (20°C)	1,5 ^[41] (20°C)	
Thermische Leitfähigkeit λ	[W/mK]	3,2 ^[47] (1000°C)	4 ^[41] (1400°C)	3 ^[41] (1400°C)	2 ^[41] (1400°C)	
Härte Mohs (Einkristall)	-	8,5 ^[48]	9 [49]	7,5 ^[49]	6,5 ^[49]	

Das Kriechverhalten der vier Matrixkandidaten in Abhängigkeit der Spannung bei 1400 °C ist in Abbildung 2.15 dargestellt [50]. Die zugrundeliegenden Quellen sind [51, 52, 53]. Die Korngröße der Probekörper beträgt ca. 3 µm. Dazu sind die Werte für kubisches ZrO₂ (8YZ) von der Korngröße 5 µm auf 3 µm umgerechnet. Wie man der Abbildung entnehmen kann, hat polykristallines Mullit gegenüber Al₂O₃, kubischem ZrO₂ oder YAG eine um mehr als eine Größenordnung bessere Kriechbeständigkeit. Im Gegensatz zum YAG-Einkristall, der als kriechbeständigster oxidischer Einkristall überhaupt gilt, hat polykristallines YAG nur eine vergleichsweise geringfügig bessere Kriechbeständigkeit als Al₂O₃ oder kubisches ZrO₂ [51].



Abbildung 2.15 Kriechraten von FSZ, YAG, Mullit und Al₂O₃ bei 1400 °C nach [50]

Beim Einsatz sind die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe oftmals Heißgasatmosphären ausgesetzt. Daher ist die Korrosionsbeständigkeit der Matrixmaterialien von Interesse. Heißgepresste, dichte monolithische Probekörper werden dazu in Heißgasatmosphäre bei 1450 °C ausgelagert [54].



Abbildung 2.16 Korrosionsverhalten von dichten monolithischen Keramiken in Heißgas nach [54]

	Dichte ρ [g/cm³]	Temperatur <i>T</i> [°C]	Dauer <i>t</i> [h]	Massenverlust ∆ <i>m</i> [mg]	Korrosionsrate K [mg/cm²h]
α-Al ₂ O ₃	3,98	1300	135	3,3	6,16·10 ⁻³
Mullit	3,20	1300	135	12,7	2,39·10 ⁻²
YAG	4,55	1300	135	-*	-*
YAG	4,55	1450	300	2,8	2,12·10 ⁻³
ZrO ₂ (Y-TZP)	6,00	1200-1500	>130	-*	-*

 Tabelle 2.4
 Korrosionsverhalten verschiedener Oxide [54]

* gemessene Werte innerhalb der Messungenauigkeit

Das beste Korrosionsverhalten im Heißgas zeigen YAG und das tetragonal stabilisierte ZrO₂. Bei mit 3 Mol.% Y₂O₃ dotiertem ZrO₂ kann innerhalb der Messtoleranzen keine Korrosion beobachtet werden. Die Korrosionsrate *K* von Mullit hingegen ist sehr hoch. Die Korrosionsrate von Mullit bei 1300 °C ist im Vergleich zur Korrosionsrate von YAG bei 1450 °C zehnfach so hoch [54]. Da poröse Matrices verwendet werden, ist mit einer erhöhten Korrosion im Vergleich zu den dichten Materialien (angegeben in der Tabelle 2.4) zu rechnen. Die Matrix sollte im Idealfall die Faser vor korrosiven Atmosphären schützen oder deren maximale Anwendungstemperatur erhöhten. Beispielsweise wird gezeigt, dass die Faserdegradation oder das Kornwachstum in Nextel[™]610-Fasern durch Y₂O₃ oder SiO₂ in der Matrix reduziert wird [39, 55].

2.2.4 Einsatz von YAG als Matrixmaterial



Abbildung 2.17 Phasendiagramm des Systems Al₂O₃ und Y₂O₃ nach [56]

Neben Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3AI_5O_{12}$ bzw. YAG), bei dem die Oxide Y_2O_3 und AI_2O_3 im stöchiometrischen Verhältnis von 3:5 vorliegen, existieren noch die Y_2O_3 -reichere, monokline Yttriumaluminatphase ($Y_4AI_2O_9$ bzw. YAM) und Yttrium-Aluminium-Perowskit (YAIO₃ bzw. YAP). Bei einem AI₂O₃-Überschuss liegen YAG und AI₂O₃ thermodynamisch stabil nebeneinander vor [56].

Die Synthese von YAG-Pulver kann ausgehend von Al₂O₃ und Y₂O₃ erfolgen. Die Oxide werden dazu im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und anschließend calziniert. Die durch die Al₂O₃-Diffusion kontrollierte Reaktion läuft nach folgendem Reaktionsschema ab [57]:

 $2 Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_4Al_2O_9 \quad (YAM)$ $Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 \rightarrow 4 YAIO_3 \quad (YAP)$ $3 YAIO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12} \quad (YAG)$

Durch die Zugabe von Sinteradditiven, oder eine Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis, sowie durch die Calziniertemperatur, kann die Sinteraktivität der YAG-Pulver beeinflusst werden [58].

Der Einsatz von YAG als Funktions- und Strukturmaterial, sowie in CMC-Werkstoffen als Matrix und Fasermaterial, wird unter anderem von T-I. Mah et al. [40] diskutiert. Hervorzuheben ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von YAG, der mit 8,9 10⁻⁶ 1/K im Bereich von Al₂O₃ liegt. Die Biegefestigkeit von 234 MPa fällt erst bei Temperaturen von 1400 °C signifikant ab und ermöglicht den Einsatz bei hohen Temperaturen. Zudem ist YAG sinterträge und dichtes YAG kann ohne Sinteradditive bei Sintertemperaturen von 1600 °C unter konventionellen drucklosen Sinterbedingungen nicht hergestellt werden. Selbst bei der Zugabe von Sinteradditiven wie SiO₂, MgO oder Co₃O₄, die ein Flüssigphasensintern ermöglichen, bleibt YAG relativ sinterträge [59]. Aus diesem Grund ist die Verwendung von YAG als Bestandteil von temperaturbeständigen Matrices oder als Faserbeschichtung von Interesse.

Von M.K. Cinibulk et al. [39] kann nachgewiesen werden, dass durch den Zusatz von YAG zu Al₂O₃ die Temperaturbeständigkeit von OFC verbessert wird (Abbildung 2.18). YAG kann, wie in Tabelle 2.5 gezeigt, sowohl als Binderphase, als auch als sinterträge, grobe Matrixkomponente eingesetzt werden. Nach fünfstündiger Haltedauer bei 1200 °C erreichen die Verbundwerkstoffe immer noch 75 % der Ausgangsfestigkeit. Bei der Verwendung von YAG als Binderphase werden keine Pulver, sondern sinteraktive Precursoren eingesetzt. Durch die Infiltration mit einer Yttriumnitratlösung, welche beim Sintern zur Bildung von YAG an den Korngrenzen führt, wird die Temperaturstabilität der Matrices deutlich gesteigert. Dies wird damit begründet, dass YAG sich an den Al₂O₃-Korngrenzen ähnlich verhält wie Y₂O₃, das ein Sintern und eine Kornvergröberung vermindert. Bei einer Zusammensetzung von 50 Vol.% YAG und 50 Vol.% Al₂O₃ wird die

Verdichtung ebenso durch die Anreicherung von YAG an den Korngrenzen und zudem zusätzlich durch die Verlängerung der Diffusionswege beim Sintern von nicht ineinander mischbaren Phasen reduziert. Besonders die Verbundwerkstoffe, bei denen YAG als Bindephase eingesetzt wird, zeigen im Hinblick auf die Temperaturbeständigkeit das beste Werkstoffverhalten [39].

	Zusammensetzung der Matrix (Vol.%)				
	Pulver-basierte Matrix		Precursor	VAC Antoil	
	Al ₂ O ₃	YAG	YAG	rag-anten	
А	90	0	10 Al ₂ O ₃	0	
Y1	99,9	0	3000 ppm Y ₂ O ₃	0,1	
Y2	40	50	10 Al ₂ O ₃	50	
Y3	50	40	10 YAG	50	
Y4	0	90	10 YAG	100	

	7	Matriana dan C		
Tabelle 2.5	Zusammensetzung von	Matrices des S	ystems YAG	-Al2O3 [39]



Abbildung 2.18 RT-Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mit YAG-Al₂O₃ Matrices nach Auslagerungsdauern von 5 h bei 1100 °C und 5 oder 100 h bei 1200 °C (Bezeichnungen siehe Tabelle 2.5) nach [39]



2.2.5 Einsatz von ZrO₂ als Matrixmaterial

Abbildung 2.19 ZrO₂-reicher Bereich des Systems ZrO₂-Y₂O₃ nach [60]

ZrO₂ liegt, in Abhängigkeit der Temperatur und der Dotierung, in unterschiedlichen Kristallmodifikationen vor. Bei reinem ZrO2 wandelt sich die monokline Phase bei 1170 °C in die tetragonale und bei 2370 °C in die kubische Hochtemperaturmodifikation um (Abbildung 2.19). Die Umwandlungsprozesse sind diffusionslos und reversibel, aber mit Dichteänderungen verbunden. Reines, monoklines ZrO₂ hat eine Dichte von 5,6 g/cm³, die tetragonale Phase hat eine Dichte von 6,1 g/cm³ und die Dichte der reinen kubischen Phase beträgt 5,8 g/cm³. Bei den monolithischen ZrO₂-Keramiken PZT (Partially Stabilized Zirconia) oder TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal), wird durch die Zugabe von Dotierungselementen wie MgO, CeO oder Y₂O₃ und die eingestellte Korngröße, die Phasenumwandlung von der tetragonalen Phase in die monokline Phase bei Raumtemperatur unterdrückt. Durch eine spannungsinduzierte Phasenumwandlung von tetragonalen Phasenanteilen in die monokline Phase, die mit einer Volumenzahnahme verbunden ist, können im Werkstoff Risse geschlossen und die Bruchzähigkeit dieser Keramiken deutlich auf bis zu 17 MPa√m gesteigert werden. PZT und TZP können jedoch nicht über 1000 °C eingesetzt werden, da bedingt durch das Kornwachstum die metastabile tetragonale Phase nicht mehr erhalten bleibt. Bei hohen Anwendungstemperaturen wird stattdessen, vollständig in kubischer Modifikation stabilisiertes ZrO₂ (Fully Stabilized Zirconia, FSZ), z.B. als Feuerfestmaterial verwendet [61]. Die Festigkeit
von FSZ mit 200 MPa ist, im Vergleich zu Mg-PSZ mit 480 MPa oder 3Y-TZP mit bis zu 1600 MPa, relativ gering [41, 61]. Bei FSZ finden beim Aufheizen und beim Abkühlen keine Phasenumwandlungen mehr statt, die zwar für eine Zähigkeitssteigerung sorgen könnten, aber welche durch Dichteänderungen Spannungen und Risse im Werkstoff hervorrufen würden. Daher ist FSZ prinzipiell auch als Matrixmaterial in oxidischen Verbundwerkstoffen geeignet. Sollen die Verbundwerkstoffe als Leichtbauwerkstoff eingesetzt werden, ist die hohe Dichte von ca. 5,8 g/cm³ im Vergleich zu den anderen Matrixwerkstoffen ein Nachteil.

In Abbildung 2.19 ist der ZrO₂-reiche Bereich des Systems ZrO₂-Y₂O₃ dargestellt. Zusätzlich sind die Zusammensetzung und Sintertemperaturen von TZP und PSZ angedeutet. Y-TZP enthält ca. 2 Mol.% Y₂O₃ und wird bei 1200 °C bis 1500 °C gesintert. Y-PSZ enthält 3 bis 6 Mol.% Y₂O₃ und wird im Stabilitätsbereich der kubischen Phase bei 1700 bis 1900 °C gesintert, um bei einer angeschlossenen Haltedauer bei verringerten Temperaturen die tetragonalen Ausscheidungen in der kubischen Matrix zu erzeugen. Ab 10 Mol.% Y₂O₃ ist die kubische Phase auch bei Raumtemperatur stabil. Nicht dargestellt ist die Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von der Korngröße [60].



Abbildung 2.20 Schwindungsverhalten von Matrices des Systems Al₂O₃-ZrO₂ in Abhängigkeit des Al₂O₃-Gehalts bei Sintertemperaruren von 1200 °C nach [21]

Q

Aufgrund der hohen Sinteraktivität wird ZrO₂ in den oxidischen Verbundwerkstoffen bevorzugt als Bindephase eingesetzt. J. Haslam und K.E. Berroth [38] synthetisieren beispielsweise eine schwindungsfreie Matrix aus 70 Vol.% Mullit und 30 Vol.% kubischem ZrO₂ durch einen Sinterprozess in Chlorwasserstoffatmosphäre bei 1200 °C bis 1300 °C. Kubisches, yttriumstabilisiertes ZrO₂ kann als Binderphase von Korund verwendet werden [62]. A. Rüdinger und W. Pritzkow [21] setzen eine nanoskalige Binderphase aus nicht näher beschriebenen ZrO₂ und Al₂O₃ Partikeln ein. Durch die Binderphase aus beiden Oxiden in einer geeigneten Zusammensetzung, wird eine schwindungsfreie Matrix erzeugt (Abbildung 2.20). Der Vorteil bei diesem System ist, dass ZrO₂ und Al₂O₃ nicht ineinander löslich sind, jedoch stabile Korngrenzen ausbilden. Das Sintern an der Korngrenze zwischen Al₂O₃ und ZrO₂ wird somit verhindert. Auch durch eine Nachinfiltration einer Al₂O₃-Matrix mit Zirkoniumoxidprecursoren kann die Temperaturbeständigkeit der Matrices im Vergleich zu reinem Al₂O₃ verbessert werden [6].

2.2.6 Zusammenfassung

Aufgrund des Eigenschaftprofils und der kommerziellen Verfügbarkeit von Rovings und Geweben, werden nahezu ausschließlich Nextel™610- und Nextel™720-Fasern von 3M als Verstärkungskomponente in oxidkeramischen Verbundwerkstoffen eingesetzt [9]. Die Vorteile der Nextel™610-Fasern sind die hohe RT-Einzelfaserzugfestigkeit von 3,3 GPa, eine dauerhafte Anwendungstemperatur von 1000 °C und die Korrosionsbeständigkeit. Dies ist durch das feinkristalline phasenreine Gefüge aus Al₂O₃ begründet. Die Nextel™720-Faser besteht aus Al₂O₃ und grobkörnigeren Mullit, was in eine Anwendungstemperatur von 1150 °C und eine hohe Kriechbeständigkeit ermöglicht. Die RT-Einzelfaserzugfestigkeit beträgt 2,1 GPa [32]. Die Nextel™610 und Nextel™720 sind in den Garnfeinheiten 1.500 den und 3.000 den erhältlich. Bei der Nextel™610- Faser ist zudem Varianten mit 10.000 den erhältlich. Dies entspricht nach Herstellerangaben nominellen Filamentanzahlen von 400, 750 sowie 2.550 [29].

Ist die Nextel[™]720-Faser Verstärkungskomponente, werden aufgrund der thermomechanischen und chemischen Kompatibilität reine mullitische Matrices [24, 63] oder die Kombination der Hauptkomponente Mullit und Al₂O₃ [12, 23] sowie Mullit und ZrO₂ getestet [38]. Al₂O₃ ist ebenso potenzielles Matrixmaterial [64]. Wird die Nextel[™]610-Faser verwendet, ist die Matrix aus reinem Al₂O₃ [63] oder mit Zusätzen an ZrO₂ [21] oder YAG [39] aufgebaut. Die Al₂O₃-Faser kann mit phasenreiner YAG-Matrix [39] oder Mullit kombiniert werden [24].

2.3 Verstärkungsarchitekturen

2.3.1 Textiltechnische Verarbeitung von Endlosfasern

Aufgrund der Sprödigkeit von oxidkeramischen Endlosfaserrovings ist deren textiltechnische Verarbeitung schwierig. Insbesondere der hohe E-Modul E_F und die relativ großen Filamentdurchmesser \emptyset_F von ca. 11 µm erfordern schonende textiltechnische Verfahren, die bei der Verarbeitung zu geringe Biegeradien ausschließen, sowie die Reibung zwischen den Fasern und Reibung zwischen Maschinenelement und Faser vermeiden [28, 65].

Die textile Verarbeitung der Faserrovings kann vor oder nach der Infiltration erfolgen. Bei Ablege- und Wickelprozessen findet die Infiltration z.B. mit Schlickern üblicherweise vor dem Ablege- oder Wickelprozess statt. Bei der Mehrzahl der Verfahren wird jedoch zunächst ein flächiges Faserhalbzeug, wie z.B. ein Gewebe oder eine dreidimensionale Faserpreform hergestellt, welche anschließend weiterverarbeitet werden kann (siehe Abbildung 2.21).



Abbildung 2.21 Herstellungsverfahren von OFC, ausgehend von oxidischen Faserrovings

Bei Wickelprozessen werden die Faserrovings durch ein Tränkbad geführt und anschließend auf einem Kern abgelegt. Man unterscheidet zwischen Kreuzwickeln und Umfangswickeln. Beim Umfangswickeln wird der Faden mit einem Wickelwinkel von ca. 90° abgelegt. Beim Kreuzwickeln wird der Wickelwinkel nach dem Ablegen einer Lage verändert. Es bildet sich ein charakteristisches Rautenmuster aus. Wickelprozesse sind insbesondere für rotationssymmetrische Bauteile geeignet. Durch das Aufschneiden und Verpressen von gewickelten Strukturen können aber auch ebene Strukturen hergestellt werden. Am DLR in Köln werden gewickelte, poröse, oxidkeramische Verbundwerkstoffe nach dem WHIPOX-Verfahren hergestellt (Abbildung 2.22). Der Name WHIPOX steht für Wound Highly Porous Oxide Matrix CMC. Besonderheit ist ein zeitlich begrenzter Vortrocknungsschritt bei vorgegebener Temperatur nach der Infiltration des Faserbündels zum Aufbau der Matrix [11, 17].





Anstelle der Verarbeitung von Faserrovings nach einer Infiltration, können auch textile Flächengebilde oder Faserpreformen verwendet werden, die erst anschließend infiltriert werden [66]. Typische Faserhalbzeuge aus oxidkeramischen Faserrovings sind Gewebe und Geflechte. Bei Geweben und Geflechten wird das Flächengebilde durch Verkreuzen von mehreren Fäden erzeugt. Vliese werden durch das thermische, mechanische oder chemische Verbinden von Fasern hergestellt [67]. Vliese aus oxidkeramischen Hochleistungsfasern sind, im Gegensatz zu Geweben und Radialgeflechten, derzeit nicht verfügbar.



Leinwandbindung

Köperbindung

Atlasbindung (achtbindig)

Abbildung 2.23 Unterschiedliche Gewebetypen nach [67]

Im Falle von Geweben sind zumeist zwei Fadenscharen (Kett- und Schussfäden) rechtwinklig miteinander verkreuzt. Man unterscheidet zwischen den Webarten Leinwand-, Köper und Atlasbindung (Abbildung 2.23). Bei der Leinwandbindung haben Kett- bzw. Schussfäden die höchste Verkreuzungsdichte und stärkste Fadenondulation.

Das Gewebe hat dadurch zwar eine hohe Verschiebestabilität, Composites mit Leinwandgeweben sind jedoch weniger steif und fest. Eine Köperbindung kann an der diagonalen Streifigkeit des Gewebes identifiziert werden. Die Gewebeseiten haben eine unterschiedliche Anzahl an Kett- und Schussfäden. Die Atlasbindung oder Satinbindung hat hingegen nur eine geringe Verkreuzungsdichte, was zu einer höheren Kett- und Schussdichte führt. Durch die Webart ist an einer Gewebeseite mehr Kettmaterial und an der anderen Gewebeseite mehr Schussmaterial. Die geringe Anzahl von Verkreuzungspunkten bzw. Faserondulationen bedingt einerseits eine geringe Verschiebefestigkeit aber andererseits gute Drapierbarkeit [67]. Die Atlasbindung ist, aufgrund der geringen Faserondulation und Verkreuzungsdichte, für Webprozesse mit spröden oxidkeramischen Fasern besonders geeignet. Die kommerziell erhältlichen Gewebetypen der Nextel™610-Gewebe DF11 (1500 den Rovings) oder DF19 (3000 den) sind achtbindige Atlasbindungen [29].

Geflechte werden durch das regelmäßige Verkreuzen von mindestens drei Fäden diagonal zur Produktionsrichtung erzeugt. Die Fäden sind schräg zur Hauptachse verkreuzt und führen zu einer hohen Flexibilität [68]. Prozessbedingt ist die Beanspruchung der Fasern beim Flechten, im Vergleich zu den Webprozessen, zumeist größer. Durch die Anpassung der Maschinenparameter ist eine textiltechnische Verarbeitung der spröden oxidischen Fasern, z.B. der Nextel™610-Faser, zu schlauchförmigen Faserpreformen auf dem Radialflechter dennoch möglich [69].

2.3.2 Einteilung der Verstärkungsarchitekturen

Abhängig von der Faserarchitektur spricht man, wie in Abbildung 2.24 gezeigt, von eindimensionaler, zweidimensionaler oder dreidimensionaler Faserverstärkung [70].



Abbildung 2.24 Einteilung der Verstärkungsarchitekturen nach [70]

Der überwiegende Teil der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe ist gewickelt oder gewebeverstärkt und wird daher den zweidimensional verstärkten Verbundwerkstoffen zugeordnet. Eine dreidimensionale Verstärkung ist besonders bei porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen sinnvoll, da die mechanischen Eigenschaften bei interlaminaren Belastungen oft nicht ausreichend sind. Wenn mehrfache Faserorientierungen in der xy-Ebene vorliegen, können zudem klassische off-axis Belastungssituationen, wie bei orthogonalen Geweben, verhindert werden. Forschungsarbeiten befassen sich aus diesem Grund mit Flechtprozessen oder der Herstellung von Geweben, die zu Preformen mit dreidimensionaler Faserverstärkung führen [65, 66].

2.4 Herstellungsverfahren für oxidkeramische Verbundwerkstoffe

2.4.1 Kolloidale Herstellung von OFC

Die kolloidale Herstellung von Keramiken umfasst die Aufbereitung des Schlickers, die Konsolidierung des Schlickers, das Entfernen des Dispersionsmediums, sowie abschließend den Sinterprozess. Die Besonderheit bei der kolloidalen Herstellung ist, dass bei der Überführung des flüssigen Schlickers in einen festen Grünkörper, die Partikelanordnung bzw. das Gefüge beeinflusst werden kann. Die Konsolidierung kann durch den Entzug des Dispersionsmediums (Abbildung 2.25, 1), durch Partikelwanderung (2), durch physikalische Gelierung (3) oder chemische Vernetzung (4) erfolgen [71, 72, 73, 74].



Abbildung 2.25 Potenzielle und angewandte kolloidale Herstellungsverfahren für OFC

Grundsätzlich können alle kolloidalen Herstellungsverfahren sowohl für die Herstellung von monolithischen, als auch für die Herstellung von Verbundwerkstoffen eingesetzt werden (siehe Abbildung 2.25). Die Verfahrensauswahl wird jedoch durch die Bedingung eines niedrigviskosen Schlickers zur Infiltration der Faserbündel sowie der Forderung nach komplexen, dünnwandigen Strukturen stark eingeschränkt. Zudem wird bei der

Herstellung von OFC häufig die Partikelanordnung gesteuert und ein rissfreier Grünkörper mit hoher Gründichte erzeugt, um die Sinterschwindung zu reduzieren. In der Literatur werden vor allem Schlickergussverfahren wie der Prozess der University of California [12] oder die elektrophoretische Infiltration [18] beschrieben. Bei den schlickergussbasierten Verfahren oder der elektrophoretischen Infiltration ist der niedrigviskose Schlicker ein Vorteil, da es bei beiden Verfahren zu Partikelabscheidungen aus einem Schlicker kommt. Bei den Schlickergussverfahren bildet sich der Scherben durch den Entzug des Wassers an der Grenzfläche zwischen Form und Schlicker, wohingegen bei der elektrophoretischen Infiltration die durch die Suspension wandernden, elektrisch geladenen Partikel an der Elektrode abgeschieden werden. Nachteil von beiden Verfahren ist die Notwendigkeit von angepassten Formen bzw. Elektroden. Bei der elektrophoretischen Infiltration werden zudem teilweise Dispersionsmedien wie Aceton oder Isopropanol benötigt [18]. Beim WHIPOX-Verfahren wird der infiltrierte Roving vorgetrocknet, um vorweg einen hohen Feststoffgehalt im Schlicker nach der Infiltration einzustellen, da der Feststoffgehalt mit der Gründichte korreliert. Erst danach wird der noch feuchte Roving abgelegt [17]. R.A. Simon [16] beschreibt ein Verfahren mit physikalischer Gelierung auf Basis von wässrigen Schlickern. Der Prozess wird als Nano-Particle-Coagulation (NPC) bezeichnet und kann dem Direct-Coagulation-Casting (DCC) zugeordnet werden. Durch die Hydrolyse von AIN wird der pH-Wert angehoben und es kommt zur Koagulation und Verfestigung des Schlickers, da sich durch die Beeinflussung des Zetapotenzials die einzelnen Partikel zusammenlagern. Durch das Verfahren wird ein Netzwerk aus groben Partikeln von feinen abgeschiedenen sinteraktiven Nanopartikeln umgeben. Die Modellvorstellung dazu ist in Abbildung 2.26 zu sehen.



Abbildung 2.26 Gefüge des Grünkörpers bei physikalischer Gelierung nach [16]

Neben wässrigen Dispersionsmedien werden wachsbasierte Systeme untersucht. Im erwärmten Zustand ist das Wachs, welches die dispergierten Partikel umgibt, niedrigviskos. Die Verfestigung durch Abkühlen findet nach der Formgebung durch Warmpressen statt. Kritische Punkte sind bei diesen Systemen sind die zeitintensive Entbinderung, bei der ein mögliches Erweichen vermieden werden muss [75, 78].

2.4.2 Verfahrensalternativen zur kolloidalen Herstellung von OFC

Eine Alternative zu den kolloidalen Fertigungsverfahren sind LPI (Liquid Polymer Infiltration) bzw. PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) Verfahren. Durch die Pyrolyse von geeigneten Precursoren wird zumeist eine Matrix auf Basis von SiOC synthetisiert. Ein Vorteil der LPI Verfahren ist, dass bei der Herstellung aus der Kunststofftechnik bekannten Verfahren wie RTM Prozesse (Resin-Tranfer-Molding) angewendet werden können. Nachteilig sind oft benötigte mehrfache Nachinfiltrationen, sowie die Matrix, die weniger temperatur- und oxidationsbeständig ist als glasphasenfreie oxidische Systeme [36]. Da bei dem LPI Verfahren eine Matrix mit hoher Dichte eingestellt werden kann, wird oftmals das Weak Interface Concept (WIC) mit fugitiver Faserbeschichtung verfolgt. Der Oxipol-Verbundwerkstoff des DLR Stuttgart oder der Werkstoff UMOX™ von EADS werden beispielswiese mittels LPI Verfahren hergestellt [36, 76]. Bei der Liquid Melt Infiltration, kurz LMI, werden Metallschmelzen nach Infiltration der Faserpreform oxidiert. Dazu gehört der von Lanxide vorgestellte DiMOX-Prozess (Directed Melt Oxidation) [77]. Ein anderer Weg wird an der Technischen Universität Hamburg-Harburg verfolgt. Hier wird die schwindungsfreie Matrix aus reaktionsgebundenem Al₂O₃ erzeugt [78]. Die beiden letzten Verfahren beruhen auf der Oxidation von Metallen und erfordern eine sehr schwierige und aufwendige Prozessführung. Genutzt wird die Volumenausdehnung bei der Oxidation der Metalle, um die Sinterschwindung auszugleichen. Chemical Vapour Infiltration (CVI) ist auch bei der Synthese oxidkeramischer Matrices möglich [79], wird aber zumeist bei nichtoxidischen Systemen wie SiC/SiC-Werkstoffen angewendet. Die wichtigsten Alternativen zu kolloidalen Herstellungsverfahren sind in Abbildung 2.27 dargestellt.



Abbildung 2.27 Verfahrensalternativen zur kolloidalen Herstellung

2.4.3 Aufbereitung der Schlicker für kolloidale Herstellungsverfahren

2.4.3.1 Partikel-Partikel Wechselwirkungen in Suspensionen

Eine keramische Suspension bezeichnet man als stabil, wenn es zu keiner Teilchenvergrößerung durch Agglomeration kommt. Eine Sedimentation von Partikeln ist möglich, führt aber nicht zu einer irreversiblen Aneinanderlagerung der Teilchen. In Wasser bildet sich um den Partikel eine elektrische Doppelschicht aus (Abbildung 2.28). Das Nernst-Potenzial Ψ_0 ist das Potenzial an der Partikeloberfläche. Die Doppelschicht setzt sich aus der Stern-Schicht (unterteilt in innere Helmholtz- und äußere Helmholtzschicht) mit fest angelagerten Ionen und einer diffusen Schicht mit frei beweglichen Ionen, der Gouy-Chapman Schicht, zusammen. Ausgehend von der Stern-Schicht fällt das Potenzial der Sternschicht Ψ_s in der Gouy-Chapman Schicht exponentiell auf null ab [71, 72, 80, 81].



Abbildung 2.28 Schichtmodell mit Potenzialverlauf für Partikel mit ungeladener Oberfläche in elektrolythaltigem Wasser. (Kleine Kreise stellen fest adsorbierte Ionen dar; größere Kreise stehen für hydratisierte Ionen; gestrichelte Kreise zeigen Ionen, welche ohne die Doppelschicht vorliegen würden) nach [80]

Bewegt sich das Partikel im elektrischen Feld, schert ein Teil der Schicht aus nicht fest angelagerten hydratisierten Ionen, also ein Teil der Gouy-Chapman Schicht, ab und es entsteht ein messbares elektrisches Potenzial an der Scherebene. Im konstanten elektrischen Feld erreicht das geladene Partikel eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit. Elektrisches Feld *E* und Wanderungsgeschwindigkeit *v* sind proportional und durch die elektrophoretische Mobilität μ_E miteinander verknüpft (Gl. 1). Das Potenzial an der Scherebene wird als Zetapotenzial ζ bezeichnet und kann nach Helmholtz-Smoluchowski mit der vereinfachten Formel aus Gl. 2 beschrieben werden. Aus der Gleichung geht hervor, dass die Viskosität des Dispersionsmediums η und die Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums ε das Zetapotenzial beeinflussen [82].



Abbildung 2.29 DLVO-Theorie mit Gesamtwechselwirkungskurve V_T nach [83, 84]

Die Annäherung von zwei Partikeln in der Dispersion kann mit der DLVO Theorie nach B.V. Derjagin, L.D. Landau, E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, die bereits 1941 veröffentlicht wurde, beschrieben werden [83, 84]. Die Stabilität ist eine Funktion von elektrostatischer Abstoßung V_{DL} und destabilisierender Van-der-Waals Anziehung V_{vdW} und kann mit einer Gesamtwechselwirkungskurve V_T aus Gl. 3 beschrieben werden [71, 72, 80].

$$V_T = V_{vdW} + V_{DL}$$
 GI. 3

$$V_{vdW} = -\frac{A \cdot R}{12D}$$

$$V_{DL} = 2\pi R \varepsilon \varepsilon_0 \varphi^2 e^{-\kappa D}$$
mit $\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 \sum_i n_i z_i^2}\right)^{\frac{1}{2}}$
Gl. 5

Die Van-der-Waals Kräfte wirken sehr stark bei kleinen Teilchenabständen, bei Abständen von einigen Angström dominieren hingegen die elektrostatischen Abstoßungskräfte (Abbildung 2.29). Haben zwei Teilchen die Energiebarriere E_B überwunden, so erfolgt die Aggregation. Das sekundäre Minimum kann entstehen, wenn Van-der-Waals Kräfte bei einem bestimmten Teilchenabstand die elektrostatische Abstoßung aufgrund der Elektrolytkonzentration und des Oberflächenpotenzials des Partikels überwiegen. Rechnerisch lässt sich mit Gl. 4 und Gl. 5 die Van-der-Waals Anziehung V_{vdW} und die elektrostatische Abstoßung V_{DL} abschätzen. Die Herleitung der Gleichungen kann der Literatur entnommen werden [71, 72]. Der exponentielle Abfall der abstoßenden Kräfte V_{DL} mit dem Teilchenabstand H findet sich in Gl. 5 wieder. Die Anziehungskräfte V_{vdW} sind aufgrund von Van-der-Waals Kräften proportional zum Kehrwert des Abstands der Partikeloberflächen D. Die Hamaker-Konstante A beschreibt die wirkende Kraft zwischen zwei Partikeln abhängig vom Dispersionmedium und ist unabhängig von Partikelradius R (Gl. 4). In [71] sind einige Werte dazu angegeben.

Durch den Einsatz von Dispergatoren wird versucht, das Zetapotenzial zu erhöhen und die Hydrathülle der Partikel zu vergrößern, damit es nicht zu einer Agglomeration kommt. Dies wird z.B. durch kurzkettige Moleküle mit funktionellen Gruppen erreicht, die sich an der Partikeloberfläche anheften und sowohl eine elektrostatische als auch sterische Abstoßung hervorrufen. Im Idealfall belegen die Moleküle ausschließlich die Partikeloberfläche. Ist der Dispergator im Überschuss vorhanden, erhöht dieser die Elektrolytkonzentration und kann das Zetapotenzial reduzieren [71, 72].

2.4.3.2 Mechanische Aufbereitung von Schlickern

Die mechanische Aufbereitung der Schlicker zur Zerstörung von Agglomeraten sowie zum Aufmahlen der Partikel wird oftmals in Kugelmühlen durchgeführt. Im einfachsten Fall wird eine Trommelmühle oder ein rotationssymmetrischer Mahlbehälter auf einer Rollbank eingesetzt. Durch Rotation des Behälters führen die Mahlkugeln bei angepasster Drehzahl, beschreibbar durch die Froude-Zahl, eine Kataraktbewegung aus. Kugelmühlen sind zur Aufbereitung von Schlickern geeignet, da metallischer Abrieb aufgrund von tribochemischem Verschleiß durch keramische Mahlperlen und Wandungsmaterialien aus Keramik oder Kunststoff vermieden wird.

Der Energiebedarf E_M , der beim Mahlen eingebracht wird, setzt sich aus Beanspruchungsintensität *BI* und Beanspruchungsanzahl *BZ* zusammen (Gl. 6). Die

Beanspruchungsintensität ist proportional zu der Mahlkörperdichte ρ_{MK} , der Mahlkörpergröße bzw. des Mahlkörperdurchmessers d_{MK} in dritter Potenz und der Mahlkörpergeschwindigkeit v_{MK} im Quadrat (Gl. 7). Ist die Belastungsintensität *BI* in der konventionellen Kugelmühle nicht ausreichend, können Rührwerkskugelmühlen eingesetzt werden, wo die Mahlkörpergeschwindigkeit v_{MK} näherungsweise der Rührwerksumfangsgeschwindigkeit entspricht. Die Beanspruchungsanzahl *BZ* ist, wie Gl. 8 zu entnehmen ist, proportional zur Anzahl der Mahlkörperkontakte N_K und der Wahrscheinlichkeit der Beanspruchung eines Partikels durch die Mahlkörper W_B , sowie umgekehrt proportional zur Anzahl der Mahlgutpartikeln N_P . Die Anzahl der Mahlkörperkontakte N_K wird wiederum bestimmt durch die Drehzahl n_R , die Mahldauer *t* und die Anzahl der Mahlkörper N_{MK} . Die Wahrscheinlichkeit der Beanspruchung eines Partikels durch die Mahlkörper W_B ist abhängig vom Durchmesser der Mahlkörper und der Größe des beanspruchten Partikels *x* in zweiter Potenz [85].

$$E_M = BI \cdot BZ$$
 Gl. 6

$$BI \propto \rho_{MK} \cdot d_{MK}^3 \cdot v_{MK}^2$$
 Gl. 7

 $BZ \propto N_K \cdot \frac{W_B}{N_P}$ mit $N_K \propto n_R \cdot t \cdot N_{MK}$ und $W_B \propto d_{MK} \cdot x^2$ GI. 8

2.4.4 Freeze-Casting von monolithischer Pulverkeramik

Zur Herstellung von porösen Keramiken eignen sich insbesondere Freeze-Casting Verfahren, da eine zellulare oder lamellare Porenmorphologie durch das Verfahren eingestellt werden kann. Die Porenform wird durch das Wachstum der Kristalle beim Einfrieren bestimmt, welches durch das Dispersionsmedium und die organischen Additive, die keramischen Partikel und den Feststoffgehalt der Dispersion, sowie den Einfrierbedingungen beeinflusst wird. Der in die Schritte a bis d eingeteilte Verfahrensablauf beim Freeze-Casting in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ist in Abbildung 2.30 dargestellt. Nach der Aufbereitung des Schlickers (a) und der Gießformgebung wird das Bauteil eingefroren und es kommt zum Kristallwachstum (b). An der Kristallisationsfront werden die Partikel angeordnet. Nach dem Erstarren sublimiert das Dispersionsmedium durch eine Reduzierung des Drucks (c). Anschließend kann der getrocknete Grünkörper gesintert werden (d). Die porösen Keramiken finden Anwendung in der Medizintechnik oder sind zur Herstellung von Katalysatoren, Elektroden, sowie als Filtermaterial interessant. Typische Dispersionsmedien sind Camphen oder Wasser. Schlicker auf Camphen-Basis werden bei ca. 60 °C verarbeitet. Der anschließende Sublimationsprozess findet bei Raumtemperatur und Normaldruck statt. Camphen-basierte Systeme führen zu dendritischer Porenmorphologie [13, 86].



Abbildung 2.30 Prozessschritte beim Wasser-basierten Freeze-Casting vom Schlicker (a), gefrorenen Grünkörper (b), getrockneten Grünköper (c) bis zum Sinterkörper (d) nach [13]

Tabelle 2.6	Physikalische Eigenschaften Glycerin und Wasser	[87	1
		-	а.

	Glycerin	Wasser
Schmelzpunkt T_s [°C]	18	0
Dichte bei 20 °C ρ [g/cm ³]	1,26	1,00
Dampfdruck bei 20 °C p [mbar]	< 0,001	23
Dyn. Viskosität bei 20 °C η [mPa*s]	1412	1,00

Verwendet man wässrige Schlicker, wird dieser bei Raumtemperatur verarbeitet und anschließend üblicherweise bei Temperaturen von -50°C bis -85 °C eingefroren. Bei der Kristallisation auf Grundlage des Wasser-basierten Prozesses entstehen im Grünkörper lamellare Strukturen [13]. In Wasser-basierten Systemen kann zudem, durch den Zusatz von Glycerin als Gefriertrocknungshilfsmittel, das Kristallwachstum derart beeinflusst werden, dass eine sphärische nicht interkonnektierende Porosität oder ein gesintertes Gefüge ohne makroskopische Poren entsteht [87, 88, 89]. Ein weiterer Vorteil der

49

Q

Glycerinzugabe ist die Reduzierung der Expansion des Wassers beim Einfrieren durch Unterbrechung der regelmäßigen Kristallstruktur. Durch die Zugabe von Glycerin wird die Gefriertemperatur, bzw. der Schmelzpunkt der Wasser-Glycerin Mischungen abgesenkt. Ein Glycerinanteil von 20 Gew.% reduziert die Gefriertemperatur auf -4,8 °C [13, 87]. Die physikalischen Eigenschaften von Glycerin und Wasser und der Gefrierpunkt der Lösungen können der Tabelle 2.6 bzw. Abbildung 2.31 entnommen werden.



Anteil an Wasser [Gew.%]

Abbildung 2.31 Gefrierpunkt von Lösungen aus Wasser und Glycerin nach [90]

S.W. Sophie und F. Dogan [87], T. Moritz und H.-J. Richter [88] sowie K. Lu und C.S. Kessler [89] präsentieren in Veröffentlichungen jeweils Freeze-Casting von wässrigen Al₂O₃-Schlickern mit Glycerin und Wasser. Ziel ist jeweils die Herstellung von monolithischen Keramiken ohne makroskopische Poren mit einer Dichte ρ_h , die sich der theoretischen Dichte ρ_{th} annähert. Die Dichte ρ_b der Sinterkörper ohne makroskopische Gefrierstrukturierung in [87, 88] beträgt ca. 90 % der theoretischen Dichte. Die Veröffentlichungen zeigen, dass die Porosität der Probekörper abhängig vom Feststoffgehalt des Schlickers und der Partikelgrößenverteilung, der Abkühlrate, sowie der Glycerinzugabe Die Zusammensetzung der Schlicker und die Verfahrensparameter beim ist. Gefriertrocknen sind in Tabelle 2.7 und Tabelle 2.8 zusammengefasst. Der Feststoffgehalt liegt im Bereich von 40 bis 60 Vol.% und der Glyceringehalt im Wasser bei 20 bis 24 Gew.%. Das Einfrieren erfolgt bei [88] in flüssigem Stickstoff bei -196 °C, um durch ein schnelles Abkühlen ein Wachstum von Eiskristallen zu vermeiden [88]. Die Trocknungsdauer beträgt bei Bauteilen bis zu zwei Tage [88]. Aufgrund des Dampfdrucks sublimiert Glycerin nicht und verbleibt nach dem Trocknen im Grünkörper. Damit der Grünkörper nach dem Gefriertrocknen trotz des Glycerins nicht "klebrig" ist, sollte ein Glyceringehalt von ca. 5 Gew.% im getrockneten Grünkörper nicht überschritten werden [87]. Ein Schlicker mit einer Glycerinzugabe von nur 10 Gew.% zum Dispersionsmedium bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.%, führt im Gegensatz zu den Zusammensetzungen aus Tabelle 2.7 zu einer lamellaren porösen Keramik [91].

Tabelle 2.7Al₂O₃-Suspensionen und entsprechende Glycerinzugabe beim Freeze-
Casting zur Synthese von Grünkörpern (ohne makroskopische Poren)

	Feststoff- gehalt (Al ₂ O ₃) des Schlickers [Vol.%]	Glyceringehalt bezogen auf die Wasserzugabe im Schlicker [Gew.%]	Glyceringehalt im getrockneten Grünkörper [Gew.%]	Abkühl- bedingungen
S.W. Sophie, F. Dogan [87]	60	20	4	Kältekammer -35°C
T. Moritz, HJ. Richter [88]	56,8	24*	5,6*	FI. Stickstoff -196°C
K. Lu, C.S. Kessler [89]	40	10	3,9	Kältekammer -35°C

(* aus Angaben berechnet)

Tabelle 2.8	Verfahrensparameter bei der	Gefriertrocknung von	wässrigen Schlickern
-------------	-----------------------------	----------------------	----------------------

	Druck <i>p</i> [mbar]	Dauer t [h]
S.W. Sophie, F. Dogan [87]	0,04	
T. Moritz, HJ. Richter [88]	2,5 (25 bis 40 °C)	48
K. Lu, C.S. Kessler [89]	< 100	36

Neben den klassischen Freeze-Casting Verfahren mit Gefriertrocknungsschritt werden Verfahren angewandt, bei denen der Grünkörper durch die Zugabe von Siliziumsolen beim Einfrieren verfestigt wird. Durch die Gelbildung kann der Grünkörper konventionell getrocknet werden. Die Verfahren mit der Sol-Gel Bildung durch Siliziumsole werden den Freeze-Gelation-Prozessen zugeordnet [14, 15].

S.W. Jiang et al. [92] zeigen, dass Glycerin eine dispergierende Wirkung hat und durch einen Glyceringehalt von 20 Gew.% im Schlicker der Feststoffgehalt auf 60 Vol.% gesteigert werden kann. Zudem ist Glycerin ein Trocknungshilfsmittel für konventionelle Trocknungsprozesse bei moderaten Temperaturen, da es im Grünkörper verbleibt und sich nicht zersetzt oder verdampft. Über einen in [92] als Drying-Induced Forming (DIF) bezeichneten Prozess wird der hochviskose Schlicker in eine Form gegossen und an Luft getrocknet. Der entstandene rissfreie Grünkörper hat einen Glyceringehalt von unter 10 Gew.%. Die gesinterten Probekörper aus Al₂O₃ zeichnen sich durch eine homogene Mikrostruktur ohne makroskopisch sichtbare Poren ($\rho_b \approx$ 99 % der theoretischen Dichte) und eine Biegefestigkeit von über 400 MPa aus.

2.4.5 Gelcasting von monolithischer Pulverkeramik

Gelcasting ist ein endkonturnahes Herstellungsverfahren für komplexe keramische Bauteile, das Anfang der 1990er von O.O. Omatete et al. [93] vorgestellt wurde. Der Verfahrensablauf ist in Abbildung 2.32 dargestellt und beinhaltet im Wesentlichen als Verfahrensschritte die Aufbereitung eines Schlickers (A), den Gießprozess (B), die Gelbildung (C), sowie das Trocknen und Sintern (D). Die Vorteile von Gelcastingprozessen gegenüber keramischem Spritzguss oder Schlickerguss ist die Trennung von Gieß- und Gelierschritt und die hohe Grünfestigkeit, die eine Grünbearbeitung ermöglicht. Durch die kolloidale Aufbereitung ist das Gefüge der gegossenen, zumeist dicht gesinterten Bauteile sehr homogen. Bei der Gelbildung wird durch die Zugabe eines Initiators ein dreidimensionales Netzwerk durch Polymerisation von Monomeren gebildet. Während der Prozessierung ist im Allgemeinen eine Temperierung der Probe notwendig, da einerseits die Polymerisation durch eine zu hohe Temperatur unkontrolliert initiiert werden kann und andererseits die Polymerisation stark exotherm ist. Als reaktives Monomer wird unter anderem Acrylamid verwendet [93, 94, 95].



Abbildung 2.32 Verfahrensprinzip des Gelcastings nach Vandeperre et al. [95]

Aufgrund der Toxizität werden zunehmend wässrige Schlicker und Biopolymere, wie Proteine, Zucker, Agar, Speisestärke oder Gelatine, anstelle von reaktiven Monomeren verwendet [z.B. 96, 97]. Die Gelbildung findet im Fall von Gelatinen durch das Absenken der Temperatur des Schlickers auf Raumtemperatur statt. Gelatinen sind natürlich vorkommende Proteine, die aus Schweineschwarte, Rinderspalt und Ossein gewonnen

53

werden. Die wichtigsten Kennwerte einer Gelatine sind der Bloom-Wert, der ein Maß für die Gelfestigkeit einer Gelatine ist, die Viskosität der Gelatinelösung, sowie bei welchem pH-Wert der isoelektrische Punkt liegt. Gelatinen werden großtechnisch in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eingesetzt [98]. Die Zugabemenge an Gelatine bei der kolloidalen Formgebung von Keramiken liegt in der Regel bei 3 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Wassermenge. Dies entspricht einem Mischungsverhältnis von Wasser und Gelatine das ausreicht, einen gallertartigen Körper zu bilden [95, 99, 100].

2.4.6 Zusammenfassung

Zur Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen werden verschiedene kolloidale Herstellungsverfahren (Druckschlickerguss, elektrophoretischen Infiltration, Direct-Coagulation-Casting...) untersucht [12, 16, 18]. Zu Beginn der Verfahren wird jeweils ein Schlicker aufbereitet, was eine genaue Kenntnis der Partikel-Partikel Wechselwirkungen erfordert. Als Rohstoff dienen meist Pulver mit bimodaler Partikelgrößenverteilung, die nach der Formgebung durch Sintern in die poröse Matrix überführt werden. Durch eine hohe Gründichte oder Partikel mit unterschiedlicher Sinteraktivität gelingt durch den Sinterprozess eine Verfestigung der Matrix ohne dass eine makroskopische Sinterschwindung auftritt. Beim Freeze-Casting oder Gelcasting-Prozessen, welche bei der Herstellung von monolithischen Keramiken Anwendung finden, wird der Schlicker nach der Gießformgebung vor dem Entzug des Dispersionsmediums konsolidiert. Somit kann Einfluss auf die Partikelanordnung im Grünkörper genommen werden [13, 93]. Obwohl insbesondere beim Freeze-Casting Keramiken mit unterschiedlicher Porenmorphologie herstellt werden können, ist dieser Ansatz zur Herstellung von OFC noch nicht aufgegriffen worden [13, 101].

2.5 Nachverdichtung von OFC durch Precursor-Infiltration

Die Matrix in oxidkeramischen Verbundwerkstoffen, die über die kolloidalen Routen synthetisiert werden, ist im Regelfall aus einem Netzwerk aus groben sinterträgen Partikeln aufgebaut. Durch das Sintern der Nanopartikel bilden sich zwischen den groben Partikeln starke Sinterhälse aus. Beim Konzept mit bimodaler Partikelgrößenverteilung, sind die sinteraktiven Nanopartikeln im Halsbereich der gröberen Partikelfraktion angeordnet oder füllen deren Zwickelräume (Abbildung 2.33 a) [8]. Im Beispiel sind die grobe Komponente Mullit und die feine sinteraktive Komponente Al₂O₃. Eine zusätzliche Möglichkeit ist die Nachverdichtung des Composites nach einem vorangegangenen Sinterschritt durch eine Nachinfiltration mit artgleichen Precursoren. Im Falle einer Nachverdichtung durch Precursor-Infiltration beschichtet im Allgemeinen der Precursor (z.B. Bildung von Al₂O₃ nach der Zersetzung) das zuvor gesinterte poröse Gefüge (z.B. Mullit) und sammelt sich, wie in Abbildung 2.33 b zu sehen, durch Kapillarkräfte an den Kontaktstellen von großen Matrixpartikeln an. Dadurch ist es möglich, durch mehrfache Nachinfiltrationsschritte starke Sinterhälse zwischen den groben Matrixpartikeln auszubilden. Ebenso besteht die Option, die Composites zunächst bei niedriger Temperatur zu sintern und erst nach den Nachinfiltrationen den abschließenden Sinterschritt durchzuführen. Schwindungsrisse beim Sintern werden durch eine erhöhte Dichte, die durch die Nachinfiltration ermöglicht wird, reduziert. Zudem wird die Temperaturstabilität der Matrix verbessert [6, 8, 12].



Abbildung 2.33 Gefüge einer Matrix, hergestellt durch das Sintern von Pulvern mit bimodaler Partikelgrößenverteilung (a) und Mikrostruktur einer Matrix, die aus Partikeln mit monomodaler Verteilung aufgebaut ist und durch eine Precursor-Infiltration nachdichtet wird (b) nach [8]

Zur Nachinfiltration können metallorganische Verbindungen oder kolloidale Suspensionen eingesetzt werden. Verwendet werden überwiegend Al₂O₃-Quellen wie z.B. Aluminiumtri-sek-butylat, gelöst in Butanol [23], oder wässrige Aluminiumhydroxychlorid-Lösungen [12]. Alternativ kann z.B. Zirkoniumpropoxid, gelöst in Propanol, zur ZrO₂-Bildung [6], sowie Tetraethylorthosililkat als SiO₂-Quelle verwendet werden [55]. Die Anforderungen an den Precursor bzw. die kolloidale Suspension sind eine hohe keramische Ausbeute, die im Bereich von 4 Vol.% liegt, sowie eine ausreichend geringe Viskosität, um eine vollständige Infiltrationen zu ermöglichen. Zumeist führt das Anpassen der Viskosität durch die Zugabe von Lösungsmittel oder Dispersionsmedien zu einer geringen Ausbeute, und mehrere Infiltrationszyklen für eine optimale Verdichtung bzw. Verfestigung des Partikelnetzwerks werden notwendig. Bei Verwendung von metallorganischen Verbindungen ist teilweise eine Verarbeitung unter Schutzgas erforderlich. Die Infiltration kann durch das Anlegen eines Vakuums unterstützt werden [6, 12, 23]. Die Durchführung einer Nachverdichtung, sowie die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von OFC werden im Folgenden diskutiert.



Abbildung 2.34 Abnahme der Porosität der Matrix bei der Infiltration mit metallorganischen Precursoren nach [23]

C.G. Levi et al. [12] infiltrieren Composites mit einer wässrigen Aluminiumhydroxychlorid-Lösung. Nach der Gelierung in Ammoniakatmosphäre ist eine Pyrolyse bei 900 °C vorgesehen. Die resultierende volumetrische Ausbeute y_p beträgt 3 % Al₂O₃. Insgesamt werden bis zu zehn Infiltrationszyklen durchgeführt, bevor das abschließende Sintern bei 1200 °C erfolgt. Holmquist und Lange [23] verwenden eine Precursorlösung aus Aluminumtri-sek-butylat, gelöst in 25 Vol.% 2-Butanol, mit einer keramischen Ausbeute y_p von ca. 4 Vol.% Al₂O₃. Die Verarbeitung erfolgt wegen der Feuchteempfindlichkeit des Precursors in trockener Stickstoffatmosphäre. Nach einer Vakuuminfiltration verbleiben die Probekörper zwei Stunden lang in der Precursorlösung. Im Anschluss ist eine Hydrolyse und Gelbildung in NH₃-haltigem Wasser mit einem pH-Wert von 10 vorgesehen. Jeder Infiltrationszyklus wird mit einer Pyrolyse bei 900 °C abgeschlossen. Nach bis zu acht Zyklen werden die Composites abschließend bei 1200 °C zwei Stunden lang gesintert. Die resultierende Porosität p_m in Abhängigkeit der Anzahl an Infiltrationszyklen *N* sowie der offenen Porosität der Matrix vor der Infiltration (entspricht der scheinbaren Porosität) p_m^0 berechnet sich nach Gl. 9.

$$p_m = p_m^0 (1 - y_p)^N$$
 GI. 9

Die Porosität nimmt bei den ersten drei Nachinfiltrationsschritten gleichmäßig pro Infiltrationszyklus ab. Wie man der Abbildung 2.34 entnehmen kann, wird die Infiltration im Verlauf der Infiltrationszyklen drei bis acht jedoch schwieriger, da die gemessene Abnahme der Porosität geringer ist, als die theoretisch berechnete Porositätsabnahme. Dies ist auf die sich verengenden und sich allmählich schließenden Infiltrationskanäle zurückzuführen [23].

Die Auswirkungen einer Nachinfiltration mit Precursoren auf mechanische Kennwerte sind in Tabelle 2.9 am Beispiel eines NextelTM720/ Mullit-Al₂O₃ Werkstoffs der University of California zu sehen. Nach jedem Infiltrationszyklus mit einem Al₂O₃-Precursor nimmt die Porosität ab. Die faserdominierte Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ ist nach zwei Infiltrationszyklen mit 215 MPa am höchsten. Mit weiteren Infiltrationszyklen versprödet der Werkstoff zunehmend. Das Werkstoffverhalten wird auf die verstärkte Anbindung von Matrix und Faser sowie durch den erhöhten E-Modul der Matrix E_M zurückgeführt. Im Gegensatz dazu erreicht die matrixdominierte Scherfestigkeit *ILSS_b* nach vier Infiltrationszyklen ein Maximum. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss die zunehmende Degradation der Fasern durch die Temperaturbehandlung zudem mit einfließen [9, 102].

Tabelle 2.9	Auswirkungen d	ler Nachinfiltration	mit	Precursoren	am	Beispiel	von
	Nextel™720/ Mu	Illit-Al ₂ O ₃ OFC [9]					

	Infiltrationszyklen		
	N=2	N=4	N=7
Porosität Matrix p_m [%]	35	33	31
Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ [MPa]	215	175	112
Interlaminare Scherfestigkeit ILSS _b [MPa]	10	12	9

Durch die Nachverdichtung können die mechanischen Eigenschaften der Composites verbessert werden [z.B. 12, 23, 102]. Die höhere Dichte der Composites bewirkt eine Steigerung der thermischen Beständigkeit [6, 8, 12]. Verwendet man kolloidale Herstellungsrouten, deren Resultat eine hohe Matrixporosität ist, bietet sich folglich die Nachverdichtung mit Precursoren an. Eine bimodale Partikelgrößenverteilung ist sinnvoll, um vor der Nachinfiltration eine ausreichende mechanische Stabilität des Composites durch einen vorgeschalteten Sinterprozess zu erzielen.

2.6 Eigenschaften und Anwendungsgebiete

2.6.1 Zusammensetzung von OFC

In Tabelle 2.10 sind die Zusammensetzungen von laminierten, gewebeverstärkten, oxidkeramischen Verbundwerkstoffen sowie deren Dichte ρ_b , Porosität von Composite p_c und Matrix p_m sowie Faservolumengehalt φ_F zu sehen. Als Faserverstärkung werden entweder Nextel[™]610 oder Nextel[™]720-Gewebe eingesetzt. Die Matrices bestehen aus Alumosilikat oder Al₂O₃, Mullit oder einer Mischung aus Mullit und Al₂O₃ sowie Al₂O₃ und ZrO₂. Die Dichte der Composites ρ_b liegt zwischen 2,4 bis 2,9 g/cm³, bei einer Porosität p_c zwischen 23 und 35 %. Der Faservolumengehalt φ_F liegt in einem Bereich von 30 bis 51 Vol.% [8, 9, 21, 23].

Tabelle 2.10Dichte und Porosität poröser gewebeverstärkter OFC, Werte entnommen
aus [9] und ergänzt durch [8, 21, 23]

Hersteller: Faser/ Matrix	Verfahren	Dichte $ ho_b$ [g/cm ³]	Porosität Composite p_c [%]	Porosität Matrix p_m [%]	Faser- volumen- gehalt φ_F [Vol.%]
COI: N610/AS	Sol-Gel	2,8	25	51	51
COI: N720/AS	Sol-Gel	2,6	25	35	48
COI: N720/A	Sol-Gel	2,7	25	n. a.	46
UCSB: N720/MA	Schlicker- Infiltration	n.a.	29-35	17-21	40
UCSB: N610/MA	Schlicker- infiltration	n. a.	24	40	40
GE: N610/AS	LPI	2,9	25	35	30
ISFK: N610/M	NPC	2,7	23	n. a.	48
ISFK: N720/M	NPC	2,4	25	n. a.	45
Pritzkow: N610/AZ	Schlicker- infiltration	2,9	29	n.a.	n. a.

Fasern: N610 \triangleq NextelTM610; N720 \triangleq NextelTM720;

Matrices: AS \triangleq Alumosilikat; A \triangleq Aluminiumoxid; M \triangleq Mullit; AZ \triangleq Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid;

Hersteller: COI ≜ COI Ceramics Inc., San Diego USA; USCB ≜ University of California, Santa Barbara USA; GE ≜ General Electric Company, Cincinnati USA; ISFK ≜ Institut für Struktur- und Funktionskeramik, Montanuniversität Leoben Österreich, Pritzkow ≜ Walter E.C. Pritzkow Spezialkeramik

2.6.2 Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur

Die mechanischen Eigenschaften sind bei porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen faserdominiert. Dies macht sich insbesondere bei der Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ der Composites, die vom Fasertyp und Faservolumengehalt maßgeblich bestimmt wird, bei off-axis und interlaminaren Belastungen bemerkbar (siehe Abbildung 2.8 und Tabelle 2.11).

57

		Zugversuch			Biegeversuch		Inter-	
		0/9	0/90° ±45				laminare	
Hersteller Faser/ Matrix	Verfahren	Festig- keit ơ _{t,m 0/90} [MPa]	Bruch- dehnung ^ɛ t,m 0/90 [%]	Festig- keit $\sigma_{t,m\pm45}$ [MPa]	Biege- festigkeit ^o _{f,m} [MPa]	Bruch- dehnung ^ɛ _{f,m} [%]	Scher- festigkeit <i>ILSS_b</i> [MPa]	
COI: N610/AS	Sol-Gel	366	0,35	n.a.	352	0,35	15,2	
COI: N720/AS	Sol-Gel	220	0,30	n. a.	216	0,22	11,7	
COI: N720/A	Sol-Gel	177	0,31	n. a.	218	0,23	n.a.	
UCSB: N720/MA	Schlicker- Infiltration	150	n. a.	28	215	n. a.	10	
UCSB: N610/MA	Schlicker- infiltration	215	0,22	n. a.	255	0,29	n. a.	
GE: N610/AS	LPI	205	0,33	54	n. a.	n. a.	n. a.	
ISFK: N610/M	NPC	290-310	0,25- 0,32	n.a.	n. a.	n. a.	12,5-14	
ISFK: N720/M	NPC	195-205	0,35-0,6	n. a.	n. a.	n. a.	10-11,5	
Pritzkow: N610/AZ	Schlicker- infiltration	n. a.	n. a.	n. a.	350	n. a.	22	

Tabelle 2.11Mechanische Kennwerte gewebeverstärkter, poröser OFC bei Raum-
temperatur; Werte entnommen aus [9] und ergänzt durch [8, 21, 23]

Die Verbundwerkstoffe mit Nextel™610-Fasern als Verstärkungskomponente haben im Allgemeinen eine höhere Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ von 205 bis 366 MPa mit Bruchdehnungen $\varepsilon_{t,m}$ von 0,22 bis 0,35 %, als Varianten mit Nextel[™]720-Fasern mit Zugfestigkeiten $\sigma_{t,m}$ von 177 bis 220 MPa und etwas höheren Bruchdehnungen $\varepsilon_{t,m}$ von 0,3 bis 0,6 %. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Festigkeiten bzw. E-Moduli der Fasern zurückführen. Die unterschiedlichen Festigkeiten bei gleicher Faserverstärkung und gleichem Faservolumengehalt sind insbesondere bei Zugversuchen durch den Einfluss der Matrix begründet. Beispielsweise zeigen Matrices aus Alumosilikat bei Raumtemperatur die besten mechanischen Werte. In guter Näherung kann die Zugfestigkeit des Composites mit der Faserbündelfestigkeit und dem Faservolumengehalt abgeschätzt werden. Beim gewebeverstärkten Werkstoff N610/AS von COI liegen 25 % der Fasern in Belastungsorientierung. Bei einer Bündelfestigkeit der Nextel™610-Fasern von 1600 MPa [29] und Vernachlässigung der Faserondulation in den Geweben, berechnet sich eine theoretische Festigkeit von 400 MPa [9]. Bei einer off-axis Belastungssituation im Zugversuch werden in ±45° Orientierung bei "schwach" eingestellter Matrix teilweise nur 20 % der Werte im Vergleich zur einer 0/90° Ausrichtung erreicht [8, 9].

59

Q

Die interlaminare Scherfestigkeit (ILS) beschreibt interlaminare Eigenschaften von gewebeverstärkten Composites. Die ILS ist eine Maß für die Neigung eines laminierten Werkstoffs zur Delamination bei Schubbelastungen. Selbst bei den besten OFC wird, bedingt durch das Konzept der porösen Matrix, eine interlaminare Scherfestigkeit $ILSS_b$, ermittelt durch Kurzbiegeversuche, von knapp über 20 MPa gemessen [8, 9, 21].

2.6.3 Thermomechanische Eigenschaften

Die Hochtemperatureigenschaften der Verbundwerkstoffe werden durch die Hochtemperatureigenschaften der Fasern und die Temperaturbeständigkeit der Matrix bestimmt. Im Folgenden wird die Alterungsbeständigkeit von OFC bei Temperaturen über 1000 °C anhand der Bestimmung von Zug- und Biegefestigkeit bei Raumtemperatur nach der Auslagerung bewertet. Zudem wird die Biegefestigkeit, Kriechbeständigkeit und das Ermüdungsverhalten bei zyklischer Zugbelastung bei Anwendungstemperaturen angegeben, um realitätsnahe Bedingungen zu evaluieren.

Alterungsverhalten in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und Dauer

Die Alterungsbeständigkeit der oxidischen Verbundwerkstoffe wird bei hohen Anwendungstemperaturen von über 1000 °C durch die Degradation der Fasern, sowie das Sintern der Matrix bestimmt. Sintert die Matrix bei hohen Anwendungstemperaturen, kann dies zu einer Sinterschwindung führen. Aufgrund der Fasern ist jedoch eine makroskopische Schwindung nicht möglich und es können in der Matrix Risse entstehen. Zudem versprödet der Werkstoff, wenn die Faser/Matrix-Bindung erhöht wird. Da bei der Synthese die Sintertemperatur durch eine Faserdegradation auf unter 1300 °C eingeschränkt werden muss und die Anwendungstemperatur nur auf vergleichbarem Niveau liegen kann, wird die Matrix der Verbundwerkstoffe, im Vergleich zu konventionellen monolithischen Keramiken, aus extrem sinteraktiven Komponenten aufgebaut. Dies hat zur Folge, dass es bei Temperaturen über 1000 °C zu weiteren Sinterprozessen kommen kann. Um dies zu verhindern, werden bei den kolloidalen Prozessen Pulver mit bimodaler Partikelgrößenverteilung und unterschiedlicher Sinterkinetik verwendet [12, 21, 39].

Bei Verbundwerkstoffen, bestehend aus NextelTM720-Fasern und Matrices aus Mullit und Al₂O₃, sowie aus reinen mullitischen Matrices, ist beispielsweise auch nach einer Auslagerung von 1000 h bei 1200 °C kein Festigkeitsabfall im Zugversuch nachweisbar (siehe Abbildung 2.35 a). Erst ab 1200 °C steigt der E-Modul *E* an, was ein Sintern der mullitischen Matrix andeutet (siehe Abbildung 2.35 b). Trotzdem tritt auch nach einer Dauer von 1000 h bei 1300 °C nur ein geringer Abfall der Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ auf [16].



Abbildung 2.35 Bewertung des Alterungsverhaltens von porösen OFC Werkstoffen anhand von Zugversuchen auf Basis von Nextel™720-Fasern und Matrices aus Alumosilikat (AS), Mullit und Al₂O₃ (MA), sowie reinem Mullit (M) nach [16]

Die Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ der Composites aus Nextel[™]610-Fasern und Matrices basierend auf Mullit und Al₂O₃ bleibt auch nach einer 100-stündigen Auslagerung bei 1200 °C nahezu konstant (Abbildung 2.36). Bei einer Auslagerung bei 1300 °C fällt die Festigkeit um ca. 35 % ab. Da bei Composites mit Nextel[™]720-Werkstoffen, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, nur ein Abfall um 20 % gemessen wird, lässt sich der Festigkeitsabfall primär mit der Degradation der Nextel[™]610-Fasern erklären und ist nicht durch ein Sintern der Matrix begründet [23]. Bei Überschreitung der empfohlenen maximalen Anwendungstemperatur der Nextel[™]610-Fasern von 1000 °C [32] sollte daher der Festigkeitsabfall berücksichtigt werden.



Abbildung 2.36 Verhalten eines Nextel[™]610/ Mullit-Al₂O₃ Composites im Biegeversuch nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen und -dauern nach [23]



Neben Mullit-basierten Systemen beobachtet man bei Matrices bestehend aus YAG oder YAG und Al₂O₃, wie in 2.2.4 diskutiert, ebenso eine verbesserte Temperaturbeständigkeit [39]. Für eine gute Alterungsbeständigkeit der OFC ist folglich eine Matrixdesign, welches eine Versprödung durch Sintern bei der Anwedung reduziert, die Grundlage. Jedoch wird die Alterungsbeständigkeit des Composites insbesondere bei weniger temperaturbeständigen Fasern, wie der Al₂O₃-Fasern Nextel[™]610, bei hohen Anwendungstemperaturen von der Faser bestimmt.

Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Kennwerte

Die Hochtemperaturfestigkeit, die Kriechbeständigkeit oder das Ermüdungsverhalten sind bei den meisten OFC-Werkstoffen unbekannt oder nicht publiziert. Stellvertretend werden diese Charakteristika am Werkstoff GEN-IV[™] von GE und einem Werkstoff von COI, nachfolgend als N720/AM bezeichnet, diskutiert. Der Werkstoff GEN-IV[™] besteht aus Nextel[™]610-Fasern und einer alumosilikatischen Matrix, wohingegen der Werkstoff von COI als Verstärkungskomponente Nextel[™]720 nutzt und die Matrix aus Mullit und Al₂O₃ besteht. Beide Werkstoffe verfolgen das Konzept der porösen Matrix (WMC) und sind gewebeverstärkt. Der Faservolumengehalt von GEN-IV[™] liegt bei ca. 30 Vol.%, der Faservolumengehalt von N720/AM beträgt 38 Vol.% [22, 103, 104].

Im Hochtemperaturzugversuch an Luft zeigt sich bei beiden Composites ein faserdominantes Verhalten. Beim Werkstoff GEN-IVTM mit NextelTM610-Fasern fällt die Hochtemperaturzugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ bei 1100 °C lediglich um 15 % gegenüber Raumtemperatur ab (Tabelle 2.12). Der E-Modul *E* wird kaum beeinflusst. Bei den N720/AM Composites beobachtet man bis 1100 °C keine signifikanten Veränderungen der beiden Kennwerte (Tabelle 2.13).

Temperatur T [°C]	E-Modul <i>E</i> [GPa]	Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ [MPa]	Bruchdehnung $\varepsilon_{t,m}$ [%]
23	70	205	0,35
1000	85	173	0,26
1100	75	171	0,26

Tabelle 2.12 Hochtemperaturzugversuch GEN-IV[™] [aus 22]

Tabelle 2.13 Hochtemperaturzugversuch N720/AM [aus 103]

Temperatur T [°C]	E-Modul <i>E</i> [GPa]	Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ [MPa]	Bruchdehnung $\varepsilon_{t,m}$ [%]
900	69,4	162	0,34
1000	67,1	164	0,33
1100	69,9	161	0,35
1200	71,0	146	0,34

Kriechverhalten

Das Kriechen in [22, 103, 104] wird gemäß nach der ASTM-Norm C1337 bestimmt. Der Werkstoff wird 100 h lang mit vorgegebener Zugspannung belastet. Eine Kriechkurve (Dehnung in Abhängigkeit der Dauer) kann in drei Bereiche unterteilt werden. Nach Überschreitung einer kritischen Fließgrenze beginnt der Werkstoff zu kriechen (primäres Kriechen). Anschließend bleibt die Kriechrate über einen langen Zeitraum konstant (sekundäres bzw. stationäres Kriechen), bis die Kriechrate beim tertiären Kriechen bis zum Bruch stark zunimmt.

Das Kriechverhalten in den OFC wird von primärem und sekundärem Kriechen bestimmt. Tertiäres Kriechen tritt oftmals nicht auf, da der Werkstoff abrupt im sekundären Kriechbereich versagt. Mit zunehmender Last und Temperatur kommt es zum erhöhten Kriechen bzw. Versagen.

Die Kriechbeständigkeit von GEN-IV[™] ist relativ gering. Nur wenn die Zuglast unter 75 MPa liegt, erreicht der Werkstoff GEN-IV[™] bei 1000 °C das Testende von 100 h (Abbildung 2.37 a). Die Kriechdehnung nach dem Test beträgt 1 %. Dennoch erreicht die bei Raumtemperatur getestete Probe vergleichbare Zugfestigkeiten, wie eine ungetestete Probe. Bei 1100 °C versagt GEN-IV[™] bei 50 MPa nach ca. 4 h (Abbildung 2.37 b). Die geringe Kriechbeständigkeit kann nicht auf Oxidationseffekte begründet werden, da die Komponenten des Verbundwerkstoffs inhärent oxidationsstabil sind. Das Kriechverhalten des Composites wird vom Kriechverhalten der Faser dominiert. Die Bruchfläche des Composites zeigt intergranulares Versagen der Fasern [22]. Bei Einzelfaserkriechversuchen beobachtet man hingegen Korngrenzenvereinigung. Daher wird angenommen, dass ein Diffusionskriechen mit intergranularer Rissbildung, welches durch eine eine Reaktion von Faser und Interface bestimmt wird, zum Versagen führt [22].



Abbildung 2.37 Kriechverhalten von GEN-IV™ (Nextel™610/AS) bei 1000 °C und 1100 °C [22]

Die Kriechbeständigkeit von N720/AM ist im Vergleich zu GEN-IV[™] deutlich besser, da die kriechbeständigere Nextel[™]720-Faser verwendet wird. Jedoch wird das Kriechen bei der mullitischen Faser wiederum stark von der Atmosphäre beeinflusst. In Wasserheißgas wird die Kriechbeständigkeit beispielsweise stark reduziert.



Abbildung 2.38 Kriechverhalten von N720/AM bei 1000 °C und 1100 °C nach [103]

In Abbildung 2.38 a sind die Kriechkurven von N720/AM bei 1000 °C und einer Dauer von bis zu 100 h zu sehen. Auch bei einer Kriechlast von 140 MPa, die 85 % der Zugfestigkeitswerte bei 1000 °C entspricht, versagen die Proben nicht. In Wasserdampfatmosphäre hat sich die Kriechdehnung im Vergleich zu Luft verdoppelt. Bei einer Temperatur von 1100 °C halten die Proben an Luft Lasten von 131 MPa 100 h lang stand und kriechen 0,2 % (Abbildung 2.38 b). Die Zugfestigkeiten bei 1100 °C betragen 161 MPa, 131 MPa Kriechlast entsprechen ca. 80 % der ermittelten Zugfestigkeit. In Wasserdampfatmosphäre beträgt die maximale Kriechlast hingegen nur 87,5 MPa. Die Proben kriechen signifikante 0,7 %. Bei Erhöhung der Testtemperatur auf 1200 °C versagen alle Proben in wasserhaltiger Atmosphäre innerhalb 50 h (Abbildung 2.38 c). Nur die an Luft getesteten Proben versagen bei einer maximalen Last von 87,5 MPa auch nach 50 h noch nicht. Wird nach dem Test die Zugfestigkeit an geprüften Proben

bestimmt, beobachtet man keinen Abfall im Vergleich zu den ungetesteten Proben. Die reduzierte Kriechbeständigkeit der N720/AM Composites in wasserhaltiger Atmosphäre wird auf eine Degradation der Nextel[™]720-Fasern zurückgeführt. Als Ursache wird ein, durch die Atmosphäre bedingtes, unterkritisches Risswachstum angegeben. Es wird vermutet, dass es zu einer chemischen Interaktion zwischen Wasser und SiO-Bindungen an der Rissspitze kommt. Aufgrund der Ergebnisse wird empfohlen, N720/AM Composites in wasserhaltigen Atmosphären in Brennkammern nicht bei Temperaturen von über 1000 °C einzusetzen, wenn Bauteile einer Kriechbelastung unterliegen [103].

Ermüdungsbeständigkeit

Das Ermüdungsverhalten wird am Werkstoffs GEN-IVTM mit Hilfe von Dauerschwingversuchen mit Zugbelastung nach der ASTM-Norm C1361 [105] in Abhändigigkeit der Prüftemperatur bewertet (Abbildung 2.39) [22]. Die Ermüdungsbeständigkeit ist abhängig von der aufgebrachten Ober- und Unterspannung und der Frequenz der Spannungswechsel. Im Gefüge des Werkstoffs werden Schädigungen der Matrix, Faserablösung und Fasergleiten hervorgerufen, die durch den Vergleich der mechanischen Eigenschaften (E-Modul *E*, Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$) vor und nach Testende nachgewiesen werden können. Das Ermüdungslimit beschreibt die Oberspannung, bei der es noch nicht zu einer Reduzierung Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$ kommt. Die Testbedingungen in [22] sind 10⁵ Belastungszyklen bei einem Verhältnis von Ober- zu Unterspannung von 0,05 (=R) und einer Frequenz von 1 Hz.





Bei zyklischer Belastung bei Raumtemperatur beträgt das Ermüdungslimit 170 MPa und somit 85 % der Zugfestigkeit bei Raumtemperatur. Bei 1000 °C ist das Ermüdungslimit 150 MPa und entspricht wiederum 85 % der Zugfestigkeit bei 1000 °C. Die Begründung für das exzellente Ermüdungsverhalten bei hohen Temperaturen ist, dass es auch bei der Ausbreitung von Rissen in der Matrix zu keiner wesentlichen Veränderung der Faser/Matrix-Bindung kommt. Beim Werkstoff GEN-IV[™] bleibt der E-Modul bereits nach wenigen Belastungszyklen konstant. Mit der zunehmender Anzahl an Zyklen kommt es also nicht zu weiteren Schädigungen der Matrix. Dies drückt sich auch in der verbleibenden Zugfestigkeit nach dem Test aus. Die bei Raumtemperatur bestimmte Zugfestigkeit nach dem Ermüdungstest entspricht der Raumtemperaturzugfestigkeit von ungetesteten Proben. Eine zyklische Belastung von OFC-Werkstoffen innerhalb des Ermüdungslimits ruft demnach keine Faserdegradation hervor und die Festigkeit des Composites bleibt erhalten.

Die thermomechanische Charakterisierung belegt das faserdominierte Verhalten von porösen OFC (WMC). Ist die Faser an sich nicht kriechbeständig oder wird die Kriechbeständigkeit durch die Temperatur (<1000 °C) oder Atmosphäre (Wasserheißdampf) reduziert, hat auch das Composite eine geringe Kriechbeständigkeit. Diese inhärente Schwachstelle kann nur durch neuartige kriechbeständigere Fasern beseitigt werden. Die Ermüdungsbeständigkeit der porösen oxidkeramischen Verbundwerkstoffe ist auch bei Temperaturen von 1000 °C gegeben, da die Matrix schon im Ausgangszustand rissbehaftet ist [22, 103, 104].

2.6.4 Anwendungsgebiete

Die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe verfügen über ein Eigenschaftsprofil, das den Einsatz der Werkstoffklasse unter extremen Bedingungen ermöglicht (Tabelle 2.14). Herausforderungen sind Temperaturbelastungen im Minutenbereich von bis zu 1600 °C [11], zyklische Thermoschocks von bis zu 25.000 K/min oder Strömungsgeschwindigkeiten von 200 m/s [106]. Die Temperaturgrenze bei einer Einsatzdauer von über 10.000 h ist derzeit 1200 °C [11]. Die Vorteile der OFC sind die guten thermomechanischen Eigenschaften bei schadenstolerantem Bruchverhalten und gleichzeitiger hoher Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit. In einigen Anwendungsfällen ist ihre elektromagnetische Transparenz und elektrische Isolation eine wichtige Voraussetzung. Derzeit werden insbesondere dünnwandige, gewebeverstärkte oder gewickelte Strukturen gefertigt, die nahezu baugleiche metallische Strukturen ersetzen, oder völlig neue Anwendungsgebiete ermöglichen [9, 11, 21, 17, 106].

Tabelle 2.14 Eigenschaftsprofil von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen

- Dichte < 3 g/cm³ [8, 9, 21, 23 bzw. Tabelle 2.10]
- Gute thermomechanische Eigenschaften bis 1200 °C [9, 16, 103]
- Niedrige Wärmeleitfähigkeit < 5 W/mK [9]
- Oxidationsbeständigkeit
- Elektromagnetische Transparenz und elektrische Isolation
- Begrenzte Kriechbeständigkeit

Besonders bewährt hat sich der Langzeiteinsatz (z.T. mehrere Jahre [106]) von Komponenten aus OFC in der Brennertechnik als Flammrohr. Teile für Blaubrenner oder Pelletheizungen werden in Serie gefertigt. Aufgrund der hohen Temperaturwechselbeständigkeit und der Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit, kommt es nicht zu der bei Metallen beobachteten Verzunderung. Die Standzeit im Vergleich zu Metallen oder monolithischen Keramiken ist um einen Faktor von mehr als 20 höher und vermindert die Ausfallzeiten [106]. Zudem ist die Montage des Werkstoffs, im Vergleich zu monolithischer Keramik, deutlich einfacher, da die Thermospannungen sehr gering sind [11]. Gleiches gilt für Brennhilfsmittel, Strahlerkästen, Rohre für korrosive Heißgase oder Hubtore für Industrieöfen. Durch Leichtbaukonzepte und die geringe Wärmekapazität (ca. 1 W·s/g·K [9]) lassen sich Ofenprozesse energieeffizienter auslegen. Die geringe Wärmeleitfähigkeit ermöglicht beispielsweise hochfeste thermische Isolationssysteme bzw. Tragstrukturen. In Oberflächen- und Porenbrennern werden netz- oder lochblechartige Strukturen als statische Mischelemente eingesetzt [11, 21, 106].

Ebenso können Elemente zur Abgasführung aus OFC aufgebaut werden. Beim Einsatz zur Abgasführung in Helikoptern sind die thermische Isolation und die geringe Dichte entscheidende Vorteile [9]. Brandschutzsysteme, Filter oder Katalysatorträger aus OFC-Materialien sind für Anwendungen im Chemieanlagen und der Metallurgie oder Gießereitechnik geeignet. In der Metallurgie bietet sich der Einsatz von induktiven Systemen zur Steuerung des Schmelzeflusses an [11, 17].

Beim Bau von stationären Gasturbinen oder Fluggasturbinen sowie für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt können OFC bei hohen Temperaturen dauerhaft (1200 °C, >10.000 h) Verwendung finden [9, 11, 107, 108]. Ein geeignetes Anwendungsgebiet von oxidischen CMC-Werkstoffen in Fluggasturbinen sind vor allem Strukturen, die zur Abgasführung oder als Leitblech in Schubdüsen eingesetzt werden können. OFC können z.B. metallische Komponenten in der Turbine wie Wandungen der Brennkammer oder Leitschaufeln substituieren. Die hohe Festigkeit und die Ermüdungsbeständigkeit von OFC sind Argumente für die Verwendung. Die Anforderungen in Fluggasturbinen sind eine dauerhafte Zugfestigkeit $\sigma_{t.m}$ von 140 MPa bei 1000 °C [107]. Der Einsatz von OFC



in Brennkammern verspricht höhere Betriebstemperaturen, eine reduzierte Kühlung sowie geringere NOx-Schadstoffemissionen und eine höhere Effizienz [9].

Ebenso bieten halbstrukturelle Anwendungen in thermalen Schutzsystemen (TPS) interessante Konstruktionsmöglichkeiten. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit (< 5 W/mK [9]) zeigen die Schutzschichten aus OFC-Werkstoffen eine gute Wärmeisolation und sind widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen wie dem Einschlag von Fremdkörpern. Die geringe Dichte (< 3 g/cm³ [9]) und gute Wärmeisolation sind Voraussetzungen für den Einsatz als Hitzeschutzkachel von Raumtransportern oder als Suchkopfabdeckung für Flugkörper. Bei Raumtransportern ist der mehrfache Einsatz von OFC in thermisch moderat belasteten Bereichen möglich und eröffnet eine Möglichkeit zur Kostenreduktion. Der Hauptgrund für den Einsatz als Radom für Flugkörper liegt in der elektromagnetischen Transparenz. Die Einsatzdauer bei Temperaturen von 1000 °C beträgt 20 s [11, 17]. Weitere neue Anwendungsgebiete von OFC-Materialien findet man zunehmend in der Energietechnik. Eingesetzt werden die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe beispielsweise in Wärmetauschern oder insbesondere für Absorberhaltestrukturen für Solarreceiver [106].

Lasttragende biokeramische Werkstoffe aus monolithischen Al₂O₃ oder ZrO₂ sind in der Endoprothetik weit verbreitet. Der Vorteil von Keramik ist die gute Biokompatibilität. Beispielsweise zeichnen sich Hüftgelenksimplantate aus Al₂O₃ durch die gute Verschleißbeständigkeit und Gewebeverträglichkeit aus. Ein Nachteil kann die geringe Bruchzähigkeit sein, was ggf. die Zuverlässigkeit reduziert. Verwendet man Al₂O₃ als Knochenersatz, kann der im Vergleich zum natürlichen Knochen hohe E-Modul ein Problem darstellen. Durch die fehlende mechanische Kompatibilität kann an das Implantat angrenzendes Knochenmaterial geschädigt werden [109]. Aus den genannten Gründen sind OFC-Werkstoffe als Biokeramik besser geeignet, da der E-Modul mit ca. 100 GPa im Vergleich zu monolithischem Al₂O₃ gering ist. Weitere Vorteile sind das elastische Verhalten bei hohen Festigkeiten und schadenstolerantem Bruchverhalten. Das Material ist bioinert und die geringe Wärmeleitfähigkeit begünstigt ein neutrales Wärmeempfinden [106].

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Methoden zur Charakterisierung der Precursoren und Schlicker

Die Charakterisierung des Schlickers ist notwendig um beurteilen zu können, ob prinzipiell eine Infiltration des Fasergewebes mit dem Schlicker möglich ist. Wichtige Beurteilungskriterien sind die Stabilität, die Partikelgrößenverteilung und die Viskosität. Stabilität des Schlickers kann durch Messung des Zetapotenzials mit Die elektroakustischen Methoden oder Sedimentationsverfahren beurteilt werden. Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung kann auf Basis Laserdiffraktometrie, akustischer Spektroskopie oder Entmischungseffekten im Schwerefeld erfolgen. Da bei Überschreitung einer kritischen Partikelgröße die Infiltration nicht mehr möglich ist, wird insbesondere die maximale Partikelgröße ausgewertet. Eine weitere wichtige Messgröße ist die Viskosität des Schlickers. Wenn z.B. die Viskosität des Schlickers durch einen ungeeigneten Feststoffgehalt zu hoch ist, können Kapillarkräfte nicht mehr ausreichend wirken und die Faserbündel bleiben uninfiltriert. Die Bestimmung der Viskosität wird üblicherweise mittels Rotationsviskosimeter durchgeführt. Als Messsignal wird das Drehmoment eines im Schlicker rotierenden Körpers aufgezeichnet. Kapillarviskosimeter oder Auslaufbecher sind alternative Verfahren. Die Anforderungen an den Precursor zur Nachverdichtung des gesinterten Composites sind eine ausreichend hohe Ausbeute bei minimaler Viskosität. Die Ausbeute eines Precursors kann durch Thermogravimetrie, d.h. durch Messen der Massenänderung bei thermischer Behandlung, analysiert werden.

3.1.1 Ermittlung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie

Die Partikelgrößenverteilungen der aufbereiteten wässrigen Schlicker werden am Partikelgrößenmessgerät "Cilas HR 850" von Quantachrome bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Beugung von Laserstrahlen an den in Wasser dispergierten Partikeln (Abbildung 3.1). Die Beugung ist umso größer, je kleiner das dispergierte Partikel ist. Durch die Überlagerung der Beugungsspektren verschiedener Partikel entsteht ein Gesamtspektrum mit mehreren Intensitätsmaxima und -minima, die von Detektoren aufgezeichnet und mittels mathematischen Operationen ausgewertet werden können [110].

Der Messbereich des Geräts wird für Partikelgrößen zwischen 0,1 und 60 µm eingestellt. Für die Messung wird der Schlicker verdünnt. Dazu werden einige Milliliter Schlicker in die mit Wasser gefüllte Messzelle pipettiert. Als Messergebnis werden eine Summenverteilung und eine Häufigkeitsverteilung ausgegeben. Charakteristische Größen, wie die mittlere Partikelgröße bzw. der D50-Wert oder der D90-Wert, können einer Tabelle entnommen werden. Der D90-Wert sagt aus, dass 90 % der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind. Von Interesse sind insbesondere die maximale Partikel- bzw. Agglomeratgröße, da dies für die Infiltration der Faserbündel entscheidend ist. Als Kennwert für die maximale Partikelgröße wird der D90-Wert herangezogen.



Abbildung 3.1 Messprinzip der Lasergranulometrie nach [110]

3.1.2 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Durch die Messung werden z.B. Verdampfungs- und Oxidationsprozesse sichtbar und es kann die Massenausbeute eines Precursors y nach Gl. 10 mit der Ausgangsmasse m_0 und der Masse nach der Pyrolyse m_1 bestimmt werden. Bei bekannter Dichte von Ausgangs- und Reaktionsprodukten kann die volumetrische Ausbeute y_P berechnet werden. Für die Messungen wird ein Gerät des Typs "L81" der Firma Linseis verwendet. Die Messung kann an Luft oder in Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

$$y = \left| \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right|$$
 GI. 10
Ausgangsmasse in mg

m0Ausgangsmasse in mgm1Masse nach der Pyrolyse in mg

Für die Messung der Ausbeute eines Precursors wird ca. 30 mg Probenmaterial in einen Al_2O_3 -Tiegel gegeben, der an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis 1000 °C erhitzt wird.

3.1.3 Bestimmung der Viskosität

Mit dem Rheometer können beispielsweise die Scherratenabhängigkeit der Viskosität und ggf. die Fließgrenze nachgewiesen werden. Bei hochkonzentrierten keramischen Suspensionen liegt im Allgemeinen ein scherverdünnendes Verhalten vor, da bei hohen Scherraten die Struktur der Suspension zerstört wird. Erst bei sehr hohen Scherraten erreicht die Viskosität ein Plateau. Hier wird die Viskosität von der hydrodynamischen Struktur des Schlickers bestimmt [72]. Durch vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Schlickern werden der Einfluss der Partikelgrößenverteilung oder des Feststoffgehalts auf die Viskosität systematisch analysiert. Wichtig sind Korrelationen zwischen dem Gefüge des Composites und der Viskosität sowie dem Faservolumengehalt des Composites und der Viskosität. Somit können Aussagen getroffen werden, ob eine Infiltration der Rovings noch möglich ist, oder ob der Schlicker beim Laminierprozess an den Seiten herausgedrückt und somit ein hoher Faservolumengehalt eingestellt werden kann.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \qquad \text{GI. 11}$$

Schubspannung in MPa τ

Viskosität in Pa·s η

Scherrate 1/s Ý

$$\tau = \frac{1 + \frac{R_e}{R_i}^2}{2 \cdot \frac{R_e}{R_i}^2} \cdot \frac{M}{2\pi L R_i^2 c_L}$$
GI. 12
$$\dot{\gamma} = \frac{1 + \frac{R_e}{R_i}^2}{2\pi L R_i^2 c_L}$$
GI. 13

2

- 1

- R_e/R_i R_e Innenradius des Messbechers in mm
- Außenradius des Messkörpers in mm R_i
- L Länge des Messkörpers in mm
- М Drehmoment in Nm
- Winkelgeschwindigkeit in rad/s *(*1)
- Korrekturfaktor C_L

Die Viskosität wird am Rotationsrheometer "Physica MC 100" der Firma Anton Paar ermittelt. Das Probenvolumen beträgt 100 ml. Es wird ein koaxiales Zylinder-Messsystem mit rotierendem Zylinder eingesetzt (Searle-System). Die Viskosität η berechnet sich allgemein nach Gl. 11 aus der Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$. Beim koaxialen Zylinder-Messsystem können Gl. 12 und Gl. 13 angewendet werden [111]. Vor Beginn der Messung werden die Schlickerproben 15 s lang mit einer Scherrate von 100 1/s und 18 s lang mit einer Scherrate von 0,1 1/s geschert. Erst danach beginnt die eigentliche Messung, bei der eine logarithmische Rampe mit Scherraten von 0,1 bis 600 1/s abgefahren wird. Die Messpunktdauer beträgt 10 s bei 60 Messpunkten. Nach dem Erreichen einer Scherrate von 600 1/s wird die Scherrate wieder schrittweise auf 0,1 1/s abgesenkt, um beispielsweise Thixotropie nachzuweisen.

3.1.4 Untersuchungen zum Zetapotenzial

Mit der Bestimmung des Zetapotenzials können Aussagen zur Stabilität des Schlickers in Abhängigkeit des pH-Werts oder Dispergatorzugabe getroffen werden. Von besonderem Interesse sind die Auswirkungen der Zugabe von Typ und Menge an Dispergator oder von Glycerin auf die Stabilität der Suspensionen. In Wasser bildet sich um ein dispergiertes Partikel eine charakteristische elektrische Doppelschicht bestehend aus Stern- und Gouy-Chapman-Schicht (siehe 2.4.3). Wird ein Partikel im elektrischen Feld durch die Suspension bewegt, schert ein Teil der diffusen Gouy-Chapman-Schicht ab und es kann an der Scherebene eine elektrische Potenzialdifferenz, das Zetapotenzial ζ , gemessen werden. Ein ausreichend hohes Zetapotenzial und eine breite Hydrathülle vermeidet die Agglomeration von Partikeln.

Beim Mobilitätsmessgerät (Field ESA, Fa. Partikel-Analytik Messgeräte GmbH) werden durch ein elektrisches Wechselfeld elektroakustische Signale (ESA, Electrokinetic Sonic Amplitude) erzeugt, welche ausgewertet werden können [112]. Durch das elektrische Wechselfeld oszillieren die Partikel in der Suspension mit der gleichen Frequenz und erzeugen Schallwellen. Durch Trägheitseffekte ist die Oszillation der Partikel im elektrischen Wechselfeld um den Phasenwinkel φ verschoben (Gl. 14, Abbildung 3.2). Die Schallintensität nimmt mit der Geschwindigkeitsamplitude v_0 der oszillierenden Partikel zu. Die Geschwindingkeitsamplitude der Partikel ist wiederum abhängig von der Feldstärke *E*, den Suspensionseigenschaften und insbesondere von der Ladung der Partikel [113].



Abbildung 3.2 Geschwindigkeit von oszillierenden Partikeln im elektrischen Wechselfeld

$$E = E_0 e^{i\omega t}, v = v_0 e^{i\omega t + \varphi}$$
 Gl. 14
Als elektrisches Messsignal wird die Druckschwankung $P_0 e^{-i\omega t}$ der Schallwelle mittels eines Piezowandlers aufgezeichnet. Das Verhältnis von Druckamplitude *P* zu angelegter Feldstärke *E* bezeichnet die elektrokinetische Schallamplitude (ESA). Diese wird vereinfacht nach Gl. 15 ermittelt und kann direkt zur Charakterisierung der Stabilität des Schlickers herangezogen werden [113].

$$ESA = \frac{P}{E} = \mu_d (\rho_p - \rho_{fl}) \Phi c_e$$
Gl. 15

ESA Elektrokinetische Schallamplitude in mPa·m /(V)

- *P* Druckamplitude in Pa
- *E* Feldstärke in V/m
- ρ_P Dichte des dispergierten Partikels in g/cm³
- ρ_{fl} Dichte des Dispersionsmediums in g/cm³
- Φ Volumenanteil des Feststoffs
- μ_d Dynamische Mobilität in m²/(s·V)
- *c_e* Kalibrierfaktor in m/s

Die elektrokinetische Schallamplitude ist abhängig vom Dichtekontrast zwischen Suspension und Partikel, Volumenanteil des Feststoffs Φ sowie der dynamischen Mobilität μ_d . Folglich lassen sich aus dem ESA-Signal wiederum die dynamische Mobilität μ_d sowie das Zetapotenzial ζ berechnen. Die dynamische Mobilität ist nach der vereinfachten Theorie von O'Brien nach Gl. 16 über einen frequenzabhängigen Trägheitsterm *G* mit der elektrophoretischen Mobilität μ_E bzw. dem Zetapotenzial verknüpft. Die Berechnungsgrundlage von O'Brien basiert auf der Annahme von sphärischen Partikeln und einer dünnen Doppelschicht sowie einer geringen Oberflächenleitfähigkeit [113].

$$\mu_{d} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} G\left(\frac{\omega a^{2} \rho}{\eta}\right) = \mu_{E} G\left(\frac{\omega a^{2} \rho}{\eta}\right)$$
Gl. 16

 $\begin{array}{ll} \zeta & \text{Zetapotenzial} \\ \varepsilon & \text{Permittivität der Flüssigkeit} \\ G\left(\frac{\omega a^2 \rho_{fl}}{\eta}\right) & \text{Trägheitsterm (Dichte } \rho_{fl}, \text{Partikelgröße } a, dynamische Viskosität } \eta_{fl} \\ \text{bzw. kinematische Viskosität } \nu_{fl} = \eta_{fl}/\rho_{fl}) \end{array}$

Neben der Messung der elektrokinetischen Schallamplitude ESA wird die Temperatur *T*, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit σ_L aufgezeichnet. Am Messgerät ist eine Pipettiereinheit angeschlossen. Dadurch ist es möglich, die elektrokinetische Schallamplitude bzw. das Zetapotenzial in Abhängigkeit des pH-Werts oder der Dispergatorzugabe zu bewerten. Ein Vorteil des eingesetzten Mobilitätsmessgeräts ist die Analyse von unverdünnten Schlickern mit einem Feststoffgehalt von bis zu 60 Vol.% mit Partikelgrößen von 10 nm bis 30 µm, wobei für die quantitative Auswertung ein Feststoffgehalt von unter 6 Vol.% notwendig ist [114]. Für die Messung werden ca. 50 ml Schlicker mit einem Feststoffgehalt von der Software ausgegeben.



3.2 Charakterisierung des Gefüges der OFC

Das Gefüge der Verbundwerkstoffe wird an Bruchflächen sowie an präparierten Schliffen analysiert. An Bruchflächen werden die Bruchmechanismen wie z.B. Faser/Matrix-Ablösung oder Rissumlenkung sichtbar. Die Homogenität eines Gefüges lässt sich hingegen besser an Schliffen beurteilen. Aufgrund der höheren Tiefenschärfe werden Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop gegenüber lichtmikroskopischen Aufnahmen bevorzugt. Physikalische Größen wie die Dichte und die Porosität werden wegen der Probengröße mit dem Messverfahren nach Archimedes bestimmt. Alternative Verfahren sind die Heliumpyknometrie oder die Quecksilberdruckporosimetrie, welche zusätzlich Aussagen zur Porengrößenverteilung liefert. Mittels Röntgendiffraktometrie wird die Phasenzusammensetzung bestimmt. Insbesondere wird untersucht, ob ZrO₂ in kubischer Modifikation stabilisiert werden kann.

3.2.1 Bestimmung von Dichte, Porosität und Faservolumengehalts

Die Dichte ρ eines Werkstoffes berechnet sich aus dessen Masse m und dessen Volumen V. Die Begriffsdefinitionen zur Dichtebestimmung und Nomenklatur sind, soweit vorhanden, der Norm 623 zur Bestimmung der Dichte nach Archimedes entnommen [115]. Enthält der Werkstoff Poren, wird die Masse m_1 bezogen auf das Rohvolumen V_b als Rohdichte ρ_b (b \triangleq bulk) bezeichnet. Das Rohvolumen V_b setzt sich aus dem Feststoffvolumen (oder wahres Volumen) V_F , Volumen der offenen Poren V_{Po} und der geschlossenen Poren V_{PG} zusammen (Gl. 17). Die Rohdichte ρ_b ist niedriger als die theoretische Dichte ρ_{th} , Reindichte oder wahre Dichte des porenfreien Werkstoffes. Unter der scheinbaren Dichte ρ_S versteht man das Verhältnis aus Trockenmasse m_1 zu scheinbarem Feststoffvolumen V_S , welches sich aus dem Feststoffvolumen V_F und dem Volumen der geschlossenen Porosität V_{PG} zusammensetzt (Gl. 18). Die relative Dichte ρ_{rel} , bei der die Dichte ρ_b mit der wahren Dichte bzw. theoretischen Dichte des porenfreien Werkstoffs ρ_{th} ins Verhältnis gesetzt wird, kann nach Gl. 19 angegeben werden.

$$\rho_b = \frac{m_1}{V_F + V_P} = \frac{m_1}{V_b}$$
GI. 17

$$\rho_{S} = \frac{1}{V_{F} + V_{PG}} = \frac{1}{V_{S}}$$

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{b}}{\rho_{th}}$$
GI. 18
GI. 19

- m_1 Masse der getrockneten Probe in g
- *V_F* Feststoffvolumen in cm³
- *V_P* Porenvolumen (geschlossen und offen) in cm³
- *V_{PG}* Volumen der geschlossen Porosität in cm³
- *V_b* Rohvolumen in cm³
- *V_s* Scheinbares Volumen in cm³

Bei einem Stoffsystem berechnet sich die theoretische Mischdichte aus der Dichte der Einzelkomponenten nach Gl. 20.

$$\rho = \frac{\sum_i \rho_i V_i}{V}$$
GI. 20

Die Porosität *P* setzt sich wiederum aus einer offenen P_{PO} und geschlossenen Porosität P_{PG} zusammen (Gl. 21). Als scheinbare (offene) Porosität Π_a bezeichnet man nach Gl. 22 das Verhältnis aus dem Volumen der offenen Poren V_{PO} und dem Rohvolumen V_b .

$$P = \frac{V_P}{V_b} = \frac{V_{PO} + V_{PG}}{V_{PO} + V_{PG} + V_F}$$
Gl. 21
$$\Pi_a = \frac{V_{PO}}{V_b}$$
Gl. 22

Die Rohdichte ρ_b kann z.B. an tablettenförmigen Grünkörpern oder Biegestäbchen geometrisch durch Abmessen und Wiegen ermittelt werden. Aufgrund der fehlerbehafteten Bestimmung des Volumens wird jedoch bei gesinterten Proben das Wassereindringverfahren nach Archimedes bevorzugt. Nach dem Archimedes-Prinzip lassen sich die Rohdichte ρ_b , die scheinbare Dichte ρ_s , sowie die scheinbare Porosität Π_a bestimmen (GI. 23 bis GI. 25). Dazu wird das Wägesystem von Sartorius (Typ AC210S mit Messvorrichtung YDK01) genutzt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 120 °C wird die Trockenmasse m_1 bestimmt. Danach werden die Proben mit Wasser vakuuminfiltriert und die Probenmasse unter Wasser (m_2) bestimmt. Anschließend werden die Proben trocken getupft und das Gewicht des Festkörpers (m_3), dessen offene Poren mit Wasser gefüllt sind, ermittelt. Das Vorgehen, sowie die temperaturabhängige Dichte von Wasser und der Luftauftrieb sind der Betriebsanweisung von Sartorius bzw. der Norm entnommen [115, 116]. Bei 22 °C beträgt die Dichte von Wasser 0,99777 g/cm³ [115].

$$\rho_b = \frac{m_1}{[m_3 - m_2]} \cdot \rho_l \qquad \text{GI. 23}$$

$$\rho_s = \frac{m_1}{[m_1 - m_2]} \cdot \rho_l \qquad \text{GI. 24}$$

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2}$$
GI. 25

 ρ_b Rohdichte

 ρ_l Dichte der Flüssigkeit

*m*₁ Masse der trockenen Probe

*m*₂ Masse der in Wasser getauchten Probe

*m*₃ Masse der flüssigkeitsgesättigten Probe

Der Faservolumengehalt φ_F im Composite kann mit der Dicke des Composites, der Anzahl der Gewebelagen und dem Flächengewicht des Gewebes berechnet werden (Gl. 26).

$$\varphi_F = \frac{V_{Fa}}{V} = \frac{\frac{m_{FA}}{\rho_{FA}}}{V}$$
Gl. 26

3.2.2 Ermittlung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie

Porengrößenverteilungen der offenen Porosität können mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt werden (Messgerät Autopore III, Micromeritics).

Bei der Messung wird das Quecksilber, welches Oberflächen schlecht benetzt, in Abhängigkeit des Intrusionsdrucks p in die Poren gepresst. Aus dem druckabhängigen Füllungsprozess, der abhängig von dem Porendurchmesser d_p ist, kann nach der Washburn-Gleichung (Gl. 27) die Porengrößenverteilung berechnet werden [117].

$$d_p = -\frac{4\gamma}{p}\cos\theta_K \qquad \qquad \text{GI. 27}$$

γ Oberflächenspannung mN/m

 θ_K Kontaktwinkel der Flüssigkeit in °

p Intrusionsdruck in MPa

Als Probe wird jeweils ein Compositeabschnitt mit einer Größe von ca. 10 mm auf 10 mm mit einer Masse von etwa 0,7 g analysiert. Der gewählte Messbereich erfasst Poren von 30 µm bis 5 nm, was etwa einer Erhöhung des Intrusionsdrucks von 40 kPa auf 240 MPa entspricht. Das Messverfahren wird genutzt, um insbesondere die Auswirkungen einer Nachinfiltration mit metallorganischen Precursoren auf die Porengrößenverteilung im Composite zu bewerten, bzw. um zu prüfen, ob sich die Infiltrationskanäle verengen.

Neben der Quecksilberdruckporosimetrie wird die Porengrößenverteilung von Poren mit einer Fläche größer 3 µm² mittels Software-basierter Bildauswertung an Schliffbildern bewertet. Bei dieser Methode wird auch die geschlossene Porosität erfasst. Durch den Kontrast zwischen Poren und porenfreier Matrix kann im Grauwert-Histogramm ein Schwellwert gesetzt werden, der die Unterscheidung zwischen Pore und Matrix rechnergestützt ermöglicht. Zur Bildauswertung wird das Programm "ImageJ 1.46R" verwendet.

3.2.3 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) dient zur Untersuchung des Gefüges der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe an Schliffen sowie an Bruchflächen. Da die Proben nicht leitfähig sind, müssen diese vor der Untersuchung mit Gold besputtert werden. Dazu wird eine ca. 10 nm dicke Goldschicht am "Cressington Sputter Coater 108" erzeugt. Zum

 \mathbb{Q}

Anfertigen eines Schliffes, werden ausgewählte Proben in Zweikomponentenharz (EPOFix, Struers) kalt eingebettet. Um die porösen Proben vollständig mit Harz zu infiltrieren, wird zur Infiltration ein Vakuum von 50 mbar zwei Minuten lang angelegt. Nach 12 h Aushärtung des Harzes wird die Probe auf einer Schleif- und Poliermaschine Abramin der Firma Struers präpariert. Es werden drei Schleifprozesse mit Diamantscheiben mit einer Körnung von 220, 600 und 1200 verwendet. Zum Polieren werden Diamantpartikel mit der Partikelgröße 12 μ m, 3 μ m und 1 μ m eingesetzt. Um die Porenstruktur oder Risse besser bewerten zu können, wird das Einbettharz bei 700 °C an Luft entfernt, die Proben im Ultraschallbad mit Wasser und Isopropanol gereinigt und bei 120 °C getrocknet.

Die besputterten Proben werden am Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM 6400 mit "Noran Explorer" Germanium EDX-Detektor) analysiert. Elektronenquelle ist eine LaB₆-Kathode. Die Aufnahmen werden mit einem Sekundärelektronendetektor analysiert. Damit kann die Oberflächentopographie des Gefüges, bestehend aus poröser Matrix und Fasern, gut dargestellt werden. Als Beschleunigungsspannung wird maximal 20 kV angelegt. Somit werden Aufladungs- oder Kanteneffekte am porösen Gefüge vermieden.

Durch energiedispersive Röntgenanalysen (EDX) kann anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung die qualitative Elementzusammensetzung detektiert, sowie mittels Mappings oder Linescans die quantitative Elementverteilung bestimmt werden. Das Prinzip der EDX beruht auf der Anregung von Elektronen der inneren K- und L-Schalen, die nach der Anregung beim Übergang auf ein niedrigeres Energieniveau Röntgenstrahlen aussenden. Diese Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und dient zur Auswertung.

3.2.4 Analyse der Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzung wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt. Am Röntgendiffraktometer können pulverförmige oder massive Probenstücke untersucht werden. Das Röntgendiffraktometer "Bruker D8 Advance" mit Cu-Kathode ist in der Bragg-Brentano-Anordnung aufgebaut. Als Beschleunigungsspannung wird 40 kV gewählt. Die Phasenzusammensetzung in der analysierten Probe wird durch den Vergleich des gemessenen Beugungsspektrums mit Spektren aus einer Datenbank ermittelt. Dazu wird die Software "DIFFRAC.EVA" von Bruker verwendet.

Das Prinzip beruht auf Beugungserscheinungen eines Röntgenstrahls an einem Kristallgitter. Die Beugungserscheinungen sind für jede Substanz charakteristisch und ermöglichen durch einen Datenabgleich eine eindeutige Zuordnung. Abbildung 3.3 zeigt die geometrische Interpretation der Röntgenbeugung nach Bragg. Liegt eine Netzebenenschar eines Kristalls parallel zur Oberfläche vor und bestrahlt man diese mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so werden Strahlungsanteile reflektiert. Der Einfall- und Ausfallswinkel an der Netzebene ist gleich. Ein Teil der energiereichen Röntgenstrahlung dringt teilweise tiefer in den Kristall ein und wird an der tiefer liegenden Netzebene reflektiert. Dieser Teilstrahl legt einen längeren Weg zurück. Beide reflektierte Teilstrahlen überlagern sich und interferieren konstruktiv, wenn der Wellenlängenunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Dies tritt auf, wenn der sogenannte Glanzwinkel θ und die Wellenlänge λ mit dem Netzebenstand d_{hkl} in der in der nach Gl. 28 dargestellten Beziehung stehen [118].





	$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$	GI.
d_{hkl}	Netzebenenabstand in nm	
θ_{hkl}	Winkel, bei dem ein Röntgenstrahl reflektiert wird in °	
λ	Wellenlänge in nm	

Der oxidkeramische Verbundwerkstoff besteht aus dichten Fasern, die von einer porösen Matrix umhüllt sind. Durch eine Nachinfiltration mit metallorganischen Precursoren, werden die Matrixpartikel bei der Herstellung beschichtet. Durch das beschriebene Gefüge wird die Messgenauigkeit reduziert. Aufgrund der inhomogenen Zusammensetzung werden die Proben für die Untersuchungen auf einer Scheiben-Schwingmühle mit Wolframcarbidauskleidung (Fritsch Pulverisette 9) gemahlen. Zum Applizieren des Pulvers wird eine Paste mit dem Dispersionsmittel Isopropanol hergestellt, die sich eben auf den Probenhalter streichen lässt. Das Isopropanol verdunstet nach der Probenpräparation. Da eine Veränderung der Phasenzusammensetzung durch den Mahlprozess nicht ausgeschlossen werden kann, werden zusätzlich Messungen an nicht gemahlenen Compositeabschnitten durchgeführt.

3.3 Thermomechanische Charakterisierung der OFC

Zur thermomechanischen Charakterisierung werden zerstörende Prüfverfahren durchgeführt. Die Tests zeigen z.B. im Falle von Langbiegeversuchen (Verhältnis Auflagerabstand/Probendicke > 20) faserdominierte und bei den Kurzbiegeversuchen

28

(Auflagerabstand/Probendicke von 5) matrixdominierte Eigenschaften des Verbundwerkstoffs. Bei der Probekörperentnahme muss die Faserorientierung beachtet werden, da diese insbesondere bei Verbundwerkstoffen mit poröser Matrix (WIC) einen großen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte hat.

3.3.1 Probekörperentnahme

Die Probekörper (mindestens fünf pro Messung bei gleichen Parametern) für die mechanischen Tests werden mit der Diamantdrahtsäge "Well 6234" aus den Platten (100x120 mm) entnommen. Die Verstärkungsarchitektur findet besondere Beachtung (siehe Abbildung 3.4). In Faserorientierung, also in 0°/90° Ausrichtung, liegen die Fasern parallel zu den Hauptachsen der Probe vor. Bei Anordnungen in ±45° liegt eine off-axis Belastungssituation vor. Zusätzlich zu den Hauptachsen der Faserverstärkung werden bei der Fertigung des Composites bzw. der Probenkörperentnahme die Orientierung von Schuss- und Kettfäden im Gewebe, sowie deren jeweilige Gewebeseite beachtet. Die Seitenflächen der zugesägten Probekörper werden mit SiC-Schleifpapier der Körnung 500 geschliffen, um die geforderten Toleranzen einzuhalten. Die Oberfläche der xy-Ebene wird nicht bearbeitet, da durch eine Bearbeitung die Fasern geschädigt werden.



Abbildung 3.4 Entnahme von Biegeproben in verschiedenen Orientierungen

3.3.2 Biegeversuch

Der 3-Punkt Biegeversuch nach DIN 658-3 wird zur mechanischen Charakterisierung herangezogen [119]. Der Biegeversuch ist zur Materialentwicklung geeignet, da relativ wenig Probenmaterial benötigt wird und der Test schnell durchgeführt werden kann. Die wichtigste Kenngröße ist die Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$, die nach Gl. 29 berechnet wird. Durch den Vergleich der Messergebnisse können die Auswirkungen der Veränderungen von Herstellungsparametern nachvollzogen werden. Die Probeköper sind 60 mm lang, 10 mm breit und 2 mm dick. Der untere Auflagerabstand *L* beträgt 50 mm (Abbildung 3.5). Der E-Modul *E* aus dem Biegeversuch wird mit der Sekantenmethode, soweit nicht anders angegeben, im Bereich zwischen 50 und 150 MPa ermittelt.







3.3.3 Interlaminare Scherfestigkeit

Die interlaminare Scherfestigkeit der OFC wird mittels Kurzbiegeversuchen ($ILSS_b$) nach DIN 658-5 mit GI. 30 bestimmt [120]. Der Test dient dazu, die matrixdominierten Eigenschaften eines laminierten, gewebeverstärkten Verbundwerkstoffs zu charakterisieren. Durch das Verhältnis von Auflagerabstand zu Probendicke von fünf versagen die Probekörper beim normgerechten Versuch durch Delamination. Die Probekörperabmessungen mit einer Länge von 20 bis 25 mm, einer Breite von 10 mm sowie einer Dicke von 3 mm und der Auflagerabstand *L* von 15 mm entsprechen der Norm (Abbildung 3.6).



Abbildung 3.6 Probenabmessungen für den Kurzbiegeversuch nach DIN 658-5

25	F Scherbruchkraft in N	
$ILSS_{h} = \frac{3F}{4H}$	b mittlere Breite des Probekörpers in mm	GI. 30
⁵ 4bh	h mittlere Dicke des Probekörpers in mm	

3.3.4 In-Plane Biegeversuch

Ein In-Plane Biegeversuch wird durchgeführt, um die faserdominierten Eigenschaften des Verbundwerkstoffs durch die Bestimmung σ_{IP} nach Gl. 31 zu testen [23]. Der In-Plane Biegeversuch wird anstelle von Zugversuchen durchgeführt. Die Zugversuche sind wegen der taillierten Probengeometrie, die aufwendige Trennverfahren erfordert, und der Krafteinleitung an der Einspannung, oft problematisch. Beim In-Plane Biegeversuch ist eine der Hauptachsen der Faserverstärkung der Probe in Belastungsrichtung angeordnet. Die Auswertung erfolgt analog zum konventionellen Biegeversuch. Die Abmessungen der Probekörper betragen eine Länge von 60 mm, eine Breite von 3 mm

79

und eine Höhe von 3,5 mm in Anlehnung an Literaturwerte, da keine Norm vorliegt [23]. Der untere Auflagerabstand L ist 50 mm (Abbildung 3.7).



Abbildung 3.7 Probenabmessungen für den In-Plane Biegeversuch



3.3.5 Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten mittels Dilatometer

Mittels Dilatometrie kann die Ausdehnung oder Kontraktion eines Probekörpers in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Bei Keramiken sind beispielsweise die Schwindung während des Sinterns oder die Wärmeausdehnung von Interesse. Gehen temperaturbedingte Phasenumwandlungen mit einer Volumenveränderung wie bei ZrO₂ einher, können diese beim Aufheizen oder Abkühlen ebenfalls detektiert werden.

Die Wärmeausdehnung wird an einem Schubstangen-Dilatometer von Netzsch "Typ 402E/7" gemessen. Die maximal mögliche Probentemperatur beträgt 1600 °C. Die Messungen finden an Luft statt. Das Dilatometer zeichnet die Wärmeausdehnung des Probekörpers mit den Abmessungen Länge 15 mm, Breite 8 mm und Dicke 2 mm in Längsorientierung auf. Da der Längenwärmeausdehnungskoeffizient α selbst temperaturabhängig ist, wird die Wärmeausdehnung immer in einem Temperaturbereich angegeben und linear approximiert (Gl. 32).

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$
 bzw. $\alpha_{T_1 - T_2} = \frac{1}{L_1} \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1}$ Gl. 32

3.4 Analyse der Korrosionsbeständigkeit von OFC

Als Korrosion werden die chemischen Reaktionen und Diffusionsprozesse eines Werkstoffs mit seiner Umgebung bezeichnet. Die zeitabhängigen Korrosionsprozesse führen zu einer irreversiblen Änderung der chemischen und kristallinen Zusammensetzung. Bei der Korrosion können gasförmige, flüssige oder feste Reaktionsprodukte entstehen [26]. Um Korrosionsprozesse zu beschreiben, kann die Korrosionsrate *K* und -geschwindigkeit *K*^{*} herangezogen werden (Gl. 33 und Gl. 34). Die Korrosionsrate und -geschwindigkeit wird zumeist in einem repräsentativen Zeitintervall berechnet, da die Größen zu Beginn des Tests relativ hoch und noch nicht im Gleichgewicht sind.

$$K_{t_{i-1},t_i} = \frac{m_{i-1} - m_i}{A \cdot (t_{i-1} - t_i)}$$
Gl. 33

$$K^*_{t_{i-1},t_i} = K_{t_{i-1},t_i} \cdot \frac{V_{b,i-1}}{m_{i-1}}$$
 Gl. 34

K Korrosionsrate in Zeitintervall $(t_{i-1} - t_i)$ in mg/(cm²·h)

K^{*} Korrosionsgeschwindigkeit in μm/h

 m_0 Ausgangsmasse in mg

 m_1 Masse nach der Korrosion zum Zeitpunkt t_1 in mg

A Oberfläche in cm²

t Dauer in h

Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind in [54] beschrieben. Für die Korrosionsversuche sind die Proben (Abmessungen: Länge 36 mm, Höhe 3 mm, Breite 10 mm) in der Brennkammer eines Hochtemperatur-Burner-Rigs befestigt. Die Korrosionsbedingungen sind Heißgas mit einem Druck von ca. 1 bar bei einer Temperatur von 1250 °C und 1400 °C, einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 m/s sowie einer Wasserzugabe von 3,3 l/h. Die Versuchsdauer beträgt bis zu 250 h. Als repräsentatives Zeitintervall zur Bestimmung der Korrosionsrate *K* und -geschwindigkeit *K*^{*} mit Gl. 33 und Gl. 34 wird ein Bereich zwischen 100 h und 250 h nach Versuchsstart gewählt. Zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit *K*^{*} erfolgt der Bezug auf Rohvolumen V_b zu Ausgangsmasse m_o .

81

4. Ergebnisse und Diskussion

Zur Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen werden im Stand der Technik, Abschnitt 2.4.1 "Kolloidale Herstellung von OFC", verschiedene potenzielle und angewandte Verfahren und die entsprechenden synthetisierten Werkstoffe beschrieben. Es ist offensichtlich, dass sehr gute Werkstoffeigenschaften, wie eine thermomechanische Stabilität (> 10.000 h bei 1000 °C), oder eine hohe Korrosionsbeständigkeit (Korrosionsgeschwindigkeiten < 0,01 μ m/h) nur möglich sind, wenn durch geeignete Herstellungsverfahren und ausgewählte Rohstoffe das Matrixdesign eingestellt wird.

Der innovative Ansatz der vorliegenden Arbeit ist ein Freeze-Casting Prozess ausgehend von Wasser-basierten Schlickern, der zu einer nicht-schwindenden, nanoporösen Matrix führt, in die makroskopische, sphärische Poren eingebettet sind (Abschnitt 4.2). Die makroskopischen, sphärischen Poren mit einem Durchmesser unterhalb des Faser-filamentdurchmessers von ca. 10 µm reduzieren die Festigkeit des Gefüges nur geringfügig. Jedoch geht mit der Bildung von Poren durch den Gefrierprozess bei der Synthese der Matrix eine Verdichtung der übrigen Matrixbereiche einher, was letztendlich in Verbindung mit einer bimodalen Partikelgrößenverteiluing ein schwindungsfreies Sintern ermöglicht. Darüber hinaus wird die Dichte der Matrix durch Nachinfiltrationen mit metallorganischen Precursoren erhöht, um das schadenstolerante Bruchverhalten zu realisieren. Nach dem Bruch eines Faserfilaments bildet sich, gemäß dem Konzept der schwachen Matrix (WMC), ein Mikrorisssystem in der porösen Matrix aus, das Spannungsüberhöhungen abbaut und den Rissfortschritt stoppt. Zudem wird die Ausbildung des Matrix-Gefüges durch die Auswahl der Rohstoffe gesteuert (4.1).

Bei der Auswahl der Rohstoffe wird das Zweiphasensystem mit groben YAG-Partikeln bzw. Körnern als sinterträger und ZrO₂ als sinteraktive Phase favorisiert. Das Netzwerk aus groben YAG-Partikeln wird durch Sinterhälse aus ZrO₂ effektiv verfestigt. Die Besonderheit ist, dass das Sinterverhalten von ZrO₂ durch YAG kaum beeinflusst wird und ZrO₂ ein weit fortgeschrittenes Sinterstadium erreicht. Das weit fortgeschrittene Sinterstadium von ZrO₂ ermöglicht schon bei Sintertemperaturen von 1200 °C die Ausbildung von starken ZrO₂-Sinterhälsen zwischen den YAG-Partikeln. Zur weiteren Verdichtung der Matrix nach dem Sintern der Pulver-basierten Matrix sind Nachinfiltrationsschritte mit metallorganischen Precursoren, welche zur Bildung von ZrO₂ führen, vorgesehen. Durch Kapillarkräfte sammelt sich der Precursor bei der Infiltration insbesondere in den Zwickelräumen zwischen den groben Partikeln. Somit können die Sinterhälse nochmals verstärkt werden.

Die Zusammenseztung der Schlicker (Partikelgrößenverteilung, Feststoffgehalt) und die Zugabemenge an organischen Additiven werden in Abschnitt 4.3 untersucht. Den Hauptteil bildet die Herstellung der Nextel™610/YAG-ZrO₂ Composites mit einer Bewertung der festgelegten Herstellungsparameter in Abschnitt 4.4. Insbesondere wird



der Einfluss der Nachinfiltration auf die mechanischen Eigenschaften getestet. Abschließend wird eine grundlegende Charakterisierung der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC und eine Gegenüberstellung der ermittelten Eigenschaften mit Angaben zu OFC-Werkstoffen aus der Literatur vorgenommen (4.5).

Um Aussagen über die Eigenschaften des Composites zu treffen, werden die Versuche und Analysen bevorzugt an Verbundwerkstoffen durchgeführt und nicht an reinen Matrices oder Fasern. Die von den eingesetzten matrixbildenden Oxiden unabhängigen Verfahrensparameter, wie beispielsweise eine Korrelation zwischen Partikelgröße und Faservolumengehalt anhand von Pressversuchen, werden teilweise bei der Synthese von Nextel™610/ Al₂O₃ bzw. Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂ erarbeitet. Matrices aus Al₂O₃ bzw. Al₂O₃-ZrO₂ dienen als Vergleichsbasis, da z.B. die Aufbereitung von Schlickern mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen durch die breitere Rohstoffverfügbarkeit möglich ist.

4.1 Auswahl der Fasern und Matrices

4.1.1 Zielsetzung

Das Zusammenspiel von Matrix und Fasern, maßgeblich beeinflusst von der thermomechanischen und chemischen Kompatibilität sowie der Faser/Matrix-Bindung, bestimmt die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs. Weitere wichtige Kriterien für die Auswahl sind die Korrosions- und die Temperaturbeständigkeit von Faser und Matrix. Durch die bimodale Pulverzusammensetzung bleibt die Porosität beim Sintern erhalten, da ein Netzwerk aus groben Partikeln durch die Ausbildung von Sinterhälsen aus sinteraktiven Nanopartikeln ohne eine Sinterschwindung verfestigt wird. Insbesondere die Sinteraktivität der Pulverkomponenten des Materialsystems steuert die Ausbildung des Gefüges und Porosität. Hier stellt sich die Frage, ob Nanopartikel oder Precursoren in den Zwickelräumen der groben Partikel eines anderen Materials gut sintern und Sinterhälse ausbilden, oder das Sintern an den Korngrenzen, wie bei einer Dispersionskeramik, gehemmt wird. Für mögliche Matrices kommen vor allem Al₂O₃, ZrO₂, Mullit und YAG sowohl einzeln als auch in Mischung in Frage. Die Kennwerte dieser Oxide sind in 2.2.3 "Oxidische Matrices" gegenübergestellt.

4.1.2 Auswahl der Matrixkomponenten

Aufgrund mangelnder Temperaturbeständigkeit werden Systeme auf SiOC-Basis ausgeschlossen [36]. Glasphasenfreie mullitische Matrices erfüllen zwar dieses Kriterium, sind aber ebenso wie Al₂O₃ nicht korrosionsbeständig [54]. Insgesamt erscheinen Zweiphasensysteme aus korrosionsbeständigen Oxiden wie YAG und ZrO₂ den Anforderungen am besten gerecht zu werden. Der Vorteil ist das Sinterverhalten der oxidischen Pulvermischungen, das genutzt werden kann und nicht wie bei einem einphasigen System nur von der Partikelgröße oder -oberfläche bestimmt wird. Das Sinterverhalten von reinem YAG und reinem ZrO₂ unterscheidet sich grundlegend. Zum Beispiel erreicht YAG, selbst beim Einsatz von Sinteradditiven wie SiO₂, unterhalb einer Sintertemperatur von 1600 °C nicht das Sinterstadium der geschlossenen Porosität [59, 121]. Dichtes ZrO₂ kann hingegen schon bei Sintertemperaturen von unter 1300 °C hergestellt werden [60, 122]. Folglich ist ein Matrix-System aus einem Netzwerk aus groben YAG-Partikeln, stabilisiert mit ZrO₂ Feinkornanteil und nachverdichtet mittels Nachinfiltration mit Zr-Precursoren, ein aussichtsreicher Ansatz.

Die Sinteraktivität von ZrO₂ bleibt auch im Zweiphasensystem mit YAG erhalten. Befindet sich also ZrO₂-Nanopulver in den Zwickelräumen von groben YAG-Partikeln, bildet sich schon bei niedrigen Sintertemperaturen eine sehr stabile Partikelbrücke aus ZrO₂ zwischen den YAG-Partikeln aus. Die Aussagen zum Sinterverhalten sind mit Untersuchungen an uniaxial gepressten tablettenförmigen Probekörpern belegt, die in

der folgenden Tabelle 4.1 veranschaulicht sind. Zur Aufbereitung des Pressgranulats wird jeweils ein Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 60 Gew.% angesetzt. Die Pulverkomponenten sind ZrO₂-Pulver (TZ-3YE) von Tosoh, YAG-Pulver von Clariant und Al₂O₃-Pulver "MRS1" von Albemarle. Die zugegebenen organischen Additive sind ein Dispergator (1 Gew.% Sokalan PA15, BASF), ein Presshilfsmittel (3 % Polyethylenglycol ein Feuchtespeicher (1 % Butandiol) sowie ein Lösungsbinder 1000) und (3 % Luviskol VA73W, BASF). Der gefriergetrocknete Schlicker wird zur Granulatherstellung durch ein 630 µm Sieb passiert. Beim uniaxialen Pressen nach dem Prinzip der schwebenden Matrize auf einer Pressmaschine (Uniaxiale Werkstattpresse Enerpac) wird ein Druck von 200 MPa 30 s lang aufgebracht und ein 7 g schwerer, tablettenförmiger Pressling mit einem Durchmesser von 30 mm hergestellt. Die Sintertemperatur beträgt 1300 °C bei einer Haltedauer von 2 h. Die Rohdichte ρ_h der tablettenförmigen Probekörper kann geometrisch bestimmt werden und wird zum Vergleich auf die theoretische Dichte ρ_{th} bezogen, die sich bei Rohstoffkombinationen nach der Mischungsregel aus Gl. 20 berechnen lässt.

Zusammensetzung	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	ZrO ₂ /YAG	ZrO ₂
Verhältnis [Gew.%]	90 / 10	90 / 10	100
Gründichte $\rho_{b,GK}$ [g/cm ³]	3,1	3,2	3,1
Gründichte $\rho_{rel,GK}$ [%]	55	55	51
Sinterdichte ρ_b [g/cm ³]	5,5	5,7	5,9
Sinterdichte ρ_{rel} [%]	95	97	97

Tabelle 4.1Dichte von scheibenförmigen Probekörpern

Der Sinterkörper, mit ZrO₂ als Hauptkomponente, erreicht auch bei einer Zugabe von 10 Gew.% YAG noch eine vergleichbare relative Dichte ρ_{rel} von 97 % wie bei reinem ZrO₂. Bei der Zugabe von Al₂O₃ ist die Verdichtung gehemmt, was sich durch eine relative Dichte ρ_{rel} von 95 % zeigt.

Das Sinterverhalten von gepressten Probekörpern im System YAG und ZrO₂, bei verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Sintertemperatur, ist in Abbildung 4.1 ersichtlich. Jede Markierungsraute in der Abbildung entspricht einem Pressling. Als Pulver werden "TZ-3YE" von Tosoh und ein selbst synthetisiertes YAG Pulver, das mit 1 Gew.% SiO₂ als Sinteradditiv versetzt ist, verwendet. Die Herstellung des YAG-Pulvers erfolgt über eine Solid-State-Reaction ausgehend von Al₂O₃ und Y₂O₃ mit einer Calziniertemperatur von 1200 °C (vgl. [50]). Die Besonderheit ist, dass auch noch bei einer Sintertemperatur von nur 1350 °C und einem YAG/ZrO₂-Verhältnis von 60 zu 40 ein Probeköper mit einer relativen Dichte ρ_{rel} über 95 % synthetisiert werden kann.



Abbildung 4.1 Dichte ρ_b von Presslingen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von YAG und ZrO₂ sowie der Sintertemperatur

ZrO₂ liegt, abhängig von der Temperatur und Stabilisierung, in monokliner, tetragonaler und kubischer Phase vor (2.2.5). Die reversiblen Phasenumwandlungen sind mit Dichtesprüngen verbunden. Um Spannungen durch Phasenumwandlungen in den Verbundwerkstoffen z.B. bei Temperaturerhöhungen auszuschließen, soll ZrO₂ in der vorliegenden Arbeit in der kubischen Hochtemperaturmodifikation stabilisiert werden. Um dies sicher zu erreichen, muss die Sintertemperatur ausreichend hoch sein und genügend Y₂O₃, das durch den YAG-Rohstoff oder eine zusätzliche Dotierung eingetragen wird, zur Stabilisierung verfügbar sein. Dies wird im Verlauf der Arbeit durch XRD-Messungen bestätigt.

4.1.3 Auswahl der Fasergewebe

Die Wahl von geeigneten Geweben ist durch die Bedingung der ausreichenden Verfügbarkeit auf Al₂O₃-Fasern bzw. Fasern mit mullitischen Phasenanteilen beschränkt. Eine Faser aus YAG ist derzeit leider nicht in ausreichender Menge verfügbar. Die höhere Temperaturbeständigkeit ist ein Vorteil der mullitischen Faser. Gegen Mullit spricht, dass es in einer YAG-Matrix chemisch nicht stabil ist. Ein System aus Al₂O₃, YAG und ZrO₂ ist hingegen thermodynamisch stabil [123] und die Ausdehnungskoeffizienten liegen alle in einem engen Bereich. So hat Al₂O₃ einen Ausdehnungskoeffizient von 8·10⁻⁶ 1/K gegenüber YAG mit 8,9·10⁻⁶ 1/K und kubischem ZrO₂ mit 10·10⁻⁶ 1/K (Tabelle 2.3 bzw. [41, 45]). Um die Wechselwirkung zwischen Matrix und Faser zu ermitteln, werden Minicomposites über ein Schlickergussverfahren hergestellt und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Der aufbereitete Schlicker (Feststoffgehalt ca. 60 Gew.%, 1,5 % Dispergator BASF Sokalan PA 15) wird in ein Gitter, das auf einer flachen Gipsplatte angeordnet ist, gegossen. In das Gitter sind bereits die Faserproben eingelegt und durch den Wasserentzug des Gipses bildet sich der Scherben (vgl. [121]). Die Bruchflächen der gesinterten Composites werden am REM analysiert.



Abbildung 4.2 Nextel[™]610- und Nextel[™]720-Faser in YAG-ZrO₂ Matrices, gesintert bei 1225 °C, 2 h und ausgelagert bei den angegebenen Bedingungen

Abbildung 4.2 zeigt Nextel[™]720-Fasern mit mullitischen Phasenanteilen und reine Al₂O₃-Fasern des Typs Nextel[™]610 in YAG-ZrO₂ Matrices nach Auslagerungen bei 1300 °C und 1400 °C, sowie teilweise von 1600 °C mit einer Haltedauer von 2 h (Pulver: TZ-3YE von Tosoh, YAG-Pulver von Clariant). Die Auslagerungstemperaturen liegen deutlich über den empfohlenen Anwendungstemperaturen von 1000 °C bei der Nextel[™]610 und 1150 °C bei der Nextel[™]720-Faser [32], um Degradationseffekte schon bei kurzen Auslagerungsdauern zu erhalten.

Obwohl die Nextel[™]720- im Vergleich zu den Nextel[™]610-Fasern an Luft eine höhere Temperaturstabilität aufweisen, sind die Fasern in einer YAG-ZrO₂ Matrix schon bei Sintertemperaturen von 1400 °C sehr stark degradiert. Die mullitischen Fasern wirken quasi als Sinteradditiv für die umgebende Matrix, was sich schon bei Temperaturen von 1300 °C durch die stark versinterten Matrixpartikel auf der Faseroberfläche und die fast ebene Bruchfläche andeutet. Bei den Nextel[™]610-Fasern findet, wie erwartet, mit zunehmenden Temperaturen Kornwachstum in Fasern und Matrix statt. Die Fasern sind bei einer Sintertemperatur von 1600 °C durch Kornwachstum stark degradiert. Eine chemische Reaktion zwischen Faser und Matrix wird nicht beobachtet. Daher werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Al₂O₃-Fasern des Typs Nextel[™]610 eingesetzt. Bei Verwendung von Fasern aus Al₂O₃ in Verbindung mit YAG-basierten Matrices wird von M.K. Cinibulk et al. [39] ein vermindertes Kornwachstum in den Fasern beschrieben. Dies könnte zu einer verbesserten Temperaturbeständigkeit des Composites führen und wird im weiteren Verlauf der Arbeit getestet.

4.1.4 Diskussion und Fazit

Materialseitig wird ein Verbundwerkstoff aus Aluminiumoxidfasern und einer Matrix aus einem Netzwerk aus groben YAG Partikeln, das mit Sinterhälsen aus ZrO₂ verfestigt wird, favorisiert. Das System ist thermomechanisch kompatibel und thermodynamisch stabil. Die unterschiedliche Sinteraktivität von YAG und ZrO₂ begünstigt die Ausbildung von runden Poren ohne eine Sinterschwindung, da ZrO₂ im Gegensatz zu YAG ein weit fortgeschrittenes Sinterstadium erreicht. Die Auswahlkriterien wie Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit sind ebenso berücksichtigt. Da die Eigenschaften des Verbunds von den reinen Materialien abgeleitet werden und ein derartiges System in der Literatur noch nicht beschrieben ist, müssen die Eigenschaften des Verbunds erst noch nachgewiesen werden. ZrO₂ wird in oxidkeramischen Verbundwerkstoffen bisher vor allem als Bindephase in Kombination mit Mullit und Al₂O₃ [21, 38, 62] verwendet. Vorteile der Kombination von Al₂O₃ und stabilisiertem ZrO₂ an den Korngrenzen und die verminderte Schwindung aufgrund der gegenseitigen Unlöslichkeit [21, 28]. Ob derartige Effekte im System YAG-ZrO₂ auftreten, ist nicht bekannt.

4.2 Herstellungskonzept und Matrixdesign

4.2.1 Zielsetzung

Die Synthese der Matrix erfolgt über ein Wasser-basiertes Freeze-Casting Verfahren. Der Schlicker soll sich bei der Konsolidierung ohne die Ausbildung von Rissen in einen trockenen, ausreichend festen Grünkörper überführen lassen. Durch die Auswahl der Partikelzusammensetzung (bimodale Partikelgrößenverteilung mit Pulvern mit unterschiedlicher Sinterkinetik) und die verfahrensseitige Beeinflussung der Partikelanordnung (Eiskristallwachstum beim Gefrieren des Dispersionsmediums Wasser) ist es möglich, einer Sinterschwindung entgegenzuwirken. Nach dem Sintern der Pulverbasierten Matrix kann diese durch Nachinfiltrationszyklen mit metallorganischen Precursoren nachverdichtet werden, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erzielen (siehe Abschnitt 4.4).

4.2.2 Herstellungsverfahren von OFC mittels Freeze-Casting

Die Prozessschritte des neu entwickelten Freeze-Casting Verfahrens für OFC sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die wesentlichen Verfahrensschritte sind die Aufbereitung eines Wasser-basierten Schlickers bzw. einer kolloidalen Suspension (A), die Infiltration (B) und das Laminieren der Fasergewebe unter Druck (C), die Konsolidierung mit der Überführung des Schlickers in den festen Grünkörper über einen Gefriertrocknungsprozess (D,E) sowie das Sintern des Composites (F). Nach dem erstmaligen Sintern des Grünköpers wird dieser durch die Infiltration mit metallorganischen Precursoren nachverdichtet (G). Nach jeder Precursor-Infiltration wird das Composite erneut gesintert. Zur Verdichtung der Matrix werden bis zu drei Nachinfiltrationszyklen durchgeführt.



Abbildung 4.3 Freeze-Casting Verfahren zur Herstellung von OFC

89

Der Schlicker wird mit Hilfe von organischen Additiven und mechanischer Aggregaten aufbereitet (Schritt A). Dem Schlicker wird neben dem keramischen Pulver ein Dispergator, Glycerin als Gefriertrocknungshilfsmittel, sowie Gelatine als Binder und Porenmodifikator zugegeben. Die organischen Additive mit Ausnahme des Binders (Gelatine) werden in Wasser gelöst und das keramische Pulver mit Hilfe von Mahlperlen aus ZrO2 mit einem Durchmesser von 3 mm (TZP, Sigmund Lindner GmbH) auf einer Rollbank dispergiert. Falls ein Mahlprozess zur Reduzierung der maximalen Partikelgröße erforderlich ist, kann die Homogenisierung auf einem Taumelmischer (Turbula T10, Willy A. Bachofen AG) oder einer Rührwerkskugelmühle (MiniCer, Netzsch Feinmahltechnik GmbH) erfolgen. Zur Zugabe der Gelatine, die zuvor mit der gleichen Menge an kaltem Wasser versetzt wurde und 30 min gequollen ist, wird der Schlicker ohne die abgesiebten Mahlperlen, mittels einer Heizplatte, auf 60 °C erwärmt. Ein Labordissolver (Dispermat CA, VMA Getzmann) mit einer Zahnscheibe als Rührorgan dispergiert und homogenisiert die Suspension. Durch eine Drehzahl von 1000 U/min werden hohe Scherkräfte erzeugt, die eine Reagglomeration von Partikeln verhindern und das Lösen der Gelatine innerhalb einer Stunde realisieren. Ein Nebeneffekt beim Erwärmen des Schlickers ist die Erniedrigung der Viskosität. Die entwickelte Schlickerzusammensetzung mit den Zugabemengen wird in Abschnitt 4.3 diskutiert. Nachdem der Schlicker aufbereitet ist und alle benötigten organischen Additive enthält,

wird dieser in eine Küvette, welche in einem auf 40 °C temperierten Ultraschallbad (Sonorex Super RK255, Bandelin) platziert ist, gegeben (B). Es erfolgt eine Absenkung der Schlickertemperatur, da sonst durch die Verdunstung von Wasser eine Hautbildung an der Schlickeroberfläche stattfindet. Anschließend werden die Fasergewebe in die mit Schlicker gefüllte Küvette eingetaucht und infiltriert. Der Ultraschalleintrag in den Schlicker und die Temperaturabsenkung verbessern die Infiltration (Abbildung 4.4).



uninfiltrierten Faserbündels

Abbildung 4.4 Gefüge von Composites mit unterschiedlichen Herstellungsparametern

91

Das sofortige Laminieren der Gewebe ohne einen Vortrocknungsschritt findet unter Beachtung der Orientierung von Kett- und Schussfäden, sowie der Gewebeseite statt (C). Um den Faservolumengehalt einzustellen, ist ein Pressen des laminierten Composites zwischen zwei Platten mit Abstandshaltern vorgesehen. Es wird darauf geachtet, die Gewebe möglichst spannungsfrei einzubetten und hierdurch Delaminationen der Gewebelagen beim Trocknen oder Sintern auszuschließen. Alternativ kann der Pressprozess, falls dies bei komplexen Strukturen erforderlich ist, auch im Vakuumsack durchgeführt werden (Abschnitt 4.5.7).

Nach dem Pressen wird das Composite mitsamt der Form eingefroren, entformt und gefriergetrocknet. Das Einfrieren erfolgt bei -70 °C in einer Laborgefriertruhe (D). Durch die Pressform (z.B. Glasplatten) ist die Einfriergeschwindigkeit reduziert und die Abkühlbedingungen bei -70 °C in der Gefriertruhe treten in den Hintergrund. Zum Trocknen nach dem Entformen wird der Laborgefriertrockner ALPHA 1-4 LSC von Martin Christ eingesetzt. Die Trocknungsparameter sind ein Vakuum von 0,5 mbar und eine Eiskondensatortemperatur von -59 °C. Eine gesonderte Temperierung der Composites beim Trocknen ist nicht notwendig. Ein Laminat mit einer Wandstärke von 3 mm verbleibt zum vollständigen Trocknen mindestens 24h im Gefriertrockner. Die Trocknungsbedingungen sind somit ähnlich der in Tabelle 2.8 zusammengefassten Parameter aus der Literatur [87, 88, 89]. Danach kann das getrocknete Composite gesintert werden (F). Die Temperatur bei den Sinterprozessen wird wegen einer möglichen Degradation der oxidischen Fasern bei zu hohen Sintertemperaturen auf unter 1300 °C begrenzt [27, 28, 34]. Die Wahl der Sintertemperatur wird zudem von der Einsatztemperatur des Composites beeinflusst. Im Allgemeinen wird eine Sintertemperatur 200 °C oberhalb der Anwendungstemperatur empfohlen.





Vor dem abschließenden Sinterprozess erfolgen bis zu drei Nachinfiltrationen zur Nachverdichtung und Verfestigung der Matrix mit metallorganischen Precursoren. Die Nachinfiltration erfolgt analog der Vorgehensweise zur Bestimmung der Dichte nach Archimedes (siehe Abbildung 4.5) und ist dem Stand der Technik angelehnt [z.B. 6, 23]. Ein Exsikkator, welcher die Composites beinhaltet, wird auf einen Druck von 50 mbar evakuiert. Es folgt die Einleitung des Precursors mit sofortiger Infiltration der Composites. Jeder Infiltrationsschritt wird mit einer Sinterung unterhalb 1300 °C "abgeschlossen" (Laborofen HT 40/17, Nabertherm). Bei drei Nachinfiltrationsschritten wird das Composites folglich vier Mal gesintert.

4.2.3 Matrixdesign

Der Verfahrensablauf soll zur Ausbildung des in Abbildung 4.6 skizzierten Gefüges führen. Ein Netzwerk aus groben Partikeln (YAG) wird durch Nanopartikel (ZrO₂) in den Zwickelräumen der groben Partikel stabilisiert. Eiskristalle wachsen beim Einfrieren, verdichten die Matrix und hinterlassen im Gefüge, nach der Sublimation des Wassers bzw. dem Sintern, sphärische Poren mit einer bevorzugten Porengröße von ca. 10 µm im sonst nanoporösen Gefüge. Die Einstellung der Porengröße ist durch die Zugabe von Gelatine möglich (siehe 4.3.4). Um ein möglichst homogenes Gefüge zu erhalten, wird die Größe der makroskopischen Poren durch die Zugabe von Gelatine geringer als der Faserdurchmesser von ca. 10 µm eingestellt.



Abbildung 4.6 Matrixdesign von mittels Freeze-Casting hergestellten OFC vor dem Sintern (Im Bild ist das Wachstum der Eiskristalle beim Einfrieren des Schlickers, welche im Gefüge makroskopische Poren hinterlassen, schematisch

skizziert)

Die Zugabe der Nanopartikel zur Stabilisierung des Partikelnetzwerks aus groben Partikeln wird von zwei Überlegungen bestimmt: Erstens dürfen die groben Partikel nicht in eine Matrix aus Nanopartikeln eingebettet werden und sollen lediglich in den Zwickelräumen vorliegen [25]. Theoretisch sind bei einer statistisch dichtesten Packung bei einem Anteil von 27 Vol.% Nanopartikel die Zwischenräume der groben Partikel-fraktion vollständig gefüllt. Zweitens wirkt sich ein zu hoher Anteil an Nanopartikeln in den Zwickelbereichen grober Partikel negativ auf eine Nachinfiltration aus. Daher werden unter 5 Vol.% Nanopartikel zugegeben, um das Composite vor der Precursor-Infiltration zu verfestigen und eine Nachinfiltration zu erleichtern.



Die benötigte Anzahl an Nachinfiltrationen mit metallorganischen Precursoren hängt vom Bruchverhalten des Composites im Biegeversuch ab. Bei einer unzureichenden Nachverdichtung delaminieren die Gewebelagen des Composites bei mechanischer Beanspruchung. Nach zu vielen Nachinfiltrationen versprödet der Verbundwerkstoff und versagt, ähnlich wie ein Monolith, da die gewünschten energiedissipierenden Mechanismen wie Faser/Matrix-Ablösung oder die Bildung eines Mikrorisssystems nicht mehr ablaufen. Der gewünschte Kompromiss ist der Übergang von Versagen durch Delamination zu einem schadenstoleranten Bruchverhalten und wird mit Hilfe von Biegeversuchen ermittelt.

4.2.4 Diskussion und Fazit

Um sich dem Ideal der riss- und schwindungsfreien, homogenen Matrix anzunähern, werden verschiedene Strategien verfolgt. Durch das Wasser-basierte Freeze-Casting Verfahren mit Glycerin und Gelatine werden die Partikelanordnung beeinflusst und makroskopische Poren in der nanoporösen Matrix erzeugt. Die sphärischen Poren mit einem Durchmesser von ca. 10 µm sind Resultat des Wachstums von Eiskristallen und führen insbesondere zu einer in-situ Verdichtung, wodurch sich ein schwindungsfreies Sintern realisieren lässt. Die Bildung von sphärischen Poren beim Freeze-Casting Glycerin-haltiger Schlicker wird zwar in der Literatur beschrieben, genutzt und beschrieben wird der Verdichtungseffekt jedoch nicht [87, 88, 89]. Die Verfestigung der Matrix durch die Halsbildung zwischen den groben Partikeln (in der vorliegenden Arbeit YAG) ohne Sinterschwindung wird durch die Zugabe von Nanopartikeln (ZrO₂) und insbesondere durch die Nachinfiltration mit metallorganischen Precursoren (ZrO₂ bildende Precursoren) erreicht (vgl. [6, 23]).

4.3 Rohstoffe und Aufbereitung

4.3.1 Zielsetzung

Die Auswahl der keramischen Rohstoffe erfolgt im Wesentlichen anhand der Partikelgröße, die neben dem Feststoffgehalt großen Einfluss auf die Viskosität und Infiltrierbarkeit der Faserbündel hat. Die Sinteraktivität bzw. die Hydrolysebeständigkeit sind weitere wichtige Kriterien. Die benötigte Menge an organischen Additiven zur Aufbereitung des wässrigen Schlickers wird durch Versuchsreihen ermittelt. Durch den Einsatz eines Dispergators wird der Schlicker stabilisiert. Die Zugabemenge an Gelatine wird so abgestimmt, dass sich makroskopische Poren mit einem Durchmesser von maximal 10 µm bilden. Die Anforderungen an den ZrO₂ bildenden Precursor für die Nachverdichtung sind eine Verarbeitbarkeit an Luft, eine niedrige Viskosität der Lösung sowie eine hohe keramische Ausbeute.

4.3.2 Fasergewebe

Als Faserverstärkung werden Aluminiumoxidgewebe des Typs Nextel[™]610 der Firma 3M verwendet. Zwei unterschiedliche Gewebetypen, bezeichnet vom Hersteller mit DF11 und DF19, sind verfügbar. Die Webart ist jeweils ein achtbindiges Satingewebe. Der Unterschied liegt in der Garnfeinheit der Fasern. Das DF11 Gewebe ist aus Faserrovings mit einer Garnfeinheit von 1500 den gewebt, beim DF19 Gewebe beträgt die Garnfeinheit 3000 den. Aus den unterschiedlichen Faserrovings resultieren die Flächengewichte der Gewebe inklusive der Schlichte von 373 g/m² bzw. 654 g/m² [29]. In der vorliegenden Arbeit werden überwiegend Nextel[™]610 DF11 Gewebe verwendet, da das Drapieren dieses Gewebetyps im Vergleich zum etwas dickeren Gewebetyp DF19 erleichtert wird. Zur einfacheren textiltechnischen Verarbeitung werden die Faserrovings mit bis zu 3 Gew.% Schlichte aus Polyvinylalkohol (PVA) versehen. Die Entfernung der organischen Faserbeschichtung (Schlichte) erfolgt in den meisten Fällen vor der Infiltration thermisch oder chemisch.



Abbildung 4.7 Faserentnahme aus Geweberolle

Die Gewebeabschnitte (zumeist ca. 120 auf 100 mm) für die Tauchinfiltration und zum Laminieren der Composites werden aus ca. 900 mm breiten Geweberollen entnommen. Die Orientierung von Schuss- und Kettfaden wird durch das Koordinatensystem definiert (siehe Abbildung 4.7). In der Praxis ist die Ausrichtung von Schuss- und Kettfaden durch die Geometrie des Gewebeabschnitts auch nach der Entnahme noch sichtbar. Vor der Verarbeitung werden die Gewebeabschnitte in Entbinderungsöfen an Luft bei 700 °C, 2 h lang thermisch entschlichtet, um die Infiltration zu erleichtern und den Einfluss der Schlichte bei der weiteren Verarbeitung z.B. durch ein Aufquellen auszuschließen.

4.3.3 Partikelgrößenverteilung und Feststoffgehalt des Schlickers



Belag durch Partikelbrücken an Gewebeoberseite

Abbildung 4.8 Bildung eines Belags im Verlauf der Schlickerinfiltration bei ungünstiger Partikelgrößenverteilung oder zu hohem Feststoffgehalt

Der Schlicker kann durch den Freeze-Casting Prozess ohne eine Volumenänderung in einen festen Grünkörper überführt werden. Beim schwindungsfreien Sintern der Matrix von OFC korreliert der Feststoffgehalt des Schlickers direkt mit der Grün- und der Sinterdichte der Matrix. Da eine hohe Gründichte angestrebt wird, sollte ein Schlicker mit einem hohen Feststoffgehalt aufbereitet werden. Dagegen spricht, dass ein angehobener Feststoffgehalt eine hohe Viskosität des Schlickers verursacht und die vollständige Infiltration der Faserbündel erschwert sowie vor allem den Faservolumengehalt des Composites reduziert. Der Faservolumengehalt beim Laminieren der Gewebelagen wird erniedrigt, weil überschüssiger Schlicker beim Pressen beispielsweise nicht mehr entweichen kann. Neben dem Feststoffgehalt wird die Viskosität des Schlickers wesentlich von der Partikelgrößenverteilung bestimmt. Zur Infiltration der Faserbündel und für eine hohe Packungsdichte, sollte die maximale Partikelgröße idealerweise eine Größenordnung unter der des Faserdurchmessers liegen [124]. Jedoch führt eine geringe Partikelgröße zu einer erhöhten Viskosität und erschwert die Verarbeitung. Bei ungünstiger Partikelgrößenverteilung oder unangepasstem Feststoffgehalt werden die Partikel des Schlickers, wie in Abbildung 4.8 schematisch skizziert, durch die Faserfilamente wie bei einer Kuchenfiltration abgefiltert. Zwischen den Filamenten bilden sich, ähnlich der Scherbenbildung beim Schlickerguss, Brücken aus Partikeln, welche eine weitere Infiltration verhindern.

Das Filtrationsverhalten wird mit Al₂O₃-Schlickern verschiedener Feststoffgehalte (73 bis 80 Gew.%, Abbildung 4.10) und mit unterschiedlicher Partikelzusammensetzung (siehe Abbildung 4.9, Bezeichnung A,B,C) analysiert. Dazu werden Nextel[™]610 DF19 Gewebe, welche aus Rovings mit einer Garnfeinheit von 3000 den gewebt und dadurch schwer zu infiltrieren sind, nach einer Tauchinfiltration laminiert und gesintert. Bildet sich ein Belag aus, stellt sich beim Laminieren ein niedriger Faservolumengehalt ein. Die Composites werden jeweils aus fünf Lagen Gewebe aufgebaut. Der Faservolumengehalt berechnet sich aus der Dicke des Composites. Die Pulverzusammensetzung A ist relativ grob. Der D50-Wert beträgt 1,59 µm und der D90-Wert 6,04 µm. Zusammensetzung B und C haben zwar einen vergleichbaren D50-Wert von ca. 1 µm, aber im Fall von B einen D90-Wert von 4,02 µm und im Fall von C einen D90-Wert von 2,42 µm. Die maximale Partikelgröße von A und B ist mit ca. 10 µm etwa gleich. Der D90- oder D50-Wert kann zwar noch weiter abgesenkt werden. Dies führt jedoch zu Schlickern mit hohen Viskositäten und wird daher nicht getestet.



Abbildung 4.9 Partikelgrößenverteilungen Al₂O₃-Schlicker A, B, C

Abbildung 4.10 beschreibt die Abhängigkeit des Faservolumengehalts vom Feststoffgehalt des Schlickers bei Zusammensetzung A. Es ist ersichtlich, dass sich der Faservolumengehalt ab einem Schlicker mit Feststoffgehalt von 74 Gew.% einem Grenzwert von knapp 40 Vol.% annähert.



Abbildung 4.10 Faservolumengehalt in Abhängigkeit des Feststoffgehalts (Schlicker A)

Der Feststoffgehalt von 74 Gew.% wird bei Änderung der Partikelzusammensetzung (A,B,C) in Abbildung 4.11 beibehalten. In Abhängigkeit der Kenngrößen D50 und D90 ist der Faservolumengehalt veranschaulicht. Insbesondere durch den Vergleich von Zusammensetzung B und C erkennt man, dass ein geringer D90-Wert von 2,42 µm zum höchsten Faservolumengehalt von ca. 42 Vol.% führt. Der D90-Wert hat für die Infiltration eine größere Aussagekraft als der D50-Wert, da, wie in der Abbildung 4.9 zu sehen, der D50-Wert trotz des unterschiedlichen Faservolumengehalts identisch ist.



Abbildung 4.11 Faservolumengehalt in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung der Schlicker A, B und C

Aufgrund dieser Vorversuche wird der Feststoffgehalt des Schlickers auf 40 Vol.% begrenzt. Für den Grobanteil wird ein D50-Wert von 1 µm und D90-Wert von 2,4 µm bei einer maximalen Partikelgröße von 4 µm gewählt. Die Umrechnung der Angabe des Feststoffgehalts bei wässrigen Schlickern mit den Komponenten Al₂O₃ und YAG von Volumenprozent in Gewichtsprozent ist in Abbildung 4.12 bzw. Tabelle 4.2 veranschaulicht.

97



Abbildung 4.12 Umrechnung Feststoffgehalt

Tabelle 4.2	Umrechnungstabe	lle Feststoffgehalt	

Feststoffgehalt eines Schlickers [Gew.%]	Entspricht bei Al ₂ O ₃ -Schlickern einem Feststoffgehalt [Vol.%]	Entspricht bei YAG-Schlickern einem Feststoffgehalt [Vol.%]
73	40,4	37,3
74	41,6	38,5
75	42,9	39,7
76	44,2	41,0

(Ein Feststoffgehalt von 75 Gew.% entspricht bei einem Al₂O₃-Schlicker einem Feststoffgehalt von 42,9 Vol.%)

Ähnliche Partikelgrößenverteilungen werden von R.A. Simon [16] oder C.G. Levi et al. [12] vorgeschlagen. Der in der vorliegenden Arbeit favorisierte Feststoffgehalt der Schlicker ist vergleichsweise gering, wenn man annimmt, dass bei den DCC-Verfahren die Matrixporosität aus dem Feststoffgehalt des Schlickers resultiert und Schlicker mit rechnerischen Volumengehalten von beispielweise 55 Vol.% eingesetzt werden [16].

4.3.4 Organische Additive

Die organischen Additive ermöglichen die Aufbereitung des Schlickers und bestimmen das Trocknungsverhalten und die Grünkörpereigenschaften. Die zugegebenen organischen Additive sind ein Dispergator, ein Gefriertrocknungshilfsmittel (Glycerin), ein Binder (Gelatine) und ein Entschäumer.

Zugabe des Gefriertrocknungshilfsmittels Glycerin

Glycerin ist ein Gefriertrocknungshilfsmittel und beeinflusst die Kristallbildung und die Ausdehnung des Wassers beim Einfrieren des Schlickers. Nach dem Trocknen verbleibt Glycerin im Grünkörper [87, 88, 89]. Mit Hilfe von Tabelle 2.7 wird eine Glycerinzugabe von 25 Gew.% bezogen auf den Wassergehalt gewählt, da bei diesem Glycerinanteil der Grünkörper noch gefriergetrocknet werden kann. Erhöht man den Glyceringehalt weiter,

schmilzt der wasserhaltige, gefrorene Grünkörper während des Gefriertrocknens (0,5 mbar, Eiskondensatortemperatur von -59 °C, untemperierte Stellfläche) und anstelle der Sublimation verdampft das Wasser im Vakuum unter Blasenbildung.



Rissbildung senkrecht zu den Faserbündeln

Abbildung 4.13 Einfluss von Glycerin auf die Gefügeausbildung von Nextel[™]610/ Al₂O₃ OFC

In der Abbildung 4.13 ist der Einfluss der Glycerinzugabe anhand der starken Rissbildung an Nextel™610/ Al₂O₃ OFC zu sehen. Ohne Glycerin kommt es zu einer sehr starken Rissbildung, während bei 25 Gew.% keine Risse zu sehen sind. Der getrocknete Grünkörper ist trotz des darin enthaltenen Glycerins immer noch fest und nicht adhäsiv. Der Feststoffgehalt des Schlickers und die eingesetzten Oxide sind bei beiden Composites identisch. Da die Risse vorwiegend senkrecht zu den Faserfilamenten verlaufen, kann ein derartiges Risssystem innere Spannungen im Verbundwerkstoff abbauen. Diese Strategie wird nicht verfolgt, da ein Gefüge ohne makroskopische Risse angestrebt wird. Ein weiterer positiver Effekt hinsichtlich der Herstellung bei der Zugabe von Glycerin, ist die Absenkung der Viskosität des Schlickers [87, 92].

Stabilisierung des Schlickers

Als Dispergator und Netzmittel wird Sokalan PA15 von BASF verwendet. Um die benötigte Menge an Dispergator im System YAG-ZrO₂ (97 Gew.% Clariant-Pulver, 3 Gew.% TZ-3YE) zu ermitteln, werden Schlicker mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung angesetzt und die elektrokinetische Schallamplitude in Abhängigkeit der Dispergatorzugabe ermittelt. Die Titration an Dispergator wird abgebrochen, sobald sich das ESA-Signal einem Grenzwert annähert. Der Feststoffgehalt des Schlickers beträgt jeweils 20 Gew.% und enthält bereits 20 Gew.% Glycerin bezüglich der Wassermenge.



Abbildung 4.14 ESA-Potenzial in Abhängigkeit der Dispergatorzugabe und Partikelgröße

Wie Abbildung 4.14 entnommen werden kann, wird das zunächst positive ESA-Signal des Ausgangsschlickers umgepolt und nähert sich in Abhängigkeit der Partikelgröße Grenzwerten von -3 mPa·m/V bei einer mittleren Partikelgröße von 1,75 µm und einem Grenzwert von -4 mPa·m/V bei einer mittleren Partikelgröße von 0,66 µm an. Die minimal benötigte Menge an Dispergator bezüglich des Feststoffs, um sich dem Grenzwert anzunähern, liegt bei einer Partikelgröße von 0,66 µm bei ca. 0,5 Gew.%. In der Arbeit werden 1,5 Gew.% Dispergator zugegeben, um einen Überschuss an Dispergator bereitzustellen, da der Dispergator zusätzlich als Netzmittel bei der Infiltration der Faserbündel fungieren soll.

In Abbildung 4.15 wird der Einfluss von Glycerin auf die Stabilität des Schlickers diskutiert. Dazu ist der Zeitpunkt der Glycerinzugabe einmal vor der Dispergatorzugabe und einmal danach dargestellt. Die mittlere Partikelgröße beträgt jeweils 1,16 µm. Es zeigt sich, dass durch das Glycerin zwar die Absolutwerte des ESA-Signals reduziert werden, der Zeitpunkt der Glycerinzugabe aber keinen Einfluss auf das ESA-Signal hat. Aus diesem Grund kann die Glycerinzugabe beim Ansetzen des Schlickers zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Das ESA-Signal ohne Glycerinzugabe liegt das ESA-Signal bei -4 mPa·m/V bzw. beträgt ζ von -50 mV. Nach der Glycerinzugabe liegt das ESA-Signal bei -4 mPa·m/V bzw. beträgt ζ -26 mV. Die Verringerung des Zetapotenzials kann nach Gl. 15 und Gl. 16 erklärt werden, da durch die Glycerinzugabe eine Absenkung der Permittivität der Flüssigkeit vorliegt [87].



Abbildung 4.15 ESA-Potenzial in Abhängigkeit der Zugabemenge von Dispergator und dem Zeitpunkt Glycerinbeimengung

Einstellung der Porengröße durch die Zugabe von Gelatine

Zur Porenmodifikation und zur Erhöhung der Grünfestigkeit wird Gelatine eingesetzt. Die Gelatine und das Glycerin haben, neben dem Feststoffgehalt und der Partikelgrößenverteilung des Schlickers, den größten Einfluss auf die Ausbildung des Porensystems. Zum Lösen wird die Gelatine mit der gleichen Menge an kaltem Wasser versetzt und 30 min guellen gelassen. Danach wird die Gelatine zum auf 60 °C erhitzten Schlicker gegeben und mit Hilfe eines Labordissolvers gelöst. In Abbildung 4.9 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von vier Nextel™610/ Al₂O₃-Verbundwerkstoffen dargestellt. Die Partikelzusammensetzung und der Feststoffgehalt des Schlickers von 50 Vol.% sind jeweils identisch. Bei der Versuchsreihe werden ausschließlich unterschiedliche Mengen und Typen an Gelatine verwendet. Es wird keine Gelatine bzw. 0,25 Gew.% 85 g·Bloom Gelatine (Novotec 100, Gelita), 0,5 Gew.% 97 g·Bloom Gelatine (Typ S09093001, Gelita) und 0,5 Gew.% 156 g Bloom Gelatine (Typ 624173, Gelita) zugegeben. Ohne die Zugabe von Gelatine wachsen relativ große Eiskristalle beim Einfrieren und hinterlassen nach dem Trocknen und Sintern große Poren. Erhöht man die Zugabe an Gelatine, reduziert sich die Porengröße bis diese nicht mehr zu sehen sind. Mit einer abnehmenden Porengröße kommt es jedoch vermehrt zu Schwindungsrissen. Wie Abbildung 4.9 zu entnehmen ist, kann die Porengröße durch die Zugabe von Gelatine gesteuert werden. Eine Zugabe von 0,25 Gew.% 85 g Bloom Gelatine Typ "Novotec 100" ist geeignet, um die gewünschte Porengröße unterhalb des Faserdurchmessers einzustellen und wird daher in den Versuchen bevorzugt eingesetzt. Im

101



Vergleich zum reinen Gelcasting ohne Gefriertrocknung mit 3 bis 5 Gew.% Gelatine ist die zugegebene Menge an Gelatine als Porenmodifikator relativ gering [95, 99, 100].

Abbildung 4.16 Einfluss von Gelatine auf die Gefügeausbildung von Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂ OFC

4.3.5 Precursoren

Als metallorganische Precursoren werden unter anderem Zirkoniumpropoxid- oder Aluminumbutylatlösungen eingesetzt [6, 23]. Wegen der guten kommerziellen Verfügbarkeit wird in der vorliegenden Arbeit Zirkonium(IV)butoxid Lösung (80 Gew.% in Butanol) von Alfa Aesar GmbH & Co KG getestet.

$$A_{P \ Gew.\%} = 0.8 \cdot \frac{M_{ZrO_2}}{M_{Zr(OC_4H_9)_4}} = 25,7\%$$
 Gl. 35

$$A_{P Vol.\%} = 0.8 \cdot \frac{M_{ZrO_2}}{M_{Zr(OC_4H_9)_4}} \cdot \frac{\rho_{Zr(OC_4H_9)_4}}{\rho_{ZrO_2}} = 4.7\%$$
Gl. 36

Der Grund für die Verwendung von einer Zirkonium(IV)butoxid Lösung ist die hohe keramische Ausbeute (25 Gew.%), die geringe Viskosität sowie die Verarbeitbarkeit an Luft. Die Dichte der Lösung ρ_l beträgt 1,07 g/cm³ [125]. Die rechnerisch nach Gl. 35 ermittelte keramische Ausbeute y_P von 25,7 Gew.% bestätigt sich durch thermogravimetrische Messungen an Luft (Abbildung 4.6). Bei ca. 420 °C ist die Zersetzung des

Precursors abgeschlossen. Nimmt man eine Dichte des kubischen ZrO₂ ρ_{th,ZrO_2} von 5,8 g/cm³ an, beträgt die volumetrische Ausbeute gemäß Gl. 36 4,7 Vol.%.



Abbildung 4.17 Thermogravimetrie von Zirkoniumbutoxid an Luft

M. Parlier et al. [6] verwenden Zirkoniumpropoxid-Lösungen mit 70 und 55 Gew.% Zirkoniumpropoxid in Propanol. Dies entspricht vergleichbaren rechnerischen Ausbeuten von 26,3 bzw. 20 Gew.% [125]. Eine verdünnte Lösung wird verwendet, da die Infiltration mit der höher konzentrierten Lösung inhomogen ist. Die Ausbeute von Al₂O₃-Precursoren liegt im Bereich von 10 Gew.% bzw. 4 Vol.% [12, 23].

4.3.6 Diskussion und Fazit

Mit Hilfe der Vorversuche lassen sich die Herstellungsparameter (Tabelle 4.3) sowie die Zugabemengen an organischen Additiven festlegen (Tabelle 4.4). Als Dispergator wird 1,5 Gew.% Sokalan PA15 verwendet. Eine Zugabe von 25 Gew.% Glycerin als Gefriertrocknungshilfsmittel bzgl. der Wassermenge wird ausgewählt. Des Weiteren ist Gelatine ein geeigneter Porenmodifikator. Der bevorzugte Porengrößenbereich kann durch eine Gelatinezugabe von 0,25 Gew.% 85 g·Bloom Gelatine (Novotec 100) erzielt werden.

Der Schlicker wird bei der Prozessierung ohne Volumenschwindung in die Matrix überführt. Wie bereits in 4.2.2 diskutiert, kann der Feststoffgehalt nicht beliebig angehoben werden, da ansonsten die Viskosität des Schlickers die Infiltration der Rovings unmöglich macht und ein hoher Faservolumengehalt beim Laminieren nicht realisiert werden kann. Ein Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.% erfüllt diese Anforderungen. Die mittlere Partikelgröße der Grobfraktion beträgt 1 µm bei einer maximalen Partikelgröße von 4 µm, da ansonsten Faserbündel nicht mehr infiltriert werden und als Folge der Faservolumengehalt abgesenkt wird.

Q

 \geq

Tabelle 4.3 Zusammensetzung des Schlickers

- Feststoffgehalt 40 Vol.%
- Mittlere Partikelgröße D50 < 1 μm, maximale Partikelgröße < 4 μm
- Zugabe von Dispergator, Gelatine, Gefriertrocknungshilfsmittel, Entschäumer

Tabelle 4.4	Zugabemengen	der eingesetzten	organischen	Additive
	5 5	9	5	

Substanz	Zugabemenge	Wirkung	Bezeichnung	Lieferant
Polyacrylsäure	1,5 Gew.% bzgl. Pulver	Dispergator	Sokalan PA15	BASF
Propantriol	25 Gew.% bzgl. H ₂ O	Gefriertrock- nungshilfsmittel	Glycerin	Grüssing
Gelatine	0,25 Gew.% bzgl. Schicker	Poren- modifikator	Novotec 100	Gelita
Oktanol	1-2 Tropfen	Entschäumer	2-Oktanol	Merck

4.4 Herstellung von Nextel™610/ YAG-ZrO2 OFC

4.4.1 Zielsetzung

Ziel ist der Nachweis der reproduzierbaren Herstellung von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Verbundwerkstoffen mit dem entwickelten Freeze-Casting Verfahren und die Analyse des entstandenen Matrixdesigns. Die anhand von Versuchen in Abschnitt 4.3 bestimmte Zusammensetzung des Schlickers (Feststoffgehalt, Partikelgrößenverteilung) und die Zugabemenge an organischen Additiven soll geprüft und bestätigt werden. Nach dem ersten Sintern ist die Schlicker-basierte Matrix zwar homogen und rissfrei, die mechanischen Kennwerte des Verbundwerkstoffs sind jedoch noch unzureichend. Precursor-Infiltrationen sollen die mechanischen Kennwerte verbessern. Im Fokus stehen eine Beurteilung der Nachinfiltration hinsichtlich der Homogenität und die benötigte Anzahl an Nachinfiltrationen, um eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte zu erreichen.

4.4.2 Festlegung der Verfahrensparameter



Abbildung 4.18 Matrixdesign während der Kristallisation des Wassers beim Gefrieren einer Matrix aus einem Netzwerk aus sinterträgen groben YAG-Partikeln, das durch ZrO₂-Nanopartikel stabilisiert wird.

(Im Bild ist das Wachstum der Eiskristalle, welche im Gefüge makroskopische Poren hinterlassen, schematisch skizziert)

Der Feststoffgehalt des Schlickers beträgt 40 Vol.% bzw. 75 Gew.% (Tabelle 4.3). Davon sind 97 Gew.% YAG mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm und 3 Gew.% ZrO₂ mit einer Partikelgröße von ca. 0,1 µm. Der geringe Feinanteil wird gewählt, um die Sinterschwindung zu verringern und die Infiltration mit dem Precursor durch eine Reduzierung der Packungsdichte zu erleichtern. Dennoch muss eine ausreichendende Festigkeit durch das Sintern der Nanopartikel vor der Infiltration mit Precursor gegeben sein. Das angestrebte Gefüge ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Die Zugabe der organischen Additive entspricht Tabelle 4.4. Die Einwaagen für einen Ansatz mit 100 g Wasser können Tabelle 4.5 entnommen werden. Die Zugabe der Gelatine erfolgt erst zum Ende der Schlickeraufbereitung.

105

Substanz	Menge [g]
H ₂ O	93,1
Glycerin	25,0
Sokalan PA 15 (WS 46 %)	12,8
YAG	380,8
ZrO ₂	11,8

Tabelle 4.5Zusammensetzung des Schlickers

Die infiltrierten Gewebeabschnitte werden jeweils alternierend unter Beachtung der jeweiligen Gewebeseite in 0/90°-Orientierung angeordnet. Die Gewebeseiten mit dem gleichen Schuss- bzw. Kettfadenanteil liegen aufeinander. Die Kett- und Schussfäden der Gewebe sind immer entlang derselben Achse ausgerichtet. Bei Composites "Typ Schuss" werden die Gewebe so gestapelt, dass die Gewebeseite mit 87,5 % der Schussfäden außen liegt. Die entsprechende Gewebeausrichtung mit Koordinatensystem bezüglich des jeweiligen Gewebes ist in der folgenden Abbildung 4.19 veranschaulicht.



Abbildung 4.19 Symmetrischer Gewebeaufbau mit außenliegenden Schussfäden



Abbildung 4.20 Symmetrischer Gewebeaufbau mit außenliegenden Schussfäden

Für eine spannungsfreie Einbettung der Nextel[™]610-Gewebe in die Matrix wird ein Faservolumengehalt φ_F von 37 Vol.% eingestellt. Hierdurch werden innere Spannungen

durch verformte Gewebe und daraus resultierende Delaminationen beim Trocknen und Sintern vermieden, wie sie z.B. in Abbildung 4.21 beobachtet werden. Zu sehen ist ein Nextel[™]610/ Al₂O₃-ZrO₂ Composite mit einem Faservolumengehalt von 49 % (Sieben Lagen Nextel[™] DF19 Gewebe). Durch den hohen Faservolumengehalt kommt es zu Delaminationen zwischen den einzelnen Gewebelagen. Typische Faservolumengehalte φ_F von OFC liegen in einem Bereich von 36 bis 51 Vol.% [9].



Abbildung 4.21 Nextel[™]610/ Al₂O₃-ZrO₂ OFC bei dem durch einen Faservolumengehalt von 49 % Delaminationen (durch Pfeile markiert) verursacht werden

Soll ein 2 mm dickes Composite mit 37 Vol.% Fasern laminiert werden, entspricht dies bei Nextel™610 DF11 Geweben acht Lagen. Bei einer Wandstärke von 3 mm sind zwölf Gewebelagen notwendig. Der Gewebeaufbau und die Definition des Koordinatensystems für das Composite sind in Abbildung 4.20 skizziert. Zum Einstellen des Faser-volumengehalts werden die laminierten Composites zwischen zwei Platten mit Abstandshaltern auf Maß verpresst, bei -70 °C eingefroren und nach dem Entformen bei 0,5 mbar gefriergetrocknet.

Anschließend werden die Composites an Luft, eingebettet in tabulares Aluminiumoxidgranulat T60 von Almatis mit einer Granulatgröße von 3 mm, in oxidischen Laboröfen von Typ Nabertherm HT40/17 gesintert. Das Einbettmittel wird verwendet, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu garantieren und um Abdampfungen in den Ofenraum zu unterbinden. Zum Trocknen und Ausbrennen der Organik wird bis 120 °C eine Aufheizrate von 20 K/h gewählt. Nach einer 60-minütigen Haltedauer wird die Temperatur
im Ofen auf 400 °C mit einer Aufheizrate von 50 K/h erhöht. Nach weiteren 120 min wird der Ofen mit 100 K/h auf die gewünschte Sintertemperatur von 1225 °C aufgeheizt. Das Programm sieht eine Haltedauer von 120 min bei der Sintertemperatur von 1225 °C und ein definiertes Abkühlen mit 100 K/h auf 1000 °C vor.



Abbildung 4.22 Sinterprogramm

Nach dem ersten Sinterzyklus zur Verfestigung des Pulver-basierten Grünkörpers erfolgt die Infiltration mit ZrO₂ bildenden Precursoren. Abgeschlossen wird jede Infiltration mit einem 120-minütigen Sinterprozess an Luft bei 1225 °C und Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 100 K/h. Um die Matrix zu verdichten bzw. zu verfestigen, werden bis zu drei Infiltrationen mit Precursor durchgeführt und die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften evaluiert.

4.4.3 Charakterisierung des Schlickers zur Infiltration

Für die Aufbereitung der Schlicker werden YAG- und ZrO₂-Pulver benötigt. Die Auswahl von geeigneten YAG-Pulvern ist sehr eingeschränkt. Daher wird kommerziell erhältliches YAG-Pulver (Clariant Testprodukt) mechanisch aufbereitet, um die gewünschte Partikelgrößenverteilung gemäß Tabelle 4.3 einzustellen. Die Reduzierung der Partikelgrößenverteilung ist notwendig, damit eine homogene Infiltration erreicht wird und es nicht zur Belagbildung oder Siebeffekten kommt. Das YAG-Pulver wird beim Industriepartner Clariant, ausgehend von den Oxiden, über eine Solid-State-Reaction synthetisiert. Die Partikelgrößenverteilung des gelieferten Pulvers ist mit einer maximalen Partikelgröße von ca. 9 μ m zu groß. Der Mahlprozess mit ZrO₂-Mahlperlen erfolgt im Taumelmischer bei der Aufbereitung des Schlickers. Für einen hohen Energieeintrag beim Mahlen ist die Mahlkörpergeschwindigkeit ausschlaggebend. Daher wird ein zylinderförmiger Mahlbehälter mit einem Volumen von 31 mit einem Durchmesser/ Höhenverhältnis von eins gewählt, um den Füllstand mit ca. 25 % gering zu halten und somit die Fallhöhe der Kugeln bzw. den Energieeintrag zu erhöhen. Auf einer Rollbank kann ein derartiger Mahleffekt nicht erzielt werden. Das verwendete ZrO₂-Pulver ist das mit 3 Mol.% Yttriumoxid tetragonal stabilisierte TZ-3Y-E von Tosoh Corporation. Die mittlere spezifische Oberfläche beträgt 16 m²/g. Daraus berechnet sich ein oberflächenäquivalenter Kugeldurchmesser von unter 0,1 µm. Die Sinteraktivität des Pulvers bleibt, im Gegensatz zu den meisten Al₂O₃-Nanopulvern, auch bei der wässrigen Aufbereitung erhalten, da TZ-3Y-E durch den Al₂O₃-Gehalt von 0,25 Gew.% hydrolysebeständig ist [122]. Das Pulver ist zur einfacheren Handhabung granuliert und es bedarf bei der Aufbereitung ebenso eines hohen Energieeintrags zur Zerstörung der Agglomerate.



Abbildung 4.23 Partikelgrößenverteilung von auf dem Taumelmischer gemahlenen YAG-Pulvern

Die Viskosität ist in konzentrierten Suspensionen vom Feststoffgehalt, Partikelgröße und -form sowie der Reichweite und Stärke der interpartikularen Kräfte abhängig [71, 72]. Für die Infiltration und das Laminieren ist erfahrungsgemäß eine Viskosität η von unter 10 Pa·s bei einer, für die Verarbeitung typischen Scherrate $\dot{\gamma}$ von 1 1/s, anzustreben.

Zur Bewertung des Zusammenhangs zwischen Viskosität und Partikelgrößenverteilung werden Schlicker mit identischem Feststoffgehalt von jeweils 75 Gew.% aber unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung, bezeichnet als A, B, C, durch die Verlängerung der Mahldauer auf bis zu 24 h aufbereitet (Abbildung 4.24).

Die Viskosität des Schlickers η in Anhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der mittleren Partikelgröße D50 von 0,9 µm, 1,1 µm und 1,4 µm ist in Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 dargestellt. Die Schlicker enthalten bereits Gelatine und sind auf 40 °C temperiert. Als Messprogramm wird eine logarithmische Rampe von 0,1 bis 600 1/s durchlaufen. Für die 60 Messpunkte wird eine Messpunktdauer von 10 s gewählt. Danach wird die Scherrate in denselben Schritten wieder auf eine Scherrate von 0,1 1/s abgesenkt. Vor der Messung wird der Schlicker mit einer Scherrate von 1 1/s 60 s lang geschert.



Abbildung 4.24 Partikelgrößenverteilung von unterschiedlichen YAG-Schlickern

Der Schlicker A mit einer mittleren Partikelgröße D50 von ca. 0,9 µm entspricht den Forderungen aus Tabelle 4.3. Jedoch ist Schlicker A hochviskos und kann beim späteren Laminierprozess nicht mehr zufriedenstellend verarbeitet werden. Zudem wird ein thixotropes Verhalten beobachtet (Abbildung 2.25).





Der Schlicker B mit einer mittleren Partikelgröße von 1,1 µm lässt sich gut verarbeiten. Das Bingham-Modell beschreibt ein idealisiertes Fließverhalten mit der Fließgrenze τ_y und anschließendem linearen Kurvenverlauf (Gl. 37). Durch lineare Approximation erhält man eine Fließgrenze von ca. 6 Pa. Die Viskosität entspricht der Forderung nach einer Viskosität von unter 10 Pa·s bei Scherraten von 1 1/s und der angestrebten Partikelgrößenverteilung.

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma}$$
 GI. 37

Die geringste Viskosität misst man bei einem Schlicker der Partikelgrößenverteilung C mit einem D50-Wert von 1,4 μ m. Dennoch kann der Schlicker nicht verwendet werden, da sich bei der Infiltration der Gewebe mit dem Schlicker ein Belag bzw. Filterkuchen ausbildet (Abbildung 4.8). Eine Partikelgrößenverteilung mit einem D50 vom 1 μ m sowie D90 von 3 μ m und eine maximale Partikelgröße von 4 μ m sind, wie bereits bei den Vorversuchen in 4.3 ausgewählt, somit geeignet.



Abbildung 4.26 Viskosität und Schubspannung im Scherratenbereich von 0,1 bis 10 1/s

4.4.4 Beurteilung der Nachinfiltration

Die Nachverdichtung der Composites mit Zirkonium(IV)butoxid Lösung (80 Gew.% in Butanol) wird anhand der Abnahme der Porosität der Matrix p_m nach Gl. 9 bewertet. Dies ist genauer als die Bestimmung der Gewichtszunahme, da an der Oberfläche des Composites Precursor im Überschuss vorhanden ist [6]. Die scheinbare Porosität Π_a des Composites wird nach dem Archimedes Prinzip bestimmt, da angenommen wird, dass diese offenen Poren auch mit dem Precursor infiltriert werden können. Geschlossene Porosität ist mit diesem Verfahren nicht messbar. Die Matrixporosität p_m berechnet sich aus Faservolumengehalt φ_F , scheinbarer Porosität Π_a und scheinbarer Dichte ρ_S . Die volumetrische Ausbeute y_P des Precursors wird aus der thermogravimetrischen Massenausbeute y und der theoretischen Dichte von kubischem ZrO₂ ρ_{th,ZrO_2} von 5,8 g/cm³, sowie der Dichte des Precursors mit 1,07 g/cm³ [125] ermittelt. Die berechnete theoretische Massenabnahme liegt bei ca. 4,7 Vol.% pro Zyklus (Gl. 36) und dient als Basis zur Bewertung der Infiltration. Wie man der Abbildung 4.27 entnehmen kann, ist die Abnahme der Porosität bei allen Proben gleichmäßig. D.h. durch die Nachinfiltration entsteht keine relevante, nicht zugängliche geschlossene Porosität. Die anfängliche Porosität ist etwas geringer als die Porosität der Matrix, die aus dem Feststoffgehalt des Schlickers berechnet wird und beträgt ca. 60 Vol.%. Diese Abweichungen sind unter anderem durch das Herstellungsverfahren begründet. Beispielsweise verdampft Wasser bei der Zugabe der Gelatine, wobei der Schlicker auf 60 °C aufgeheizt wird.



Abbildung 4.27 Abnahme der Matrixporosität in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus

Abschließend wird die Homogenität der Infiltration mit Precursoren, die ZrO₂ bilden, nochmals mittels EDX Untersuchungen bewertet. Dazu ist in Abbildung 4.28 ein Linescan der Zirkoniumverteilung über die Probendicke dargestellt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 15 keV wird die K_α-Schale von Zirkonium angeregt. Über den gesamten Probenquerschnitt wird Zirkonium detektiert. Die maximale Zr-Zählrate ist auf einem gleichbleibenden Niveau. Die Zählrate schwankt zwischen Bereichen mit erhöhten Faseranteil und Matrix- bzw. Zr-reichen Stellen. Nur an wenigen Stellen deutet sich durch eine reduzierte Zählrate eine unvollständige Infiltration an.



Abbildung 4.28 EDX-Linescan über den Probenquerschnitt

Mittels Quecksilber-Druckporosimetrie kann die Porengrößenverteilung durch das Eindringen von Quecksilber in Poren in Abhängigkeit des Intrusionsdrucks *p* bestimmt werden. Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigen ein nanoporöses Gefüge, in das ca. 10 µm große Poren eingebettet sind (siehe Abschnitt 4.4.10). Folglich ist die mittels Quecksilber-Druckporosimetrie berechnete maximale Porengröße in Abbildung 4.29 zu gering und man beobachtet eine bimodale Verteilung, weil die größeren Poren erst gefüllt werden, wenn das Quecksilber durch Druckerhöhung die Kanäle zu den großen Poren passieren kann. Erst nachdem die Kanäle und die größeren Poren gefüllt sind, werden durch das Anheben des Intrusionsdrucks weitere Poren mit immer kleiner werdenden Durchmessern gefüllt.



Abbildung 4.29 HG-Druckporosimetrie



Abbildung 4.30 Infiltrationsmechanismus der porösen Matrix

113

Der schematische Verlauf der Infiltration kann Abbildung 4.30 entnommen werden. Die ermittelte Porengrößenverteilung ist ein Maß für die Porengröße der nanoporösen Matrix, welche die Makroporen umschließt. Vor der ersten Infiltration sind die Kanäle zwischen den Makroporen ca. 0,8 µm groß. Nach drei Zyklen hat sich dieser Wert auf 0,3 µm reduziert. Die gleichmäßige Abnahme des Porenvolumens und der Porengröße nach jedem Infiltrationszyklus sprechen dafür, dass die Poren von innen beschichtet und nur wenige Porenkanäle geschlossen werden.

4.4.5 Analyse der Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzung wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Dazu werden die Proben mit einer Scheibenschwingmühle zu Pulver gemahlen. Nach dreifacher Infiltration mit Precursor findet man in Abbildung 4.33 die Phasen Al₂O₃ (Referenz: PDF 00-046-1212), YAG (00-046-1212), kubisches (04-013-6529) und monoklines ZrO₂ (01-081-1314). Tetragonale Phasenanteile, die zur Umwandlungsverstärkung bei monolithischen ZrO₂ Keramiken genutzt werden, treten nicht auf. Dieses Ergebnis wird an Proben, welche nicht aufgemahlen wurde, bestätigt. Die Al₂O₃-Phase ist auf die eingesetzten Nextel™610-Fasern zurückzuführen. YAG wird als Hauptbestandteil der Matrix zugesetzt. Die Entstehung der monoklinen und kubischen ZrO₂-Phase wird durch einen Vergleich der Phasenzusammensetzung vor und nach der Precursor-Infiltration aufgeklärt.



Abbildung 4.31 Phasenzusammensetzung von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC vor und nach der dreifachen Precursor-Infiltration

Vor der Nachinfiltration treten lediglich die Phasen Al₂O₃, YAG, sowie kubisches ZrO₂ auf. Das zugegebene tetragonal stabilisierte ZrO₂-Pulver wird also durch die YAG-Matrix bzw. durch das in der YAG-Matrix enthaltene Y₂O₃ und den Sinterprozess bei 1225 °C in der kubischen Hochtemperaturmodifikation stabilisiert. Dies ist bei mehr als 10 Mol.% Y₂O₃ der Fall (Abbildung 2.19). Die kubischen Phasenpeaks entsprechen der Referenz "PDF 04-013-6529" mit Yttrium und Zirkonium im molaren Verhältnis von 13 zu 87 und untermauern die Annahme. Nach der Precursor-Infiltration nimmt der Anteil der kubischen Phase stark zu, jedoch kann auch ein monokliner Phasenanteil nachgewiesen werden. Die monokline ZrO₂-Phase ist die Raumtemperaturmodifikation ohne den Zusatz von stabilisierenden Oxiden. Als Grund hierfür wird angenommen, dass die YAG-Matrix durch die Nachinfiltration von innen beschichtet wird und nicht genug Y₂O₃ zur Stabilisierung in die äußeren Schichten diffundieren kann.

Zur Bestätigung der Vermutung wird die Phasenzusammensetzung von Nextel[™]610/ Al₂O₃ Composites nach drei Infiltrationen mit ZrO₂ Precursor analysiert (Abbildung 4.32). Hier zeigt sich, dass ausschließlich ZrO₂ in monokliner Kristallmodifikation vorliegt. Bei einem Phasenwinkel von 30° tritt eine weitere Phase auf, die nicht eindeutig zugewiesen werden kann. Möglicherweise handelt es sich um, durch die Faser eingetragenes, Eisenoxid. Letztlich wird bestätigt, dass YAG bzw. Y₂O₃-Anteile das ZrO₂ in der kubischen Hochtemperaturmodifikation stabilisieren.



Abbildung 4.32 Phasenzusammensetzung von OFC mit Nextel™610-Fasern und Al₂O₃-ZrO₂ Matrix im Vergleich zu einer YAG-ZrO₂ Matrix

Beim Aufheizen auf über 1000 °C bzw. beim anschließenden Abkühlen muss mit Phasenumwandlungen des ZrO₂-Anteils, welches bei Raumtemperatur in monokliner Modifikation vorliegt, gerechnet werden. Da diese mit einer Veränderung der Dichte einhergehen, können im Gefüge Risse entstehen, welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Durch Dilatometer-Messungen kann anhand der Wärmeausdehnung nachgewiesen werden, ob eine Phasenumwandlung beim Erhitzen der Probe auftritt.

In Abbildung 4.33 sind Dilatometerkurven von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC vor und nach der dreifachen Infiltration mit Precursor dargestellt. Die Wärmeausdehnung wird in der y- bzw. in Schussfadenorientierung ermittelt. Die Probengröße beträgt 15x8x2 mm³. Für die Probendicke von 2 mm sind acht Gewebelagen DF11 nötig. Bei den Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC vor der Infiltration beobachtet man keine signifikante Unstetigkeit im Kurvenverlauf. Bei den infiltrierten Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC deutet sich unterhalb von 1000 °C eine mögliche Phasenumwandlung der monoklinen Phase in die tetragonale oder kubische Modifikation an. Da der Volumensprung jedoch nicht signifikant ist, wird auf eine Zugabe eines Yttrium-Precursors zu der Zirkoniumbutoxidlösung zur Stabilisierung verzichtet.





4.4.6 3-Punkt Biegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration

Die 3-Punkt Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus wird an Proben mit den Abmessungen 60x10x2 mm³ ermittelt. Der Abstand zwischen den Auflagern ist 50 mm. Die Belastungsrichtung der Proben liegt in z-Orientierung. In der Biegeprobe sind die Schussfäden in y-Orientierung angeordnet und werden folglich auf Zug belastet. Die



Versagensart kann in Delamination (D), Ausknicken (K) aufgrund von transversalem Zugversagen und Zugversagen (Z) an der gegenüberliegenden Seite der oberen Biegeschneide eingeteilt werden.

Die Messergebnisse mit der gemittelten Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$, sowie der Versagensart, sind in Tabelle 4.6 bzw. Abbildung 4.34 veranschaulicht. Pro Datenpunkt werden mindestens fünf Biegeproben aus mindestens zwei verschiedenen, aber gleichartigen Platten getestet. Nach zwei Infiltrationen mit Precursor wird eine Biegefestigkeit von ca. 340 MPa erreicht. Dennoch versagen die Proben durch Delamination und die Spannung fällt schlagartig ab. Durch eine weitere Nachinfiltration reduziert sich die Biegefestigkeit zwar auf ca. 300 MPa, jedoch kann das gewünschte schadenstolerante Bruchverhalten beobachtet werden. Die Nachverdichtung hat bewirkt, dass beim Biegeversuch nach dem Bruch der Riss zwischen der ersten Gewebelage und zweiten Gewebelage gestoppt und Kraft auf die nächste Gewebelage übertragen werden kann. Da die Biegefestigkeit bereits nach der dritten Nachverdichtung abfällt und eine Versprödung absehbar ist, werden keine weiteren Infiltrationszyklen mit Precursor durchgeführt.

Tabelle 4.63-PunktBiegefestigkeitvonNextel™610/ YAG-ZrO2OFCinAbhängigkeit des Infiltrationszyklus

Infiltrationen mit Precursor	0	1	2	3
Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ [MPa]	141 ±18	249 ±53	341 ±20	304 ±23
Versagensart	D	D	D,K	Z

 $\mathsf{D} \triangleq \mathsf{Delamination}, \mathsf{K} \triangleq \mathsf{Ausknicken}, \mathsf{Z} \triangleq \mathsf{Zugversagen}$



Anzahl an Infiltrationen mit dem Precursor

Abbildung 4.34 3-Punkt Biegefestigkeit von Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus

Sowohl an den Bruchflächen der Proben (Abbildung 4.35) als auch an den Biegelinien (Abbildung 4.36) ist die Versagensart deutlich sichtbar. Ohne oder mit nur einer Infiltration mit Precursor erkennt man großflächige Delaminationen, die das ganze Biegestäbchen

durchlaufen. Nach zwei Nachinfiltrationen beobachtet man neben den Delaminationen auch ein Ausknicken wegen transversalen Zugversagens neben der oberen Biegeschneide. Erst bei drei Nachinfiltrationszyklen tritt Zugversagen ein. Der geschädigte Bereich ist auf ca. 10 mm beschränkt, da es nicht zu großflächigen Delaminationen kommt.



Abbildung 4.35 Nextel™610/ YAG-ZrO2 OFC Biegestäbchen nach extremer Dehnung



Abbildung 4.36 3-Punkt Biegelinien von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus

Bei den Biegelinien ist das Versagen durch Delamination ersichtlich, wenn die Spannung schlagartig auf ein geringes Niveau abfällt. Das Ausknicken ist teilweise, wie in Abbildung 4.36, bei der Biegelinie nach zwei Infiltrationszyklen mit Precursor durch den nicht mehr linearen Spannungsanstieg sichtbar. Bei der Biegelinie nach drei Precursor-Infiltrationen

ist der Spannungsabfall nach dem Erreichen der maximalen Spannung $\sigma_{f,m}$ am geringsten. Mit zunehmender Anzahl an Precursor-Infiltrationen geht zudem eine Erhöhung des E-Moduls E einher.

Um die Schadensmechanismen zu bewerten, wird ein dreifach Precursor-infiltriertes Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Biegestäbchen in zwei Teile zerbrochen und die Bruchflächen analysiert. Es zeigt sich, dass das Schadensbild der Theorie aus Abbildung 2.5 sehr gut entspricht. In Abbildung 4.37 rechts sind an zwei Gesamtansichten unkorrelierte Faserbündelbrüche zu sehen. Bei der Untersuchung der Bruchfläche mittels REM erkennt man in Abbildung 4.37 links den unkorrelierten Filamentbruch innerhalb der Faserbündel. Die Matrix um die Faserbündel ist in kleine Fragmente zerbrochen und nicht mehr vorhanden.



Faserbündel mit unkorreliertem Filamentbruch Abbildung 4.37 Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Biegestäbchen nach dem Test

4.4.7 3-Punkt In-Plane Biegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration

Die Besonderheit bei den 3-Punkt In-Plane Biegeversuchen ist der Test der faserdominierten Eigenschaften. Am Kurvenverlauf des 3-Punkt In-Plane Biegeversuchs kann wiederum die Versagensart ablesen werden. Gewünscht ist ein Zugversagen an der gegenüberliegenden Seite der oberen Biegeschneide. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm kann dies anhand eines gleichmäßigen Abfalls der Biegelinie nach dem Bruch abgelesen werden. Versagt das Biegestäbchen trotz der Senkrechtstellung durch Delamination der Gewebelagen, fällt die Biegelinie nach der maximalen Biegefestigkeit σ_{IP} sofort auf ein sehr niedriges Niveau ab. Im Falle der porösen OFC delaminieren mehrere Gewebelagen schlagartig und das Biegestäbchen weitet sich im Bereich der oberen Biegeschneide auf. Die Probekörperabmessungen sind eine Breite von 3 mm, eine Höhe von 3,5 mm und eine Länge von ca. 60 mm. Das 3 mm dicke Nextel™610/YAG-ZrO₂ Laminat besteht aus zwölf Lagen Nextel™610 DF11 Gewebe. Der Auflagerabstand ist auf 50 mm festgelegt. Beim Test werden die Schussfasern der Gewebe auf Zug belastet. Pro Datenpunkt werden mindestens fünf Biegestäbchen getestet.

In Abbildung 4.38 bzw. Tabelle 4.7 sind die Auswirkungen der Infiltrationszyklen mit Precursor ersichtlich. Die In-Plane Biegefestigkeit nimmt mit zunehmender Anzahl an Precursor-Infiltrationen zu. Die maximale In-Plane Biegefestigkeit σ_{IP} liegt bei ca. 300 MPa. Das entspricht der "konventionellen" Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$. Man beobachtet im Gegensatz zur "konventionellen" 3-Punkt Biegefestigkeit keine Reduzierung der Festigkeit bei Überschreitung einer kritischen Anzahl an Precursor-Infiltrationen. Vielmehr wird die Streuung der Festigkeitswerte durch die dreifache Precursor-Infiltration reduziert und Zugversagen erzeugt. Die Streuung der Festigkeitswerte nach zwei Precursor-Infiltrationen weist auf die Änderung des Versagensmechanismus in Abhängigkeit der Verdichtungsstufe hin.

Tabelle 4.73-Punkt In-Plane Biegefestigkeit von Nextel™610/ YAG-ZrO2 OFC in
Abhängigkeit der Anzahl an Infiltrationszyklen

Infiltrationen mit Precursor	0	1	2	3
Biegefestigkeit σ_{IP} [MPa]	155 ±11	212 ±16	295 ±31	304 ±17
Versagensart	D	D	D	Z

 $D \triangleq Delamination, Z \triangleq Zugversagen$



Abbildung 4.38 3-Punkt In-Plane Biegefestigkeit von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus

Die in der Abbildung 4.39 dargestellten Biegelinien in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus unterstreichen die Ergebnisse des "konventionellen" Biegeversuchs. Erst nach der dritten Nachverdichtung durch den Precursor wird die gewünschte Versagensart "Zugversagen" erreicht.

Die getesteten In-Plane Biegestäbchen sind in der Abbildung 4.40 zu sehen. In der Aufsicht ist bei den Biegestäbchen mit bis zu zwei Nachinfiltrationen die Aufweitung durch Delamination deutlich sichtbar. Die Seitenansicht des Biegestäbchens mit drei Precursor-Infiltrationen offenbart Zugversagen die Versagensursache. Die Schadensmechanismen (insbesondere unkorrelierter Filament- und Bündelbruch und Pull-Out) haben dazu geführt, dass nach dem Bruch der Biegeprobe an der Bruchkante einzelne Faserfilamente herausstehen.



Abbildung 4.39 3-Punkt In-Plane Biegelinien Witless Bay Ecological Reserve in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus



Abbildung 4.40 3-Punkt In-Plane Biegestäbchen nach dem Test

4.4.8 3-Punkt Kurzbiegeversuche in Abhängigkeit der Nachinfiltration

Mit 3-Punkt Kurzbiegeversuchen wird die interlaminare Scherfestigkeit $ILSS_b$ ermittelt. Die Proben mit Zugbelastung in y-Orientierung haben die Abmessung 20x10x3 mm³. Um 3 mm dicke Proben zu erhalten, sind zwölf Lagen Nextel[™]610 DF11 Gewebelagen notwendig. Der Auflagerabstand beträgt 15 mm. Durch das geringe Verhältnis von Auflagerabstand zu Probendicke sowie eine hohe Gewebelagenanzahl, bezogen auf die Probendicke, versagen alle Proben normgerecht durch Delamination.

Da die ILS von der Matrix zwischen den Gewebelagen dominiert wird, nimmt diese mit zunehmender Dichte durch die Precursor-Infiltrationen zu (Tabelle 4.8). Nach drei Precursor-Infiltrationen liegt die ILS ($ILSS_b$) bei ca. 12 MPa. Mit zusätzlichen Infiltrationszyklen wird eine weitere Erhöhung der ILS erwartet, bis es schließlich zu einem nicht normgerechten Zugversagen kommt. Da ein schadenstolerantes Verhalten angestrebt wird, werden jedoch nicht mehr als drei Infiltrationszyklen mit Precursor durchgeführt.

Tabelle 4.8 ILS von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus

Infiltrationen mit Precursor	0	1	2	3
ILS ILSS _b [MPa]	4,9 ±1,0	6,6 ±0,9	8,6 ±0,9	11,7 ±1,0
Versagensart	D	D	D	D

 $D \triangleq Delamination$

4.4.9 Faservolumengehalt, Dichte und Porosität

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit wird beispielhaft an drei unterschiedlichen Platten Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC nach drei Infiltrationen mit Zirkoniumbutoxidlösung der Faservolumengehalt φ_F und jeweils die scheinbare Porosität Π_a und Dichte ρ_b nach Archimedes bestimmt (Tabelle 4.9). Platte A mit acht Lagen Nextel™610 DF11 Gewebelagen wird separat hergestellt. Platte B und C mit acht bzw. zwölf Gewebelagen stammen demselben Herstellungsprozess. Der Faservolumengehalt wird aus aus der Compositedicke, der Anzahl an Gewebelagen und dem Flächengewicht des Gewebes bestimmt. Anhand des Vergleichs der ermittelten Werte kann man erkennen, dass ein Faservolumengehalt von ca. 37 Vol.% reproduzierbar eingestellt werden kann. Beim Pressen wird das Composite zwischen zwei Platten auf Maß verpresst und der überschüssige Schlicker entweicht an den Seiten. Zudem wird durch den Faservolumengehalt von 37 Vol.% eine spannungsfreie Einbettung der Gewebe möglich. Ansonsten würden inneren Spannungen trotz der Zugabe von organischen Bindern Delaminationen nach dem Trocknen oder beim Sintern hervorrufen. Die Composites haben eine Rohdichte ρ_b von 2,9 g/cm³ und eine scheinbare Porosität Π_a von 31 %. Die Dichte und die Porosität sind Resultat des gewählten Feststoffgehalts des Schlickers und den Infiltrationen mit den metallorganischen Precursoren. Die Dichte und die Porosität sind keine Zielgrößen, sondern ergeben sich aus den Anforderungen an Gefüge und mechanischen Eigenschaften.

Platte	Nextel™610 Gewebelagen	Faser- Volumen Gehalt φ_F [%]	Porosität Π _a	Dichte $ ho_b$ [g/cm³]
A	8	37,3	31,4	2,93
В	8	36,8	30,9	2,95
С	12	36,9	30,4	2,93

Tabelle 4.9 Faservolumengehalt, Porosität, Dichte von Nextel™610/ YAG-ZrO₂OFC

4.4.10 Untersuchung der Mikrostruktur

Zu Bewertung der Mikrostruktur werden verschiedene Schliffe von Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC präpariert. Zu sehen ist in den folgenden Abbildungen die Aufsicht auf die yz-Ebene. Vor der Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop wird das Einbettharz der Probenpräparation bei 700 °C an Luft ausgebrannt, um das Gefüge und die Porosität freizulegen.



Abbildung 4.41 Gesamtansicht des Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC

In Abbildung 4.41 ist der gesamte Querschnitt des Gefüges dargestellt. Die Anordnung der acht Gewebelagen mit der entgegengesetzten Ausrichtung der Gewebeseiten ist gut zu erkennen. Die Kettfäden sind daher senkrecht, die Schussfäden in Längsorientierung angeschliffen. Die Gewebelagen sind gleichmäßig verteilt. Zwischen den Gewebelagen treten keine makroskopischen Risse parallel zu den Gewebelagen auf, die durch den Laminierprozess oder zu starkes Pressen verursacht werden können. Die Faserbündel sind bis auf wenige Ausnahmen, wie kleine Poren im Faserbündelzentrum, gut infiltriert. Das für Gefriertrocknungsprozesse typische Gefüge der Matrix mit sphärischen Poren der Porengröße von ca. 10 µm hat sich wie gewünscht ausgebildet (siehe Abbildung 4.42). Im Gefüge sind keine Trocknungs- oder Schwindungsrisse zu sehen, die ansonsten häufig senkrecht zu den Gewebelagen entstehen können.



Abbildung 4.42 Gefügeausschnitt des Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Composites

In Abbildung 4.43 ist bei erhöhter Vergrößerung zu erkennen, dass die großen Poren, welche sich auf Eiskristalle zurückführen lassen, nur durch enge Porenkanäle miteinander verbunden sind. Bei der Nachinfiltration muss der Schlicker folglich die umgebende Matrix passieren, um die großen Poren zu infiltrieren (Abbildung 4.30). Die Porosität zwischen den Faserbündeln ist ähnlich der Porosität der faserfreien Matrix. Dies hat zur Folge, dass die Faserbündel bzw. das Gewebe ein Hindernis bei der Infiltration darstellen. Es gibt also eine kritische Anzahl an Gewebelagen, bei der die Infiltration mit Precursor schwieriger wird. Bei zwölf Gewebelagen Nextel[™]610 DF11 ist dies noch nicht der Fall.



Abbildung 4.43 Mikrostruktur des Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Composites



Abbildung 4.44 Detailaufnahme des Gefüges der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC

125

In der Detailaufnahme in Abbildung 4.44 wird das Netzwerk aus groben YAG-Partikeln, das einer Sinterschwindung entgegensteht, deutlich sichtbar. Die groben YAG-Partikel sind durch Partikelbrücken aus ZrO₂ miteinander verbunden. Auf dem Rasterelektronenmikroskopbild sind die Nextel™610-Kettfasern senkrecht angeschliffen. Es ist keine Faserdegradation wie beispielsweise ein Kornwachstum sichtbar.

Insgesamt findet man lediglich vereinzelt Gefügefehler, wie unerwünschte Poren oder Risse (Abbildung 4.45). Die zumeist schlauchförmigen Poren innerhalb der Faserbündel sind auf eine unzureichende Infiltration zurückzuführen. Um derartige Poren zu vermeiden, ist ein Schlicker mit geringem Feststoffgehalt und Partikeln geringer Größe günstig. Die schlauchförmigen Poren innerhalb der Faserbündel sind kritisch, da die einzelnen Faserfilamente nicht mehr durch die Matrix mechanisch separiert werden. Die Matrix trägt nach einem Filamentbruch nicht mehr zum Abbau von inneren Spannungen bei und es kann zu Versinterungen an den Kontaktstellen der Fasern kommen. Die Ursache für sehr große, fast perfekt sphärische Poren mit einem Durchmesser von über 50 µm zwischen den Gewebelagen, sind Luftblasen im Schlicker. Wenn die Viskosität des Schlickers zu hoch ist, entweichen diese nicht mehr und bilden sich im Gefüge ab. Die Festigkeit wird von den kugelförmigen Poren kaum beeinflusst, da die porösen Verbundwerkstoffe kerbunempfindlich sind. Trocknungs- und Schwindungsrisse im Gefüge können senkrecht oder parallel zu den Gewebelagen verlaufen. Insbesondere die Risse parallel zu den Gewebelagen wirken sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus und begünstigen ein Versagen durch Delamination. In geringer Anzahl sind Risse sowohl senkrecht als auch parallel zu den Gewebelagen vorhanden (Abbildung 4.46 und Abbildung 4.47).



Luftblase im Schlicker

Lufteinschluss im Faserbündel





Abbildung 4.46 Riss im Gefüge senkrecht zu den Gewebelagen



Abbildung 4.47 Riss im Gefüge parallel zu den Gewebelagen

Die Porengrößenverteilung der makroskopischen Poren kann durch Bildauswertung (Software ImageJ) bestimmt werden. Bei der Auswertung wird im Grauwert-Histogramm des Bildes ein Schwellwert gesetzt, der die Unterscheidung von Poren und Matrix definiert. Dies ist möglich, wenn sich beispielsweise die Poren durch Abschattungseffekte bei der Analyse im REM vom übrigen Gefüge abheben. Kanteneffekte, die bei einer hohen Beschleunigungsspannung auftreten, sollten vermieden werden.







Abbildung 4.49 Porengrößenverteilung von Poren mit einer Fläche größer 3 µm², sowie flächenäquivalenter Porendurchmesser

Vor der Analyse wird das Bild, wie in Abbildung 4.47 zu sehen, durch Rechenalgorithmen geglättet und gefiltert. Die detektierten Poren sind weiß umrundet. Anschließend werden die Flächen durch die Software bestimmt. Poren mit einer Fläche von unter 3 µm² werden dabei ausgeschlossen, da diese nicht mehr sicher zugeordnet werden. Nachdem die

Poren in einzelne Klassen unterteilt sind, kann eine Häufigkeitsverteilung erstellt werden (Abbildung 4.48). Die Porengrößenanalyse ergibt Poren mit einer maximalen Größe von 60 μ m², was einem flächenäquivalenten Durchmesser von 8 μ m entspricht (Abbildung 4.49). Neben der Porengrößenverteilung kann auch die Geometrie der Poren bewertet werden. Der tatsächlich gemessene Porenumfang im Verhältnis zum Umfang, der sich aus der Porenfläche unter Annahme runder Poren ergibt, ist ein Maß für die Rundheit. Die Rundheit bei exakt runden Poren nähert sich demnach einem Wert von eins an. Die gemittelte Rundheit liegt bei 0,76 ±0,18.



Abbildung 4.50 Erhöhung des Anteils an Nanopulver auf 20 Gew.% bei einem Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.%

Eine hohe Anzahl an Trocknungs- und Schwindungsrissen wird durch einen hohen Feststoffgehalt und einem geringen Anteil sinteraktiver Partikelfraktionen verhindert. Dies zeigt der Vergleich mit Gefügen von zwei anderen Composites. Bei der ersten Variante ist der Feststoffgehalt des Schlickers von 75 Gew.% (40 Vol.%) auf 73 Gew.% (37 Vol.%) reduziert. Das Verhältnis von 97 Gew.% sinterträgen groben YAG-Partikeln zu 3 Gew.% sinteraktiven ZrO₂-Nanopartikeln ist nicht verändert. Bei der zweiten Variante liegt der Feststoffgehalt des Schlickers, wie bisher, bei 75 Gew.% und der Schlicker enthält einen Anteil von 80 Gew.% YAG Partikel und 20 Gew.% ZrO₂. Dies entspricht einem volumetrischen Feststoffgehalt von 39 %. In Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51 ist zu erkennen, dass sowohl die Absenkung des Feststoffgehalts, als auch die Erhöhung des Anteils an sinteraktiven Nanopartikeln die Ausbildung von Rissen begünstigen. Eine Absenkung des Feststoffgehalts ist dabei weniger kritisch und führt zu einer Vergrößerung der Makroporen.



Abbildung 4.51 Reduzierung des Feststoffgehalts des Schlickers auf 73 Gew.%

4.4.11 Diskussion und Fazit

Das Bruchverhalten der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit der Nachverdichtung kann mittels Biegeversuchen untersucht werden. Ein Überblick über die Auswirkungen der Precursor-Infiltration auf die mechanischen Eigenschaften ist in Abbildung 4.52 zusammengestellt. Drei Infiltrationen mit Precursor reichen aus, um die Matrix zu verdichten und das schadenstolerante Bruchverhalten im Biegeversuch einzustellen und werden daher favorisiert. Die Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC nach normgerechtem 3-Punkt Biegeversuch ist zu Prozessende im Mittel 300 MPa. Bei den Biegeversuchen der dreifach nachverdichteten Proben kommt es nicht zu großflächigen Delaminationen zwischen den Gewebelagen, wie sie bei hochporösen Matrices zu erwarten sind. Trotzdem versagt der Verbundwerkstoff nicht spröde, da Faserfilamente und Faserbündel unkorreliert versagen. Die ILS ist mit 12 MPa im Vergleich zu Verbundwerkstoffen mit Faserbeschichtung relativ niedrig. Diese inhärente Schwachstelle kann bei porösen Matrices letztlich nur durch eine geeignete dreidimensionale Faserarchitektur beseitigt werden [8].



Abbildung 4.52 Biege-, In-Plane Biegefestigkeit und ILS in Abhängigkeit der Nachinfiltration

Die Auswirkungen der Nachinfiltration entsprechen den Erwartungen [9, 102]. M.A. Effekte Infiltration Mattoni et al. [102] zeigen hierzu die der mit einer Aluminiumhydroxychlorid-Lösung auf die mechanischen Eigenschaften eines Nextel[™]720/ Mullit-Al₂O₃ Verbundwerkstoffs nach zwei bis sieben Zyklen (Tabelle 2.9). Eine Verdichtung der Matrix um 2 bis 4 % nach vier Zyklen führt bereits zum Übergang von einem schadenstoleranten in ein sprödes Bruchverhalten. Neben der Erhöhung der Faser/Matrix-Bindung ist in diesem Fall zusätzlich die Erhöhung des E-Moduls maßgeblich. Die Erhöhung des E-Moduls ist bei einem Werkstoff aus Al₂O₃-Fasern und einer Matrix aus YAG und ZrO2 weniger relevant, da der E-Modul der Fasern den Matrixmodul deutlich überschreitet. Die matrixdominierte ILS steigt in diesem Beispiel durch die zunehmende Verdichtung zunächst an. Nach einem Maximum fällt diese jedoch durch Versprödung des Verbundwerkstoffs wieder ab. Dieser Verdichtungsgrad der Matrix ist bei den selbst synthetisierten Verbundwerkstoffen nach drei Infiltrationszyklen noch nicht erreicht.

131

4.5 Charakterisierung der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC

4.5.1 Zielsetzung

Die Prozessparameter sind festgelegt und die Eigenschaften der hergestellten Nextel™610/YAG-ZrO₂Verbundwerkstoffe können bewertet werden. Bei der Beurteilung ist das gesamte Eigenschaftsprofil entscheidender als herausragende Einzelwerte. Allgemein ist ein Vergleich mit der Literatur schwierig, da unterschiedliche Herstellungsverfahren, Faserarchitekturen, sowie unterschiedliche Materialien eingesetzt werden. Als Vergleichsbasis werden vor allem Verbundwerkstoffe herangezogen, bei welchen als Faserverstärkung ebenso Nextel™610 DF11 Gewebe verwendet und die über kolloidale Herstellungsverfahren synthetisiert werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung mit Werkstoffen auf Basis von YAG-ZrO₂ Matrices ist nicht möglich, weil ein solcher Werkstoff in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wird.

4.5.2 Dichte und Porosität

In der Tabelle 4.10 sind der Faservolumengehalt φ_F , die scheinbare Porosität Π_a und die Dichte ρ_b von einigen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen angeführt. Geschlossene Porosität ist nicht detektierbar. Der Faservolumengehalt φ_F der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC liegt bei 37 Vol.% und ist im Vergleich zu den anderen aufgeführten Werkstoffen relativ niedrig, die Faservolumengehalte von bis zu 48 Vol.% erreichen. Ein hoher Faservolumengehalt ist anzustreben, wenn insbesondere hohe Zugfestigkeiten erforderlich sind. In der Arbeit wird der Faservolumengehalt durch das Pressen des laminierten Composites zwischen zwei Platten mit Abstandshaltern eingestellt. Strategien für einen höheren Faservolumengehalt sind angepasste Presstechniken, deren Resultat eine hohe Verdichtung ist, um die Gewebelagen umzuordnen und dadurch ein Rückfedern zu verhindern. Dies ist mit dem niedrigviskosen Schlicker schwer umsetzbar, da die niedrigviskosen Schlicker einem Rückfedern nicht entgegenstehen. Ein Ansatz ist beispielsweise das Vortrocknen der infiltrierten Gewebe, um durch den Wasserentzug die Viskosität und Klebrigkeit der bereits infiltrierten Faserarchitektur anzuheben. Ebenso sind Schlicker vorteilhaft, die extrem scherverdünnend sind und sich nach der Verarbeitung stark verfestigen [23]. Eine weitere Alternative ist das Abstreichen von überschüssigem Schlicker auf den Geweben mit einem Filmaufziehgerät vor dem Laminieren. Wie bei einer Prepregtechnologie muss der Schlicker anschließend beim Pressen nicht entfernt, sondern lediglich umgeordnet werden.

Die scheinbare Porosität Π_a der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Composites ist mit 31 % relativ hoch und die Dichte ρ_b erreicht Werte von ca. 2,9 g/cm³. Im Gegensatz zu mullitischen Matrices ist die Dichte der vorgestellten OFC trotz der höheren Porosität höher, da die Matrix-bildenden Oxide YAG und ZrO₂ eine Dichte von 4,6 g/cm³ bzw. 5,8 g/cm³ aufweisen und die Dichte von Mullit lediglich 3,2 g/cm³ beträgt [40, 41, 61]. Die Dichte des Werkstoffs mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrix von A. Rüdinger und W. Pritzkow [21] ist in etwa mit dem System aus YAG-ZrO₂ vergleichbar, die Matrix hat aber dementsprechend eine geringere Porosität. Eine niedrige Dichte ist in Leichtbauanwendungen, wie beispielsweise bei der Fluggasturbine oder in Suchkopfabdeckungen von Flugkörpern gewünscht [9, 11, 17]. Zu den Vorteilen der hohen Porosität gehören die Wärmedämmung, ein Nachteil kann die unerwünschte Wasseraufnahme sein.

Composite	Faser- volumen- gehalt φ_F [%]	Porosität Π _a [%]	Dichte ^ρ _b [g/cm³]
Nextel™610/ YAG-ZrO₂	37,0	30,9	2,9
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂ A. Rüdinger, W. Pritzkow [21]	-	29	2,88
Nextel™610/ Mullit-Al₂O₃ M.G. Holmquist, F.F. Lange, 2003 [23]	39,8	22,8	-
Nextel™610/ Mullit R.A.Simon, 2005 [24, 16]	48±1	23±1	2,7
Nextel™610/ Mullit (UCSB-610/M, 2005) [9]	40	24	-

 Tabelle 4.10
 Vergleich von Faservolumengehalt, Porosität und Dichte

4.5.3 Bewertung der Mikrostruktur

Die besondere rissfreie Mikrostruktur der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Verbundwerkstoffe resultiert aus dem entwickelten Freeze-Casting Verfahren. Beim Gefrieren wachsen Eiskristalle, die zu einer In-Situ Verdichtung führen und in der nanoporösen Matrix makroskopische Poren hinterlassen. Durch die rohstoff- und verfahrensseitigen Maßnahmen kann beim Sintern die Porosität der Matrix erhalten und diese ohne die Ausbildung von Rissen verfestigt werden.

Im Vergleich mit anderen kolloidalen Prozessen kommt es beim Freeze-Casting nicht zu der charakteristischen starken Rissbildung durch die Trocknung und Sinterschwindung senkrecht zu den Gewebelagen (Abbildung 4.53). R.A. Simon wendet das NPC-Verfahren an [24, 16]. Die Verbundwerkstoffe der University of California in Santa Babara werden über ein Druckschlickergussverfahren hergestellt [12]. M.G. Holmquist und F.F. Lange präsentieren eine vibrationsunterstützte, schlickerbasierte Prepreg-Methode [23]. Die Risse senkrecht zum Gewebe bzw. zur xy-Ebene können toleriert werden, da diese sich kaum auf die mechanischen Eigenschaften auswirken und innere Spannungen abbauen. Teilweise findet man bei den Vergleichswerkstoffen die charakteristischen Risse auch innerhalb der Faserbündel.



Nextel[™]610/ Mullit-Al₂O₃ (Holmquist, Lange) Nextel™610/ Mullit (Simon)

Abbildung 4.53 Gefüge von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen [23, 24] im Vergleich zu den Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Composites

4.5.4 Wärmeausdehnung

Die Wärmeausdehnungen im Intervall zwischen Raumtemperatur und 1200 °C werden am Schubstangendilatometer (Probengröße 15x8x2 mm³) in Abhängigkeit der Gewebeorientierung der Nextel™610 DF11 bestimmt. Zusätzlich wird zur Bewertung ein selbst synthetisierter Werkstoff mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrix herangezogen. Der Werkstoff besteht aus einer Al₂O₃-Matrix, die dreifach mit Zirkoniumbutoxid infiltriert wurde.

Die Faserorientierung in der xy-Ebene hat, wie aus dem vergleichbaren Kurvenverlauf in Abbildung 4.54 zu folgern, keinen messbaren Einfluss auf die Wärmeausdehnung. Die verstärkte Ondulation der Kettfäden, oder auch die 45°-Ausrichtung, macht sich nicht bemerkbar. Die Dilatometerkurven in Abbildung 4.55 zeigen Nextel™610/ YAG-ZrO₂ und Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂ Proben der 90° Orientierung. Der monokline Phasenanteil überwiegt bei den Al₂O₃-ZrO₂ Matrices, da die Matrixmaterialien ZrO₂ nicht in der kubischen Modifikation stabilisieren. Die Unstetigkeit im Kurvenverlauf durch eine mögliche Phasenumwandlung ist aber ebenso nicht signifikant. Aus diesem Grund wird, wie in 4.4.5, Analyse der Phasenzusammensetzung, erläutert, auf die Zugabe stabilisierender Oxide verzichtet.



Abbildung 4.54 Auswirkung der Gewebeorientierung auf die thermische Ausdehnung





Der Verlauf der Wärmeausdehnung α ist weitestgehend linear, wenn man die Intervalle zwischen 125 bis 500 °C und 125 bis 900 °C zugrunde legt. Im Intervall von 125 bis 1200 °C, in dem eine Phasenumwandlung von ZrO₂ vermutet wird, kann bei YAG-ZrO₂ Matrices eine Wärmeausdehnung von 8,8·10⁻⁶ 1/K und 8,6·10⁻⁶ 1/K bei Al₂O₃-ZrO₂ Matrices ermittelt werden. Dies liegt über der Wärmeausdehnung der reinen Nextel[™]610-Faser mit 8,0·10⁻⁶ 1/K [9] und zeigt die Auswirkungen der höheren Ausdehnungskoeffizienten der Matrixmaterialien YAG (≈8,9·10⁻⁶ 1/K) und ZrO₂

135

(\approx 10·10⁻⁶ 1/K) [41, 45]. Ein anderer Werkstoff mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrix unterstreicht die Ergebnisse [21], während bei einer Al₂O₃-SiO₂ Matrix die geringe Wärmeausdehnung von SiO₂ zu einer Wärmeausdehnung im Bereich von reinem Al₂O₃ führt.

Probe	α 125 bis 500°C [10 ⁻⁶ 1/K]	α 125 bis 900°C [10 ⁻⁶ 1/K]	α ≈RT bis 1200°C [10 ⁻⁶ 1/K]
Nextel™610/ YAG-ZrO₂	8,7	8,9	8,8
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂	8,2	8,6	8,6
Nextel™610/ Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ A. Rüdinger, W. Pritzkow [21]	-	-	8,5
Nextel™610/ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ COI-ATK [21,]	8,0 (Bereich nicht spezifiziert)		
Nextel™610/ Mullit (ISFK Leoben) [16, 64]	8,2 (Bereich nicht spezifiziert)		

 Tabelle 4.11
 Wärmeausdehnung in verschiedenen Temperaturbereichen

Geht man von einem spannungsfreien Sinterkörper aus, ist die Matrix bei Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC nach dem Abkühlen von Sinter- auf Raumtemperatur auf Zug belastet. Trotzdem bilden sich, wie bei den Untersuchungen zur Mikrostruktur in 4.4.10, keine Risse senkrecht zur xy-Ebene aus. Folglich ist mit inneren Spannungen zu rechnen.

4.5.5 Mechanische Charakterisierung

Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften ist schwierig, da zum einen die Datenbasis sehr gering ist und zum anderen an unterschiedlichen Materialien verschiedene Tests mit uneinheitlichen Versuchsaufbauten und Probengeometrien zum Einsatz kommen.

Die Biegefestigkeit der Nextel[™]610/YAG-ZrO₂OFC in unterschiedlichen Orientierungen in Tabelle 4.12 und die dazugehörigen Biegelinien in Abbildung 4.56 legen das faserdominante Verhalten der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe offen. Die Biegefestigkeit in x- und y-Orientierung ist mit ca. 300 MPa etwa auf dem gleichen Niveau. Dies zeigt, dass die Matrix durch die drei Precursor-Infiltrationen gut verdichtet wird und die ungleichmäßige Faserarchitektur nivelliert. Bei weniger als drei Precursor-Infiltrationen ist damit zu rechnen, dass die Biegefestigkeit in 0°-Orientierung aufgrund der geringer verdichteten Matrix nicht den Wert wie in 90°-Orientierung erreicht.

Der E-Modul *E* aus dem Biegeversuch mit 85 GPa ist bei der Orientierung in 90°, also mit 87,5 % außenliegenden Schussfäden in Belastungsrichtung, etwas höher als in 0° Orientierung mit 84 GPa, da die Randfasern den E-Modul beeinflussen. Die gemittelte Bruchdehnung $\varepsilon_{f,m}$ liegt im Bereich von 0,37 %. Bei einer off-axis Belastung in ±45° beträgt die Biegefestigkeit lediglich 119 MPa mit einem Modul von 49 GPa. Der E-Modul

kann in diesem Fall nur mit der Sekantenmethode zwischen 10 und 30 MPa abgeschätzt werden. Die Biegelinie zeigt einen nicht-linearen Spannungsanstieg und einen gleichmäßigen Spannungsabfall nach Überschreitung der Bruchdehnung.



Abbildung 4.56 3-Punkt Biegelinien der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC in Abhängigkeit der Faserorientierung

Tabelle 4.12	3-Punkt Biegefestigkeit in	Abhängigkeit der	Faserorientierung
--------------	----------------------------	------------------	-------------------

Orientierung	Biegefestigkeit $\sigma_{\!f,m}$ [MPa]	Bruchdehnung $\mathcal{E}_{f,m}$ [%]	E-Modul <i>E</i> [GPa]
90° (Schussorientierung)	304 ±23	0,37 ±0,05	85 ±7
0° (Kettorientierung)	302 ±18	0,37 ±0,04	84 ±8
45°	119 ±2	0,42 ±0,03	49 ±3

Die minimale Biegefestigkeit in 90° Orientierung beträgt 265 MPa und die maximale Biegefestigkeit 342 MPa bei 30 getesteten Proben. Die Streuung der Festigkeitswerte von monolithischen Keramiken wird üblicherweise durch die Weibull-Verteilung beschrieben. Man geht nach der Weakest-Link-Theorie davon aus, dass die Festigkeit des Gesamtvolumens durch die minimale Festigkeit der Teilvolumina gegeben ist. Risse und Poren wirken als bruchauslösende Defekte und führen zum Versagen des gesamten Bauteils. Volumenabhängige Festigkeitswerte sind die Konsequenz. Im Gefüge von keramischen Verbundwerkstoffen findet man eine Vielzahl an Inhomogenitäten, Rissen oder Poren. Da sich Spannungsüberhöhungen, wie es bei gekerbten Proben der Fall ist, bei oxidkeramischen Verbundwerkstoffen kaum auf die Festigkeit auswirken (Abbildung 2.4), kann anstelle einer Weibullauswertung oft eine Normalverteilung zur Beschreibung der Verteilung herangezogen werden. In Abbildung 4.57 wird die Streuung der 90° orientierten Proben durch ein Häufigkeitshistogramm, eine Weibull- und eine Normalverteilung dargestellt. Die Normalverteilung scheint sich der Häufigkeitsverteilung am besten anzunähern. Die Parameter der Verteilungen sind in Tabelle 4.13 angegeben.



Abbildung 4.57 Streuung der Biegefestigkeit von Nextel™610/ YAG-ZrO2 OFC

Tabelle 4.13 Verteilungsfunktionen und deren Parameter [126]

Weibu	Illverteilung	$F(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$	σ_0 = 314 MPa	<i>m</i> = 16,0	
σ_0	Normierungsspannung (Zuverlässigkeit $1/e$ bzw. 37 %)				
т	Weibull-Modul				
Verteilungsfunktion der Normalverteilung $F(\sigma) = \frac{1}{\sigma^* 2\pi} \int_{-\infty}^{\sigma} e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^{*2}}} dt$		μ = 304 MPa	σ* = 23 MPa		
μ	Erwartungswert (Mittelwert)				
σ^*	Standardabweichung				

Führt man 4-Punkt Biegeversuche mit einem Auflagerabstand von 60/20 durch, müsste man nach Weibull durch die Volumenabhängigkeit eine geringere Festigkeit messen. Dies ist nicht der Fall, jedoch streuen die untersuchten fünf Proben stark. Die gemessene 4-Punkt Biegefestigkeit beträgt 294 ±34 MPa.

Der Faservolumengehalt φ_F der hergestellten Composites beträgt 37 Vol.%. Beim Biegeversuch werden die Randfasern am stärksten auf Zug belastet. Geht man bei den Nextel[™]610-Fasern von einer Bündelfestigkeit von 1600 MPa [9] und einem Anteil von lasttragenden Fasern in 0° bzw. in 90°-Orientierung von 50 % aus, kann die Festigkeit auf 296 MPa abgeschätzt werden. Bei der Abschätzung muss jedoch beachtet werden, dass es sich um einen Biegeversuch handelt. Durch die Überlagerung von Zug- und Druckspannungen können die gemessen Biegefestigkeiten daher um 20 bis 30 % höher sein, als Messwerte aus einem uniaxialen Zugversuch [9].

In Tabelle 4.14 ist eine Zusammenstellung von verschiedenen oxidkeramischen Verbundwerkstoffen aufgeführt. Da das Verhalten der porösen OFC stark faserdominiert und die Matrix kaum tragend ist, erreichen alle Werkstoffe Biegefestigkeiten um 300 MPa, die wiederum stark vom Faservolumengehalt des Werkstoffs beeinflusst werden.

Werkstoff	Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ [MPa]	ILS <i>ILSS_b</i> [MPa]
Nextel™610/ YAG-ZrO₂	304 ±23	11,7 ±1,0
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂	352	-
Nextel™610/ Mullit-Al₂O₃ (USCB-610/M) [9]	255	-
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂ (Pritzkow Keramikblech FW12) [21]	350	22
Nextel™610/ Al₂O₃-SiO₂ (COI) [9]	352	15,2
Nextel™610/ Mullit (ISFK Leoben) [16]	-	12,5-14

Der mittels Freeze-Casting synthetisierte Werkstoff mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrix hat im Vergleich zum System YAG-ZrO₂ eine höhere Festigkeit $\sigma_{f,m}$ von 352 MPa, obwohl der Faservolumengehalt nicht signifikant abweicht. Folglich trägt die steifere Al₂O₃-ZrO₂ Matrix zur erhöhten Biegefestigkeit bei. Ähnliche Werte werden von einem OFC mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrices beschrieben [21]. Cinibulk et al. [39] berichten von Matrices basierend auf Al₂O₃ und YAG. Die Zugfestigkeit dieser Composites nimmt mit zunehmendem Anteil an YAG in der Matrix ab und untermauert die eigene Beobachtung (Abbildung 2.18). Der Werkstoff mit Al₂O₃-SiO₂ Matrix hat einen Faservolumengehalt φ_F von 51 %. Somit sind, trotz der Matrix mit geringem E-Modul, Biegefestigkeiten $\sigma_{f,m}$ von 350 MPa möglich [9]. Ein Werkstoff mit mullitischer Matrix und einem Faservolumengehalt φ_F von 40 % kommt hingegen nur auf eine Biegefestigkeit von 255 MPa [9]. Die werkstoffbedingte niedrigere ILS von maximal 22 MPa aller Werkstoffe aus Tabelle 4.14 kann nur durch eine andere Faserarchitektur umgangen werden. So ist die ILS bei geringer Gewebeanzahl trotz gleichem Auflager-Dickenverhältnisses höher. Ebenso wirkt sich ein niedriger Faservolumengehalt negativ auf die matrixdominierte ILS aus. Ein Lösungsansatz zur Erhöhung der ILS sind gewebte oder geflochtene Faserstrukturen mit dreidimensionaler Faserarchitektur [8] sowie Faserpreformen aus Kurzfasern.

Um die thermische Beständigkeit zu bewerten, werden Biegeversuche nach einer 100-stündigen Auslagerung bei 1000 °C und 1200 °C durchgeführt. Zum Vergleich ist in Tabelle 4.15 ein Werkstoff mit einer YAG-ZrO₂ Matrix, der nicht mit Precursor infiltriert ist, und wiederum ein Werkstoff mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrix aus eigener Synthese aufgeführt. Die thermische Beständigkeit der Werkstoffe wird wesentlich von der thermischen Beständigkeit der Fasern, sowie von der thermischen Beständigkeit der Matrix bzw. einer Überlagerung von beiden Effekten bestimmt.

Werkstoff	Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ vor Auslagerung [MPa]	Biegefestigkeit σ _{f,m} 1000°C, 100 h [MPa]	Biegefestigkeit σ _{f,m} 1200°C, 100 h [MPa]
Nextel™610/ YAG-ZrO₂	304 ±23	313 ±10	284 ±48
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂	352	357	272
Nextel™610/ Mullit-Al₂O₃ (M.G. Holmquist, F.F. Lange) [23]	258	-	264

Tabelle 4.15 Vergleich der Biegefestigkeit nach einer Auslagerung

Tabelle 4.15 bzw. Abbildung 4.58 kann entnommen werden, dass die Festigkeit bei beiden hergestellten Werkstoffen nach einer Auslagerung von 100 h bei 1000 °C nicht abfällt. Die Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC haben immer noch eine Biegefestigkeit von 313 MPa. Erst bei einer Auslagerung bei 1200 °C reduziert sich die Biegefestigkeit der YAG-ZrO₂ Composites deutlich von anfänglich 304 MPa auf 284 MPa. Der Abfall ist durch ein Sintern oder eine Degradation von Faser und Matrix begründet. Wie bereits in Abbildung 2.12 zu sehen, degradieren die Nextel™610-Fasern schon bei 1000 °C. Da unabhängig von der Matrix, nach der Auslagerung bei 1200 °C, die gleiche Biegefestigkeit gemessen wird, lässt sich der Festigkeitsverlust vor allem auf die Fasern zurückführen. Die verminderte Faserdegradation in YAG-haltigen System deutet sich bei den Versuchen in der höheren Festigkeit nach der Auslagerung an [39]. Eine Versprödung durch eine höhere Sinteraktivität des Systems YAG-ZrO₂ im Gegensatz zu Al₂O₃-ZrO₂, wie nach Tabelle 4.1 zu erwarten ist, tritt noch nicht ein.

Bei einem Nextel™610/ Mullit-Al₂O₃ Werkstoff aus Tabelle 4.15 beobachtet man zwar keinen Festigkeitsabfall, jedoch sind die Werte schon zu Beginn der Auslagerung auf

einem niedrigeren Niveau [23]. In Abbildung 4.58 ist zusätzlich ein selbst synthetisiertes YAG-ZrO₂ Composite, bei dem auf eine Precursor-Infiltration verzichtet wird, zu sehen. Es zeigt sich, dass die Festigkeit schon nach der Auslagerung bei 1000 °C abfällt. Da noch nicht mit einer derart starken Faserschädigung zu rechnen ist, wird die Reduzierung der Festigkeit auf die geringe Dichte der Matrix, die eine Sinterschwindung der Matrix begünstigt, zurückgeführt.



Abbildung 4.58 Auswirkungen einer Auslagerung auf die Biegefestigkeit



Abbildung 4.59 Auswirkungen der Auslagerung auf die Biegelinien

141

Die beiden ausgewählten Biegelinien von Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC nach einer Auslagerung bei 1200 °C in Abbildung 4.59 weisen auf zwei Effekte hin. Zum einen kommt es zu einer Festigkeitsreduktion durch die Faserdegradation. Zum anderen deutet sich bei einem Ausreißer der Abfall des E-Moduls an. Normalerweise ist nach einer Auslagerung der E-Modul der Proben durch das Sintern erhöht. Da dies nicht der Fall ist, ist mit der Bildung von Rissen in der Matrix oder Delaminationen zu rechnen, die innere Spannungen abbauen.

Mit Hilfe von Abbildung 4.60 und Abbildung 4.61 kann das Bruchverhalten optisch bewertet werden. Vor der Auslagerung können Filamentbrüche an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Faserbündel und unkorrelierte Faserbündelbrüche beobachtet werden. Nach der Auslagerung bei 1000 °C ist der Pull-Out von einzelnen Faserfilamenten reduziert. Ab 1200 °C setzt eine zunehmende Versprödung ein. Dies macht sich durch den verringerten geschädigten Bereich des Biegestäbchens bemerkbar.



Abbildung 4.60 Bruchverhalten in Abhängigkeit der Auslagerung



Delaminationen

Abbildung 4.61 Auswirkungen der Auslagerung auf das Bruchverhalten

4.5.6 Korrosionsbeständigkeit

Der Hauptgrund für die Verwendung von YAG als Matrixmaterial ist in der Temperaturund Korrosionsbeständigkeit begründet. Die Korrosion der Proben wird bei 1250 °C und 1400 °C mit maximaler Wasserdampfsättigung analysiert. Die Korrosion wird ermittelt, indem der Masseverlust der Proben in Abhängigkeit der Versuchsdauer bestimmt wird. Die maximale Versuchsdauer t_{250} beträgt 250 h. Die Proben haben eine Abmessung von 15x10x3 mm³ und sind mit sieben Lagen Nextel[™]610 DF19 Gewebe verstärkt.

Werkstoff	Korrosionsrate K _{150, 250} [mg/(cm²*h)]	Korrosions- geschwindigkeit <i>K</i> * _{150, 250} [µm/h]	Korrosionsrate K _{100, 200} [mg/(cm²*h)]	Korrosions- geschwindigkeit <i>K</i> * _{100, 200} [µm/h]
	1250 °C	1250 °C	1400 °C	1400 °C
Nextel™610/ YAG-ZrO ₂	0,00059	0,0020	0,0035	0,012
Nextel™610/ Al₂O₃-ZrO₂	0,00065	0,0024	0,0040	0,015

Tabelle 4.16	Korrosionsrate und	Korrosionsgesch	windigkeit verso	chiedener OFC
--------------	--------------------	-----------------	------------------	---------------



Abbildung 4.62 Spezifischer Massenverlust von Nextel™610 OFC im Heißgas bei einer Auslagerungstemperatur von 1250 °C und 1400 °C

Die Versuche zeigen, dass die Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Proben in Wasserdampfatmosphäre auch bei 1250 °C und 1400 °C stabil sind und die porösen Composites eine bessere Korrosionsbeständigkeit als reine dichte Al₂O₃-Keramiken aufweisen [54]. Die Korrosionsrate *K* und die Korrosionsgeschwindigkeit K^* bei 1250 °C im Zeitintervall zwischen 150 und 250 h beträgt bei den Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ OFC,
wie aus der Tabelle 4.16 entnommen werden kann, lediglich $5,9\cdot10^{-4}$ mg/(cm²*h) bzw. $2,0\cdot10^{-3}$ µm/h. Bei einen Anwendungsdauer von 10.000 h bei 1250 °C kommt es zu einem Materialabtrag von nur 20 µm. Bei 1400 °C liegen die Korrosionsrate *K* und die Korrosionsgeschwindigkeit *K** im Zeitintervall zwischen 150 und 200 h im Bereich von $3,5\cdot10^{-3}$ mg/(cm²*h) bzw. $1,2\cdot10^{-2}$ µm/h.

In Abbildung 4.62 fällt die hohe Korrosion zu Beginn des Korrosionstests auf. Dies lässt sich auf Kanteneffekte zu Beginn der Messung zurückführen. Die Korrosion von dichtem Al₂O₃ und YAG wird durch eine Oberflächenreaktion bestimmt. Dabei ist die Korrosionsrate von Al₂O₃ im Vergleich zu YAG etwa um eine Zehnerpotenz höher. Bei dichtem, tetragonal stabilisiertem ZrO₂ beobachtet man bis 1400 °C überhaupt keine Heißgaskorrosion [54].

Der Nextel[™]610/ YAG-ZrO₂ Werkstoff setzt sich aus dichten Al₂O₃-Fasern und einer porösen Matrix aus YAG und ZrO₂ zusammen. Zur Ermittlung der korrosionsbestimmenden Komponente, dichte Al₂O₃-Faser oder poröse YAG-ZrO₂ Matrix, wird als Vergleichsbasis ein Nextel[™]610/ Al₂O₃-ZrO₂ Werkstoff, der nach der gleichen Herstellungsmethode synthetisiert wurde, getestet. Auch dieser Werkstoff ist bei den genannten Bedingungen relativ stabil. Grund hierfür ist, dass durch die Infiltration mit Precursoren, die sich zu ZrO₂ zersetzen, zur Nachverdichtung eine innere Korrosionsschutzschicht aufgebracht wird, welche die darunterliegende Matrix schützt. Dennoch wird der positive Effekt der YAG-ZrO₂ Matrix auf die Korrosionsbeständigkeit des Verbundwerkstoffs bestätigt.



4.5.7 Herstellung von bauteilähnlichen Proben

Abbildung 4.63 Pressen von komplexen Geometrien im Vakuumsack

Das Herstellungsverfahren wird anhand der Herstellung eines Bauteils mit komplexer Geometrie bewertet. Die infiltrierten Fasergewebe werden üblicherweise nach der Infiltration auf eine Form laminiert und mittels einer zweiten Formenhälfte auf Maß verpresst. Nach dem Einfrieren mitsamt der Form wird das Composite entformt und die selbsttragende Struktur wird gesintert. Trotz der Rückstellkräfte der Gewebe können somit enge Biegeradien realisiert werden. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Prepregs im Gegensatz zur Verarbeitung von Harzen in der Kunststofftechnik nicht klebrig sind und die Gelatine als Binder erst nach dem Erkalten und Trocknen abbindet.

Eine Alternative zum Pressen auf Abstand ist das Pressen im Vakuumsack (Abbildung 4.63). Hierzu wird nur eine Formenhälfte, sowie ein Vakuumsack mit Entlüftungvlies und Ventil benötigt. Die Gewebe werden entweder zunächst flach oder direkt auf eine mit Trennfolie belegte Form laminiert. Durch einen Unterdruck von 500 mbar wird das Composite geformt. Überschüssiger Schlicker kann seitlich entweichen. Anschließend muss das Composite ohne Druckabfall eingefroren werden. Da das Ventil bei Temperaturen von -70 °C nicht mehr vakuumdicht ist, wird der Vakuumsack mittels einer zusätzlichen Schweißnaht zwischen Ventil und Composite abgedichtet. In Abbildung 4.64 ist ein vakuumgeformtes Wellenprofil (100 auf 150 mm²) zu sehen. Hervorzuheben sind die gleichmäßige Wandstärke, sowie die Oberflächenqualität. Das Einfrieren und das anschließende Entformen ermöglichen die verbesserte (glattere) Oberfläche [23].



Abbildung 4.64 OFC mit wellenförmigen Profil

4.5.8 Diskussion und Fazit

Der Freeze-Casting Prozess führt zu einer rissfreien nanoporösen Matrix mit makroskopischen Poren (< 10 µm). Die Dichte der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ Verbundwerkstoffe beträgt 2,9 g/cm³ bei einer scheinbaren Porosität von 30,9 Vol.%. Die Wärmeausdehnung ist aufgrund der Matrix mit 8,8·10⁻⁶ 1/K etwas höher als die Wärmedehnung der reinen Al₂O₃-Faser. Die Biegefestigkeit der Nextel™610/ YAG-ZrO₂ OFC ist im Bereich von 300 MPa auf einem hohen Niveau. Da die Matrix eine relativ geringe Steifigkeit aufweist, erreichen Werkstoffe mit Al₂O₃-ZrO₂ Matrices, synthetisiert über den gleichen Verfahrensweg, teils noch höhere Werte. Die Temperaturbeständigkeit des Composites wird maßgeblich von der Temperaturbeständigkeit der Nextel™610-Faser bestimmt. Dies führt nach einer 100-stündigen Auslagerung bei 1200 °C zu einem Festigkeitsabfall von 10 %. Der Vorteil des Werkstoffs ist die erhöhte Korrosionsbeständigkeit, die durch die Matrixkomponenten YAG und ZrO₂ begründet ist. Aus diesem Grund wurde zugunsten der besseren Korrosionsbeständigkeit auf den Einsatz der temperaturbeständigeren mullitischen Fasern verzichtet, da zum einen Mullit nicht korrosionsbeständig ist und zum anderen in YAG-ZrO₂ Matrices nicht thermodynamisch stabil ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Freeze-Casting Verfahren für die Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen entwickelt. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Überführung eines flüssigen, niedrigviskosen Schlickers in eine feste Matrix, welche beim Sintern nicht schwindet. Dies ist notwendig, da die eingesetzten oxidischen Fasern einer Sinterschwindung entgegenstehen und somit die Porosität erhalten werden muss. Die Matrix, bestehend aus YAG und ZrO₂, ist elementarer Bestandteil des Verbundwerkstoffs, da diese die Al₂O₃-Faserfilamente mechanisch entkoppelt, sowie die Kräfte zwischen diesen überträgt und letztendlich das schadenstolerante Bruchverhalten ermöglicht. Das Ergebnis ist ein hochfester Werkstoff, welcher dauerhaft in korrosiven Atmosphären bei Temperaturen von über 1000 °C eingesetzt werden kann.

Während des Einfrierens des Wasser-basierten Schlickers werden die keramischen Partikel entlang der Kristallisationsfront angeordnet. Die Eiskristalle hinterlassen im Gefüge nach der Sublimation des Wassers Poren. Der Effekt wird genutzt, um eine In-Situ Verdichtung der Matrix durch das Wachstum von Eiskristallen beim Einfrieren des Composites zu erzeugen. Die gefrierstrukturierte Matrix mit partiell erhöhter Gründichte kann ohne eine Schwindung durch Sintern verfestigt werden. Das entstandene Gefüge besteht aus einer nanoporösen Matrix, die große Poren mit einem Durchmesser von unter 10 µm einschließt. Dies wird möglich, da durch systematische Versuchsreihen die keramischen Rohstoffe, die organischen Additive sowie die Prozessparameter abgestimmt sind. Der Schlicker hat einen Feststoffgehalt von ca. 40 Vol.% bei einer maximalen Partikelgröße von 4 µm. Die Einstellung der maximalen Partikelgröße erfolgt durch einen Mahlprozess mittels einer Kugelmühle. Bei der Aufbereitung werden zusätzlich Dispergatoren, Glycerin als Gefriertrocknungshilfsmittel und Gelatine zur Porenmodifikation verwendet. Die niedrige Viskosität η von 5 Pa \cdot s bei Scherraten $\dot{\gamma}$ von 1 1/s ermöglicht die vollständige Infiltration von Geweben durch Tauchen.

Nicht nur für das Verfahren, sondern auch bei der Auswahl der Rohstoffe wurde ein neues Werkstoffkonzept entwickelt. Dabei wird ein sinterträges Netzwerk aus YAG-Partikeln mit einem D50-Wert von 1 µm durch sinteraktive ZrO₂-Nanopartikel stabilisiert und mittels Infiltrationszyklen mit Precursoren, die sich zu ZrO₂ zersetzen, weiter verdichtet. Die vollständige Infiltration mit Precursoren gelingt, da die gefrierstrukturierte Matrix und die Pulverzusammensetzung darauf abgestimmt sind. Abhängig von der Anzahl der Infiltrationszyklen ist die Einstellung des schadenstoleranten Bruchverhaltens möglich. Beim vorgestellten System ist eine dreifache Infiltration mit Zirkoniumbutoxidlösung zielführend. Die ZrO₂-Rohstoffe zeichnen sich durch eine hohe Sinteraktivität aus. Hierdurch ist eine Sintertemperatur von 1225 °C ausreichend und eine signifikante Faserdegradation während des Sinterns bleibt aus.

Die Verbundwerkstoffe mit Nextel™610-Gewebeverstärkung (Al₂O₃-Fasern) und YAG-ZrO₂ Matrix haben eine Dichte ρ_b von 2,9 g/cm³ bei einer scheinbaren Porosität Π_a von 31 Vol.%. Der Einsatz als Leichtbauwerkstoff ist somit naheliegend. Der Faservolumengehalt φ_F erreicht 37 Vol.%. Die neuartige Matrix basierend auf YAG und ZrO₂ führt zu einem korrosionsbeständigen Werkstoff, der den bekannten Werkstoffen beim Einsatz in Heißgasatmosphäre überlegen ist. Im Hochtemperatur-Burner-Rig mit maximaler Wasserdampfsättigung bei 1 bar und 1250 °C beträgt die Korrosionsgeschwindigkeit 0,002 µm/h, was einem Materialabtrag von 20 µm in 10.000 h entspricht. Wie gewünscht, versagt der Werkstoff schadenstolerant und es laufen energiedissipierende Mechanismen ab. Die Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$ beträgt ca. 300 MPa bei einer Bruchdehnung $\varepsilon_{f,m}$ von 0,37 %. Auch nach einer Auslagerung an Luft von 100 h bei 1000 °C wird kein Festigkeitsabfall beobachtet. Auf Grund der Faserdegradation fällt die Biegefestigkeit erst nach 100 h Auslagerung bei 1200 °C auf ca. 280 MPa ab. Die Herstellung von Bauteilen komplexer Geometrie mit Formenhälften oder mittels Vakuumsack ist möglich. Hervorzuheben ist die exzellente Oberflächenqualität, die durch das Entformen im eingefrorenen Zustand generiert wird.

Die inhärenten Schwachstellen der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe bleiben erhalten und legen weiterführende Arbeiten nahe. So sind die off-axis Eigenschaften ($\sigma_{f,m \pm 45}$: 120 MPa), sowie die ILS (*ILSS*_b: 12 MPa) des faserdominierten Werkstoffs erwartungsgemäß relativ niedrig. Hier sind neue textile Fertigungsprozesse, die eine Verarbeitung der spröden oxidkeramischen Fasern zu dreidimensionalen Strukturen möglich machen, notwendig. Die Hochtemperaturbeständigkeit des Composites wird maßgeblich von der Faser bestimmt und weist auf den Bedarf an neuen Fasern hin.

Insgesamt ist der Freeze-Casting Prozess ein interessanter Ansatz zur Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen. Die Matrix mit den Komponenten YAG und ZrO₂ zeichnet sich durch die Korrosionsbeständigkeit aus. Weitere am Lehrstuhl geplante Forschungsaktivitäten greifen Problemstellungen auf, um die interlaminaren und off-axis Eigenschaften der Verbundwerkstoffe zu verbessern. Geflochtene dreidimensionale Faserarchitekturen oder Faserpreformen auf Basis von Kurzfasern sind hierbei aussichtsreiche Ansätze. Um der Forderung nach kostengünstigeren und schnelleren Prozesstechnologien gerecht zu werden, verspricht eine Prepregtechnologie mit lagerfähigen Glycerin-haltigen Wasser-basierten Prepregs Vorteile. Die im Rahmen dieser Dissertation erforschten neuen Ansätze haben zu zwei Patentanmeldungen geführt, die eine Basis für weitere Arbeiten darstellen.

Oxide fiber composites are manufactured by a novel freeze-casting technique. With the help of a new colloidal processing technology a porous matrix can be synthesized, which does not shrink during sintering. Especially during the consolidation of the water-based slurry, the microstructure can be designed. This is necessary, because the oxide fibers withstand sintering shrinkage. The weak matrix decouples the fiber filaments mechanically and cracks in the matrix are observed before fiber fracture. The new laminated composites are made out of Al_2O_3 -fiber fabrics with a YAG-ZrO₂ matrix and exhibit the desired damage-tolerant fracture behavior. Furthermore, the composites are suitable for applications in corrosive hot-gas atmospheres at elevated temperatures of more than 1000 °C.

During freezing of the water-based slurry ice crystals grow and in the meantime ceramic particles are rejected by the solidification front. After the sublimation of water at reduced pressure, the ice-crystals leave pores in the microstructure. This effect can be used for an in-situ densification of the matrix, which leads to a matrix that can be sintered without shrinkage. The result of the developed freeze-casting process is a nanoporous matrix with embedded macropores with a size lower than 10 µm. The concept is possible because systematic experimental series have revealed the effects of ceramic powders. organic additives as well as processing parameters on the microstructure. At the beginning, a low-viscous, water-based slurry with a particle loading of 40 vol% is prepared for infiltration of the fiber fabrics. The components of the slurry are ceramic powders, water and a dispersant. A ball milling process reduces the maximum particle size to 4 µm. Furthermore, glycerol as cryoprotectant and gelatine as pore-size modifier are added to design the matrix when consolidation during the freezing takes place. Infiltration of the fabrics is done by dipping the fabrics in the low-viscous slurry (5 Pa s at a shear-rate $\dot{\gamma}$ of 1 1/s). Subsequently, the lamination is carried out and the fiber-volume content is adjusted by pressing the laminate to size.

The matrix composition of YAG and ZrO_2 represents a new approach. YAG- and ZrO_2 particles differ in sintering activity. Large YAG-particles (D50: 1 µm) form a non-sintering network, which is stabilized by ZrO_2 sintering-necks. Infiltration steps with precursors, which decompose to ZrO_2 , are used to densify the powder-based matrix further and to influence the fracture behaviour. Up to three infiltration cycles are performed with a zirconium-butoxid solution. The adapted powder composition of the colloidal processing makes the precursor infiltration possible. The sintering temperature after each processing step is limited to 1225 °C and requires the use of sinteractive ZrO_2 -components. At higher sintering temperatures the degradation of the oxide fibers would cause a decrease in the mechanical characteristics of the composite.

The result of the novel processing are oxide fiber composites with Al₂O₃-fiber fabrics (Nextel™610) as reinforcement and freeze-structured YAG-ZrO₂ matrices which have a bulk density ρ_b of 2.9 g/cm³ and an apparent porosity Π_a of 31 vol%. This suggests the use of the composites for lightweight applications. The fiber volume content φ_F is adjusted to 37 %. Because of the good corrosion resistance, the bending strength $\sigma_{f,m}$ of 300 MPa and the strain to failure $\varepsilon_{f,m}$ of 0.37 %, the composites are predestined for the long term use in hot-gas atmospheres at elevated temperatures of more than 1000 °C. The corrosion rate in a high-temperature burner-rig with maximized water vapour pressure at 1 bar and 1250°C is 0.002 µm/h, which refers after 10.000 h to a material loss of only 20 µm. In comparison, the corrosion rate of dense monolithic Al₂O₃ is one magnitude higher. An exposure in air for 100 h at 1000 °C has no effects on the bending strength. However, due to degradation of the Al₂O₃-fibers, the bending strength decreases after an exposure for 100 h at 1200 °C to 280 MPa. It is possible to manufacture complex-shaped structures with a vacuum-bagging technique. Demolding takes place after consolidation by freezing and leads to an excellent surface quality. The mechanical characteristics of porous oxide fiber composites are fiber-dominated. That is why the interlaminar shearstrength (*ILSS_b*: 12 MPa) and the off-axis characteristics ($\sigma_{f,m \pm 45}$: 120 MPa) are rather poor. An adapted fiber-architecture like a three-dimensional weave or braids is a possibility to overcome this problem and it is therefore necessary to develop new textile processes for the handling of such brittle fibers. Currently, the maximum application temperature of the available high performance oxide fiber composites is 1200 °C due to fiber degradation. That is the reason for the need of new oxide fibers, which can eliminate this limitation.

All in all the developed freeze-casting process is an interesting concept to manufacture oxide fiber composites. The novel freeze-structured matrix with the components YAG and ZrO₂ has an excellent corrosion resistance. Continuing work at the Department of Ceramic Materials Engineering deals with three dimensional fiber preforms to improve the off-axis and interlaminar characteristics of the fiber-dominant, porous matrix composites. Furthermore, industry asks for cost-efficient and fast processing technologies. Fiber-spraying of short fiber reinforced composites is a promising opportunity. In addition, a technology, based on storable, glycerol containing prepregs could meet the requirements. The outcomes of the work are two patent applications, which are the basis for further research.

7. Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- 1 A.G. Evans, F.W. Zok, Review The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites, Journal of Materials Science, 29 (1994) 3857-3896
- 2 K. Chawla, Composite Materials (Third Edition), Springer, New York (2012)
- 3 R. Kochendörfer, W. Krenkel, Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken, in: W. Krenkel (ed.) Keramische Verbundstoffe, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2003) 1-21
- 4 R. Weiß, Carbon/Carbons and Their Industrial Applications, in: W. Krenkel (ed.) Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2008) 69-105
- 5 R. Naslain, Materials design and processing of high temperature, Ceramic matrix composites state of the art and future trends, Advanced Composite Materials, 8 (1999) 3-16
- 6 M. Parlier, M.-H. Ritti, A. Jankowiak, Potential and Perspectives for Oxide Oxide Composites, Journal Aerospace Lab, 3 (2011) 1-12
- 7 M.J. Donachie, S.J. Donachie, Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition, ASM International, Materials Park (2002) 3
- 8 F.W. Zok, Developments in Oxide Fiber Composites, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 3309-3324
- 9 K.A. Keller, G. Jefferson, R.J. Kerans, Oxide-Oxide composites, in: N.P. Bansal (ed.) Handbook of Ceramic Composites, Springer, Berlin, Heidelberg (2005) 377-422
- 10 M. Schmücker, Faserverstärkte oxidkeramische Werkstoffe, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 38 (2007) 698-704
- J. Göring, S. Hackemann, B. Kanka, WHIPOX®: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur – Langzeitanwendungen Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 38 (2007) 766-772
- 12 C.G. Levi, F.W. Zok, J.-Y. Yang, M. Mattoni, J.P.A. Löfvander, Microstructural Design of Stable Porous Matrices for All-Oxide Ceramic Composites, Zeitschrift für Metallkunde, 90 (1999) 1037-1048
- 13 S. Deville, Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues, Advanced Engineering Materials, 10 (2008) 155-169
- 14 M.J. Statham, F. Hammett, B. Harris, R.G. Cooke, R.M. Jordan, A. Roche, Net-Shape Manufacture of Low-Cost Ceramic Shapes by Freeze-Gelation, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13 (1998) 171-175
- 15 D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, G. Grathwohl, Evolution of Porosity by Freeze Casting and Sintering of Sol-Gel Derived Ceramics, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26 (2003) 149-152
- 16 R.A. Simon, Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2 (2005) 141-149
- 17 M. Schmücker, P. Mechnich, All-Oxide Ceramic Matrix Composites with Porous Matrices, in: W. Krenkel (ed.) Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2008) 205-230

151

Q/

 \mathbb{Q}

- 18 A.R. Boccaccini, C. Kaya, K.K. Chawla, Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review, Composites Part A, 32 (2001) 997-1006
- 19 National Research Council. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century, The National Academies Press, Washington DC (1998) 8
- 20 D. Koch, Microstructural Modeling and Thermomechanical Properties, in: W. Krenkel (ed.) Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2008) 205-230
- 21 A. Rüdinger, W. Pritzkow, Die Entwicklung oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe am Fraunhofer ISC / Zentrum HTL in Zusammenarbeit mit W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik, Keramische Zeitschrift, 65 (2013) 166-169
- 22 L.P. Zawada, R.S. Hay, S.S. Lee, J. Staehler, Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of an Oxide/Oxide Composite, Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 981-990
- 23 M.G. Holmquist, F.F. Lange, Processing and Properties of a Porous Oxide Matrix Composite Reinforced with Continuous Oxide Fibers, Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 1733-1740
- 24 R.A. Simon, R. Danzer, Oxide Fiber Composites with Promising Properties for High-Temperature Structural Applications, Advanced Engineering Materials, 8 (2006) 1129-1134
- 25 F. Buse, Neuartige poröse α-Al₂O₃-Werkstoffe und -Membranen, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2002)
- 26 R. Telle, Sintern, in R. Telle, H. Salmang (eds.) Keramik, Springer, Berlin, Heidelberg (2007)
- 27 B. Clauß, Fibers for Ceramic Matrix Composites, in: W. Krenkel (ed.) Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2008) 1-20
- A.R. Bunsell, M.H. Berger, Fine diameter ceramic fibres, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 2249-2260
- 29 Nextel Technical Notebook, http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/misc/tech_notebook.html (2013)
- 30 Cerafib Datenblatt zur Cerafib™99 Faser, http://www.cerafib.de/ (2013)
- 31 Cerafib Datenblatt zur Cerafib™75 Faser, http://www.cerafib.de/ (2013)
- 32 D.M. Wilson, L.R. Visser, High performance oxide fibers for metal and ceramic composites, Composites: Part A, 32 (2001) 1043-1053
- R. Lundberg, L. Eckerbom, Design and processing of all-oxide composites, in: A.G. Evans, R. Naslain (eds.) Ceramic transactions: High-temperature ceramic-matrix composites II, Manufacturing and materials development, 58 (1995) 95-104
- 34 D.M. Wilson, New High Temperature Oxide Fibers, in: W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (eds.) High Temperature Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2001) 3-12
- 35 R.E. Tressler, Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites, Composites: Part A, 30 (1999) 429-437
- 36 E. Volkmann, L. Lima Evangelista, K. Tushtev, D. Koch, C. Wilhelmi, K. Rezwan, Oxidation-induced microstructural changes of a polymer-derived Nextel[™] 610 ceramic composite and impact on the mechanical performance, Journal of Materials Science, 49 (2014) 710-719
- 37 H. Fujita, G. Jefferson, R.M. McMeeking, F.W. Zok, Mullite/Alumina Mixtures for Use as Porous Matrices in Oxide Fiber Composites, Journal of the American Ceramic Society, 87 (2004) 261-267

- 38 J.J. Haslam, K.E. Berroth, F.F. Lange, Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 607-618
- 39 M.K. Cinibulk, K.A. Keller, T-I. Mah, Effect of Yttrium Aluminum Garnet Additions on Alumina-Fiber-Reinforced Porous-Alumina-Matrix Composites, Journal of the American Ceramic Society, 87 (2004) 881-887
- 40 T-I Mah, T.A. Parthasarathy, Hee Dong Lee, Polycrystalline YAG; structural or functional?, Journal of Ceramic Processing Research, 5 (2004) 369-379
- 41 H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite A review, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 329-344
- 42 S. Deng, R. Warren, Creep Properties of Single Crystal Oxides Evaluated by a Larson-Miller Procedure, Journal of the European Ceramic Society, 15 (1995) 513-520
- 43 G. De With, Translucent Y₃Al₅O₁₂ Ceramics. Something Old, Something New, High Tech Ceramics (1987) 2063-2075
- 44 A.J.A. Winnubst, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Mechanical properties and behaviour of ZrO₂-Y₂O₃ ceramics, Journal of Materials Science, 18 (1983) 1958-1966
- 45 T.K. Gupta, J. Valentich, Thermal Expansion of Yttrium Aluminum Garnet, Journal of the American Ceramic Society, 54 (1971) 355-356
- 46 A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995) 225-228
- 47 N.P. Padture, P.G. Klemens, Low Thermal Conductivity in Garnets, Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 1018-1020
- 48 L.I. Kazakova, G.M. Kuzmicheva, E.M. Suchkova, Growth of Y₃Al₅O₁₂ Crystals for Jewelry, Inorganic Materials, 39 (2003) 1114-1126
- 49 J.F. Shackelford, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton, Florida (1994)
- 50 F. Motschmann, Entwicklung einer Matrixkomponente auf der Basis von YAG und ZrO₂ für oxidkeramische Verbundwerkstoffe, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2010)
- 51 T.A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller, High-Temperature Deformation Behavior of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG), Ceramic Engineering and Science Proceedings, 12 (1991) 1767-1773
- 52 J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi, H. Gros, Creep Behaviour of Alumina, Zirconia and Zirconia-Toughened Alumina, Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 859-864
- 53 A.H. Chokshi, Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and finegrained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, Acta Materialia, 48 (2003) 791-796
- 54 M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk, Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 3557-3565
- 55 M. Schmücker, P. Mechnich, Improving the Microstructural Stability of Nextel 610 Alumina Fibers Embedded in a Porous Alumina Matrix, Journal of the American Ceramic Society, 93 (2010) 1888-1890
- 56 T-I. Mah, D. Petry, Eutectic Composition in the Pseudobinary of Y₄Al₂O₉ and Y₂O₃, Journal of the American Ceramic Society, 75 (1992) 2006-2009

Q

Q

- 57 K.M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, K. Hesse, Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors, Journal of the American Ceramic Society, 77 (1994) 2866-2872
- 58 T. Wamser, Einfluss von Sinteradditiven auf das thermische Verdichtungsverhalten von Yttrium-Aluminium-Granat, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2008)
- 59 L.N. Satapathy, Effect of cobalt oxide on the densification of yttrium aluminum garnet, Material Letters, 59 (2005) 387-390
- 60 R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Krauer, Structure and Properties of Ceramics (Material Science and Technology: a Comprehensive Treatment), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (1994)
- 61 G. Schneider, R. Telle, Zirconiumdioxid, in R. Telle, H. Salmang (eds.) Keramik, Springer, Berlin Heidelberg (2007) 870-833
- 62 A. Rüdinger, W. Glaubitt, W. Pritzkow, Mullitische Matrices aus Sol-Gel-Vorstufen für die Herstellung oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe, 15. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, MAT-INFO Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (2005) 163-168
- 63 M. Schmücker, H. Schneider, WHIPOX All Oxide Ceramic Matrix Composites, in: N.P. Bansal (ed.) Handbook of Ceramic Composites, Springer, Berlin, Heidelberg (2005) 423-435
- 64 Datenblatt zu den OFC-Werkstoffen von COI-ATK, http://www.coiceramics.com/ (2013)
- 65 T. Gries, J. Strüve, T. Grundmann. Textile Reinforcement Structures, in: W. Krenkel (ed.) Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH, Weinheim (2008) 21-48
- 66 J.Y. Yang, J.H. Weaver, F.W. Zok, J.J. Mack, Processing of Oxide Composites with Three-Dimensional Fiber Architectures, Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 1087-1092
- 67 C. Kowtsch, G. Hoffmann, R. Kleicke, Gewebte Halbzeuge und Webtechniken, in: C. Cherif (ed.) Textile Werkstoffe für den Leichtbau, Springer, Berlin, Heidelberg (2011) 171-199
- 68 E. Laourine, Geflochtene Halbzeuge und Flechttechniken, in: C. Cherif (ed.) Textile Werkstoffe für den Leichtbau, Springer, Berlin, Heidelberg (2011) 307-326
- 69 C. Wilhelmi, T. Machry, R. Knoche, D. Koch, Processing of Oxide/Oxide Composites for Gas Turbine Applications Based on Braiding Technique (OXITEX[™]), in: D. Singh, J. Salem, S. Widjaja (eds.) Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites VI: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 32, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2011) 23-36
- 70 C. Cherif, Textile Prozesskette und Einordnung der textilen Halbzeuge, in: C. Cherif (ed.) Textile Werkstoffe für den Leichtbau, Springer, Heidelberg (2011) 9-38
- 71 J.A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 2341-2359
- 72 W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 1557-1574
- 73 F.F. Lange, Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, Journal of the American Ceramic Society, 72 (1989) 3-15
- 74 F.F. Lange, Shape forming of ceramic powders by manipulating the interparticle pair potential, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 3011-3020
- 75 D. Chalasani, M.S. Friske, R.E. Johnson, Binder for fiber reinforced composites, Patentanmeldung US 5547622 A (1996)

76

- 77 A.S. Fareed, Silicon Carbide and Oxide Fiber Reinforced Alumina Matrix Composites Fabricated Via Directed Metal Oxidation, in: N.P. Bansal (ed.) Handbook of Ceramic Composites, Springer, Berlin, Heidelberg (2005) 277-305
- 78 S.M. Goushegir, P.O. Guglielmi, J.G.P. da Silva, M.P. Hablitzel, D. Hotza, H.A. Al-Qureshi, R. Janssen, Fiber Matrix Compatibility in an All Oxide Ceramic Composite with RBAO Matrix, Journal of the American Ceramic Society, 95 (2012) 159-164
- 79 Z. Chen, X. Zhu, Z. Liu, L. Pan, J. Tao, Microstructure and mullitization of aluminosilicate matrix in Nextel 720/aluminosilicate composites prepared by LPCVI at 550°C, Ceramics International, 32 (2006) 687-690
- 80 D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, Chemical Reviews, 41 (1947) 441–501
- 81 R.H. Müller Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1996)
- 82 D.R. Brown, F.W. Salt, The mechanism of electrophoretic deposition, Journal of Applied Chemistry, 15 (1965) 40-48
- 83 B.V. Derjaguin, L.D. Landau, Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes, Acta Physicochimica, 14 (1941) 633-652
- 84 E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, New York, 1948
- 85 A. Kwade, J. Schwedes, Feinstmahltechnologien zur Aufbereitung keramischer Rohstoffe, Forschungsberichte DKG, 16 (2001) 29-50
- 86 S. Deville, E. Saiz, R.K. Nalla, A.P. Tomsia, Freezing as a Path to Build Complex Composites, Science, 311 (2006) 515-518
- 87 S.W. Sofie, F. Dogan, Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol, Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 1459-1464
- 88 T. Moritz, H.-J. Richter, Ceramic Bodies with Complex Geometries and Ceramic Shells by Freeze Casting Using Ice as Mold Material, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 2394-2398
- 89 K. Lu, C.S. Kessler, Optimization of a Nanoparticle Suspension for Freeze Casting, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 2459-2465
- 90 L.B. Lane, Freezing Points of Glycerol and Its Aqueous Solutions, Industrial and Engineering Chemistry, 17 (1925) 924-924
- 91 Y. Zhang, L. Hu, J. Han, Z. Jiang, Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics, Ceramics International, 36 (2010) 617-621
- 92 S.W. Jiang, S. Nakamura, S. Tanaka, K. Uematsu, Drying-induced forming of alumina ceramics using high solid-loaded slurries with addition of glycerol, Journal of Materials Research, 22 (2007) 244-248
- 93 O.O. Omatete, M.A. Janney, R.A. Strehlow, Gelcasting A new ceramic forming process, American Ceramic Society Bulletin, 70 (1991) 1641-1649

Q/

 \mathbb{Q}

- 94 O.O. Omatete, M.A. Janney, Stephen D. Nunn, Gelcasting: From laboratory development toward industrial production, Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 407-413
- 95 L.J. Vandeperre, A.M. De Wilde, J. Luyten, Gelatin gelcasting of ceramic components, Journal of Materials Processing Technology, 135 (2003) 312-316
- 96 M. Potoczek, Gelcasting of alumina foams using agarose solutions, Ceramics International, 34 (2008) 661-667
- 97 F.S. Ortega, F.A.O. Valenzuela, C.H. Scuracchio, V.C. Pandolfelli Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003) 75-80
- 98 W. Babel, Gelatine ein vielseitiges Biopolymer, Chemie in unserer Zeit, 30 (1996) 86-95
- 99 Y. Chen, Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine, Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 271-275
- 100 F.S. Ortega, F.A.O. Valenzuela, C.H. Scuracchio, V.C. Pandolfelli, Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003) 75-80
- 101 K.A. Keller, G. Jefferson, R.J. Kerans, Oxide–Oxide Composites, in: N.P. Bansal, J. Lamon (eds.) Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2015) 236-272
- 102 M.A. Mattoni, J.Y. Yang, C.G. Levi, F.W. Zok, Effects of matrix porosity on the mechanical properties of a porous-matrix, all-oxide ceramic composite, Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 2594-2602
- 103 M.B. Ruggles-Wrenn, T. Kutsal, Effects of steam environment on creep behavior of Nextel™720/alumina–mullite ceramic composite at elevated temperature, Composites Science and Technology, 41 (2010) 1807–1816
- 104 M.B. Ruggles-Wrenn, C.L. Genelin, Creep of Nextel[™]720/alumina-mullite ceramic composite at 1200 °C in air, argon, and steam, Composites Science and Technology, 69 (2009) 663-669
- 105 ASTM-Norm C1361-10, Standard Practice for Constant-Amplitude, Axial, Tension-Tension Cyclic Fatigue of Advanced Ceramics at Ambient Temperatures (2011)
- 106 W.E.C. Pritzkow, Keramikblech, ein Werkstoff für höchste Ansprüche, in W. Krenkel (ed.), cfi Sonderausgabe zum DKG-DGM Symposium Hochleistungskeramik und der DKG-Jahrestagung 2005, Göllner, Baden-Baden (2005) 40-42
- 107 R.A. Jurf, S.C. Butner, Advances in Oxide-Oxide CMC, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 122 (2000) 202-205
- 108 H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, T. Sasa, Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine Components, Composites: Part A 30 (1999) 489-496
- 109 C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer, New York (2013) 659-676
- 110 D. Klank, Partikelgrößen- und Partikelformanalyse durch Laserbeugung zur umfassenden Charakterisierung von feinteiligen und porösen Stoffsystemen, Partikelwelt, 6 (2007)
- 111 T. Mezger, The rheology handbook, Vincentz Network, Hannover (2006)
- 112 A.S. Dukhin, P.J. Goetz, Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy, Langmuir, 12 (1996) 4336-4344
- 113 R.W. O'Brien, D.W. Cannon, W.N. Rowlands, Electroacoustic determination of particle size and zeta potential, Journal of Colloid and Interface, 172 (1995) 406-418

- 114 U. Welzel, Das Meßverfahren "elektroakustische Schallamplitude (ESA)" zur Charakterisierung keramischer Suspensionen, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1998)
- 115 Deutsche Fassung EN 623-2, Hochleistungskeramik, Monolithische Keramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität (1993)
- 116 Betriebsanleitung Sartorius YDK 01, Sartorius AG, Goettingen, Publikationsnummer: WYD6093-t04055 (2004)
- 117 D. Klank, Kapillarfluss-Porometrie zur Charakterisierung von porösen Feststoffen im Vergleich mit Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorption, Partikelwelt, 13 (2011)
- 118 L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Teubner Verlag, Wiesbaden (2005)
- 119 Deutsche Fassung EN 658-3, Hochleistungskeramik, Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur; Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit (2002)
- 120 Deutsche Fassung EN 658-3, Hochleistungskeramik, Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur; Teil 5: Bestimmung der Scherfestigkeit im Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand (2002)
- 121 H. Neubert, Entwicklung einer Matrixkomponente auf der Basis von Yttrium-Aluminium-Granat, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2008)
- 122 Tosoh Corporation, Informationsblatt zu: Zirconia Powders Easy Sinterung Grades, http://www.tosoh.com/ (2013)
- 123 S. Lakiza, O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, F. Aldinger, On the phase relations in the ZrO₂-YO_{1.5}-AlO_{1.5} system, Journal of Alloys and Compounds, 420 (2006) 237-245
- 124 F. Zok, F.F. Lange Packing Density of Composite Powder Mixtures, Journal of the American Ceramic Society, 74 (1991) 1880-1885
- 125 Alfa Aesar, Informationsblatt zu: Zirconium butoxide, Zirconium propoxide, http://www.alfa.com/ (2013)
- 126 I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (2005)

Q/

7.2 Abkürzungsverzeichnis

- 8YZ
 Mit 8 Mol.% Yttriumoxid vollstabilisiertes Zirkoniumoxid
- AIN Aluminiumnitrid
- C/C kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff
- CeO Ceroxid
- Co₃O₄ Cobaltoxid
- CVI Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Infiltration)
- EDX Energiedispersive Röntgenanalyse
- E-Modul Elastizitätsmodul
- ESA Elektrokinetische Schallamplitude (Electrokinetic Sonic Amplitude)
- Fe₂O₃ Eisenoxid
- FSZ Vollstabilisiertes Zirkoniumoxid (Fully Stabilized Zirconia)
- Gew.% Gewichtsprozent
- ILS Interlaminare Scherfestigkeit
- LMI Schmelzinfiltration (Liquid Melt Infiltration)
- LPI Polymerinfiltration (Liquid Polymer Infiltration)
- MgO Magnesiumoxid
- Mol.% Molprozent (Stoffmengenprozent)
- OFC Oxide Fiber Composite
- PIP Polymerinfiltration und Pyrolyse (Polymer Infiltration and Pyrolysis)
- PZT Teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (Partially Stabilized Zirconia)
- REM Rasterelektronenmikroskop
- RT Raumtemperatur
- RTM Harzinfusion (Resin-Tranfer-Molding)
- SiC Siliziumcarbid
- SiC/SiC Siliziumcarbidfaser verstärktes Siliziumcarbid
- SiO₂ Siliziumoxid
- SiOC Siliziumoxicarbid
- TZP Tetragonal stabilisiertes Zirkoniumoxid (Tetragonal Zirconia Polycrystal)
- Vol.% Volumenprozent
- WIC Weak Interface Composite
- WMC Weak Matrix Composite
- XRD Röntgendiffraktometrie
- Y₂O₃ Yttriumoxid
- YAG Yttrium-Aluminium-Granat (Y₃Al₅O₁₂)
- YAM Yttrium-Aluminium-Monoklin (Y₄Al₂O₉)
- YAP Yttrium-Aluminium-Perowskit (YAIO₃)
- ZrO₂ Zirkoniumoxid

7.3 Symbolverzeichnis

In der Arbeit werden die üblichen Formelzeichen verwendet. Es kann zu mehrfachen Benennungen kommen, wie beispielsweise bei E-Modul und Feldstärke. Dem Formelzeichen kann die Bezugsgröße im Kontext jedoch eindeutig zugeordnet werden.

- *A* Hamaker-Konstante in J
- α Längenwärmeausdehnungskoeffizient in 1/K

Q

b	Breite in mm
BI	Beanspruchungsintensität bei Mahlprozessen in Kugelmühlen
BZ	Beanspruchungsanzahl bei Mahlprozessen in Kugelmühlen
C _e	Kalibrierfaktor in m/s (ESA-Messung)
C_L	Korrekturfaktor (Koaxialrotationsrheometer)
D	Abstand zweier Partikeloberflächen in mm
d_{hkl}	Netzebenenstand in nm
d_{MK}	Mahlkörperdurchmesser in mm
d_p	Porendurchmesser in µm
\varnothing_F	Durchmesser Faserfilament in µm
Ε	Elektrische Feldstärke in V/m
Е	Elastizitätsmodul in GPa
\mathbf{E}_F	Elastizitätsmodul der Faser in GPa
E_M	Elastizitätsmodul der Matrix in GPa
E_M	Energiebedarf beim Mahlen in Kugelmühlen in J
ESA	Elektrokinetische Schallamplitude in mPa·m /V
e_o	Elementarladung in C
8	Dehnung in %
Е	Permittivität ($\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$) in F/m mit Permittivität des Vakuums ε_0 , rel. Permittivität ε_r
$\mathcal{E}_{f,m}$	Bruchdehnung im Biegeversuch in % (f \triangleq flexure, m \triangleq maximum)
E _{t,m}	Zugdehnung bei der Höchstzugkraft in % (t ≜ tension)
F	Bruchkraft in N
$F_{f,m}$	Biegebruchkraft in N
$F_{t,m}$	Höchstzugkraft in N
Φ	Volumenanteil (des Feststoffs) in %
φ	Phasenwinkel
G	Trägheitsfaktor nach O'Brien
Ϋ́	Scherrate in 1/s
γ	Oberflächenspannung in mN/m
Γ_F	Bruchenergie Faser in J
Γ_i	Bruchenergie Interface in J
h	Dicke in mm
Н	Partikelabstand in µm
<i>ILSS</i> _b	Interlaminare Scherfestigkeit in MPa
η	Viskosität in mPas
Κ	Korrosionsrate in mg/cm ² s
k	Bolzmann-Konstante in J/K
К <i>V</i> *	Korrosionsrate in mg/(cm ² ·h)
Г К	Ruchzähigkeit in MPa√m
NIC	

R

Debye-Hückel Parameter κ L Länge, Abstand in mm L Länge des Messkörpers beim Rotationsviskosimeter in mm L_0 Anfangslänge in mm Wärmeleitfähigkeit in W/mK λ λ Wellenlänge in nm Massenänderung in mg Δm Ausgangsmasse bei der Thermogravimetrie in mg m_0 Masse nach der Pyrolyse bei der Thermogravimetrie in mg m_1 Masse der getrockneten Probe (Dichtebestimmung nach Archimedes) m_1 in g Scheinbare Masse der untergetauchten Probe (Dichtebest. nach m_2 Archimedes) in g Masse der flüssigkeitsgesättigten Probe (Dichtebestimmung nach m_3 Archimedes) in g М Drehmoment in Nm Dynamische Mobilität in m²/(V·s) μ_d Elektrophoretische Mobilität in m²/(V·s) μ_e Anzahl (z.B. Infiltrationszyklen) Ν Mahlkörperkontakte bei Mahlprozessen in Kugelmühlen N_{κ} Anzahl der Mahlkörper bei Mahlprozessen in Kugelmühlen N_{MK} Anzahl an Mahlgutpartikel bei Mahlprozessen Kugelmühlen N_P Drehzahl in 1/s n_R Wertigkeit des lons ν Winkelgeschwindigkeit in rad/s ($\omega = 2\pi n/60$) ω Р Porosität in % Scheinbare Porosität nach Archimedes in % Π_a Porosität des Composites in % p_c Porosität der Matrix in % p_m Scheinbare (offene) Porosität der Matrix in % p_m^0 Druck in N/m² pDampfdruck bei 20 °C in mbar pIntrusionsdruck bei der Quecksilberdruckporosimetrie in MPa p Druckamplitude $P_0 e^{-i\omega t}$ in N/m² Р Nernst Potenzial in mV Ψ_0 Potenzial der Sternschicht in mV Ψς R Partikelradius in µm Innenradius des Messbechers (Koaxialrotationsrheometer) in mm Re Außenradius des Messkörpers (Koaxialrotationsrheometer) in mm R_i Dichte in g/cm³ ρ Rohdichte (bulk density) in g/cm³ ρ_b

 ρ_l Dichte der Flüssigkeit in g/cm³

- ρ_{MK} Dichte des Mahlkörpers in g/cm³
- ρ_P Dichte des dispergierten Partikels in g/cm³
- ρ_{rel} Relative Dichte in %
- ρ_S Scheinbare Dichte in g/cm³
- ρ_{th} Theoretische Dichte, Reindichte oder wahre Dichte in g/cm³
- σ Festigkeit in MPa
- $\sigma_{f,m}$ Biegefestigkeit in MPa (f \triangleq flexure, m \triangleq maximum)
- $\sigma_{f,e}$ Streckgrenze beim Biegeversuch in MPa (e \triangleq elastic)
- $\sigma_{IP,m}$ In-Plane Biegefestigkeit in MPa
- $\sigma_{t,m}$ Zugfestigkeit in MPa (t \leq tension)
- $\sigma_{t,e}$ Streckgrenze beim Zugversuch in MPa
- $\sigma_{t,0}$ Zugfestigkeit von ungekerbter Probe in MPa
- $\sigma_{t,N}$ Zugfestigkeit von gekerbter Probe in MPa
- $\sigma_{t,m 0/9}$ Zugfestigkeit mit 0/90° Faserorientierung in MPa
- $\sigma_{t,m \pm 4!}$ Zugfestigkeit mit ±45° Faserorientierung in MPa
- t Dauer in s
- T Temperatur in K bzw. °C
- *T_s* Schmelztemperatur oder Sintertemperatur in °C
- au Schubspannung in MPa
- θ_G Glanzwinkel des einfallenden Strahls in °
- θ_K Kontaktwinkel der Flüssigkeit in °
- v Geschwindigkeit in m/s
- v Geschwindigkeitsamplitude in cm/s
- v Partikelgeschwindigkeit in cm/s
- v_{MK} Mahlkörpergeschwindigkeit in Kugelmühlen in m/s
- V Volumen in cm³
- *V_F* Feststoffvolumen
- V_P Porenvolumen
- *V_{PG}* Geschlossenes Porenvolumen in cm³
- V_{PO} Offenes Porenvolumen in cm³
- V_s Scheinbares Volumen in cm³
- *V_{vdW}* Van-der-Waals Anziehung von Partikeln in der Suspension in J
- *V_{DL}* Elektrostatische Abstoßung von Partikeln in der Suspension in J
- *V_T* Gesamtwechselwirkung von Partikeln in der Suspension in J
- *W_B* Wahrscheinlichkeit der Beanspruchung eines Partikels durch die Mahlkörper
- x Größe des bei Mahlprozessen beanspruchten Partikels in µm
- y Massenausbeute des Precursors in %
- *y_p* Volumetrische Ausbeute des Precursors in %
- ζ Zetapotenzial in mV

Q

7.4 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen:

T. Wamser, S. Scheler, B. Martin, W. Krenkel, Novel Oxide Fiber Composites by Freeze-Casting, Journal of the European Ceramic Society, 34, (2014) 3827-3833

T. Wamser, S. Scheler, J. Lehmann J., W. Krenkel, Novel Processing of Porous Oxide Ceramic Matrix Composites, in: W. Krenkel, J. Lamon (eds.): High Temperature Ceramic Materials and Composites, AVISO Verl.-Ges., Berlin (2010) 479-484

Patentanmeldungen:

W. Krenkel, T. Wamser, S. Scheler, Oxide Ceramic Composite Material and Fiber Preform for its Production, Patentanmeldung EP 2848599 (2015)

W. Krenkel, T. Wamser, S. Scheler, Ceramic Matrix Composites and Processes for their Production, Patentanmeldung WO 2016016388 (2016)

Danksagung

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit erfolgte am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth. Besonders bedanken möchte ich mit bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel für die sehr interessante Themenstellung und die Entfaltungsmöglichkeiten bei der Durchführung der Arbeit im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Akademischer Rat. Bei Herrn Prof. Dr. Jens Günster bedanke ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Mein ganz besonderer Dank gilt dem leider viel zu früh verstorbenen Leiter der Arbeitsgruppe Pulvertechnologie Herrn Jürgen Lehmann, der bei mir das Interesse für die Pulverkeramik geweckt und mich in die Geheimnisse der Schlickeraufbereitung eingeweiht hat.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich insbesondere für die sehr gute Zusammenarbeit und Unterstützung innerhalb der Arbeitsgruppe Pulvertechnologie und die Aufarbeitung des Arbeitsalltags auch außerhalb des universitären Bereichs bei Sven Scheler, Walter Müller, Bernd Martin, Georg Puchas, Dr. Stefan Knohl sowie den ehemaligen Kollegen Marina Stepanyan, Johanna Schamel, Jan-Marcel Hausherr, Christian Eckhardt, Dr. Martin Seifert, Dr. Tobias Kraus, Dr. Thomas Schmalz und Hannes Neubert. Bedanken möchte ich mich ebenso bei Fritz Motschmann und Florian Seufert, die mich durch studentische Arbeiten unterstützt haben.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Hagen Klemm für die Heißgaskorrosionsversuche, die im Rahmen eines Werkstoffscreenings des Netzwerks Carbon Composites e.V. durchgeführt wurden. Mein Dank gilt auch Frau Ingrid Otto vom Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung für die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie.

Mein herzlicher Dank geht natürlich auch an alle nicht explizit genannten Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe für die offene und angenehme Arbeitsatmosphäre und an die zahlreichen Projektpartner für die finanzielle Unterstützung im Rahmen von Forschungsprojekten.

Abschließend bedanke ich mich natürlich bei meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Wamser

Anschrift: Denkmalweg 6, 97956 Werbach

Geburtsdatum: 24.11.1983

Geburtsort: Bad Mergentheim

Familienstand: ledig

<u>Schulbildung</u>

- 1990 bis 1994 Welzbach Grundschule, Wenkheim
- 1994 bis 2003 Matthias-Grünewald-Gymnasium, Tauberbischofsheim

Hochschulstudium

2003 bis 2008 Studium Materialwissenschaft an der Universität Bayreuth mit dem Abschluss "Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft"

Berufstätigkeit

- 2008 bis 2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth
- Seit 2013 Akademischer Rat und Leiter der Arbeitsgruppe Pulvertechnologie am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch. 2

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch. 2