

MIKROTEXTUR VON KERAMISCHEN STOFFEN AUF ALUMINIUMOXID- UND SILIZIUMKARBD- BASIS*

von

M. MOSER

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 31. Jan. 1972

Vorgelegt von Doz. Dr. I. Szebényi

Einleitung

Am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität zu Budapest blicken die mit Aluminiumoxid durchgeführten Forschungen bereits auf eine Tradition von mehreren Jahrzehnten zurück [1]. Die ersten erfolgreichen Versuche zur Rubinherstellung wurden in Ungarn gleichfalls an unserem Lehrstuhl vor etwa zwei Jahrzehnten durchgeführt. Außer der Forschung auf dem Gebiet der Aluminiumoxide erlangte zu Beginn der 60er Jahre auch die Untersuchung des als Katalysatorträger und Schleifmaterial gleicherweise verwendeten Siliziumkarbids wachsende Bedeutung.

Die verschiedenen Oxid- und Karbid-Systeme gehören nach der modernen und umfassenden Anschauung neuerdings zum Fachgebiet der Keramik [2]. Eine wichtige Sparte der keramischen Forschungen an unserem Lehrstuhl ist auch die Untersuchung von Katalysatoren der petrolchemischen Industrie [5]. Dieser Beitrag berichtet in drei Teilen über die Forschungsergebnisse der letzten zwei Jahre. Die früher durchgeführten Arbeiten sind in einer beim Akademie-Verlag im Jahre 1971 erschienenen Monographie zusammengefaßt worden [3].

Zur Klärung des Gefügebauaufbaus sowie der sich an den Phasengrenzen abspielenden Prozesse wurden hauptsächlich licht- und elektronenoptische Methoden verwendet. Die modernen elektronenoptischen Methoden bieten oft die Möglichkeit, von anderen Verfassern früher mit Hilfe weniger leistungsfähiger Einrichtungen bereits untersuchte und beschriebene Mikrostrukturen nun auf viel »anschaulichere« Weise zu reproduzieren. Da jedoch die ausführlichen Originalarbeiten zugänglich sind, machten wir von dieser Möglichkeit nicht Gebrauch [4].

Den Mitarbeitern und Institutionen, die an der komplexen Forschungsarbeit mitgewirkt haben, möchte der Verfasser auch an dieser Stelle danken. Die Mikrosonden-Aufnahmen wurden zum Teil im Rahmen der Studienreise

* Herrn Professor Dr. L. TelegdyKováts zum 70. Geburtstag gewidmet

des Verfassers in Belgien, an der Universität zu Leuven verfertigt, zum größeren Teil wurden sie im Geochemischen Forschungslaboratorium der Ung. Akad. der Wiss. unter Mitarbeit von György Pantó Kand. der geol. Wiss. gemacht. Die scanning-elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von unseren Proben im Laboratorium der Japanischen Elektronenoptischen Gesellschaft in Tokyo hergestellt. An den Forschungsarbeiten über Aluminiumoxide haben Ing. chem. Frau Dr. Nóra Chorle-Gótzty, an den Siliziumkarbid-Untersuchungen Herr Univ.-Assist. András Páll teilgenommen.

I. Natriumaluminat als Begleiterkomponente des geschmolzenen Tonerdekorunds

Während die Eigenschaften des aus Bauxit geschmolzenen Elektrokorunds durch viele, in Mengen zwischen 2 und 8% vorhandene Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmt werden, wird das Verhalten des Tonerdekorunds durch das früher (und oft auch heute) β -Korund genannte Natriumaluminat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$, D_{6h}^4 —6(mmc) beeinflusst. Diese Verbindung kann im Elektrokorund zweierlei Wirkung ausüben. Ist dieser Stoff in kleiner Menge, in genügend hoher Dispersität vorhanden, so dient er zur Regelung des Selbstanschärfens des Schleifkorns. Im Falle einer lokalen Anreicherung hingegen ist die Gegenwart dieser Verbindung schädlich, da ihre thermische Zersetzung zur Verminderung der Festigkeit der Körner führt. Anfangs wurde das Natriumaluminat nur als Modifizierungskomponente von Korund-Schleifkörpern untersucht, heute lernen wir seine besonderen Eigenschaften jedoch auch auf anderen Gebieten kennen [6]. Seit einigen Jahren z. B. wird Natriumaluminat in den Natrium—Schwefel-Akkumulatoren der elektrischen Personenkraftwagen der Firma Ford als Ionenleiter verwendet. Im weiteren geben wir als Einleitung unserer eigenen Untersuchungen noch die klassische chemische Zusammensetzung und die Gitterparameter des β -Korunds an, auf Grund von Literaturdaten der letzten Jahre machen wir jedoch auch auf zahlreiche neue Tatsachen aufmerksam.

Die Bestimmung der Kristallstruktur wurde erstmalig von BRAGG, GOTTFRIED und WEST im Jahre 1931 durchgeführt. Schon damals fiel es den genannten Autoren auf, daß die Kristallstruktur mit der chemischen Zusammensetzung nicht vollständig in Einklang steht [9]. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung gelangten auch BEEVERS und ROSS auf Grund eingehender chemischer und kristallographischer Untersuchungen [9].

Die von verschiedenen Forschern neuerdings angegebenen chemischen Zusammensetzungen weichen voneinander bedeutend ab, z. B. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_{1.5} \cdot \text{Al}_{10.83} \text{O}_{17}$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$. Nach den Untersuchungen von HARATA zieht die nicht stöchiometrische Zusammensetzung auch eine Änderung der Gitterparameter nach sich [7]. Auf Grund seiner Bestimmungen gibt er die

Zusammensetzung des β -Aluminats mit der Formel $(1,16 + x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ an (x ist der Molenbruch des Na_2O ; sein Wert liegt zwischen 0,19 und 0,59). Unter dem angegebenen Wert scheidet sich aus dem β -Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus, über diesem Wert wird NaAlO_2 frei. Die Änderung der Gitterkonstanten als Funktion der chemischen Zusammensetzung ist auf Grund der Messungen von HARATA in Abb. 1 angegeben [7]. Eine genauere Erläuterung gibt der genannte

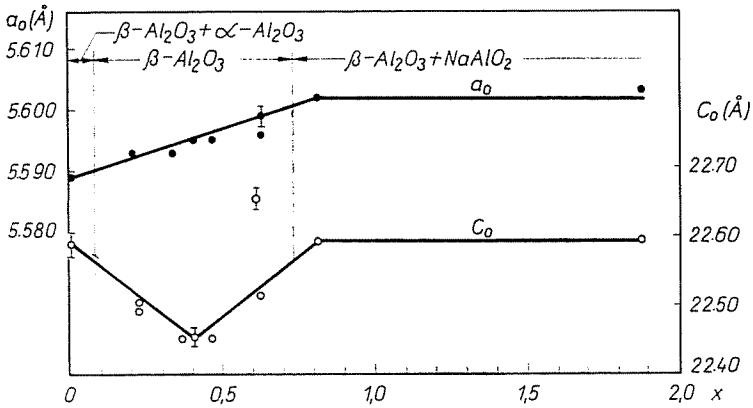


Abb. 1. Änderung der Gitterparameter des β -Korunds als Funktion der chemischen Zusammensetzung

Autor nicht. Eine exakte Erklärung der nicht stöchiometrischen Zusammensetzung auf Grund der Kristallstruktur ist in der Literatur noch nicht veröffentlicht worden [7]. Auch das genaue Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde bisher noch nicht beschrieben; die Untersuchung der Phasengleichgewichte wird nämlich dadurch erschwert, daß ein Teil des Natriumoxids bei der thermischen Behandlung, über 900°C , aus dem System entweicht.

Die wichtigeren physikalischen Konstanten des Natriumaluminats zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1

| Spezifisches Gewicht, p/cm^3 | Elementare Gitter-parameter, Å | | Mikrohärte, kp/mm^2 | Brechungsindexe | | Schleiffähigkeit, g |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------|------------------------------|-----------------|-------|---------------------|
| | a | c | | N_o | N_e | |
| 3,24 | 5,584 | 22,45 | 1300—1600 | 1,678 | 1,635 | 0,073—0,075 |

Die Zusammensetzung eines zur Herstellung von Edelkorund verwendeten Tonerde-Rohstoffes ist z. B. die folgende:

| | |
|-------------------------|--------------|
| Al_2O_3 | 97,5 — 98,5% |
| SiO_2 | 0,05 — 0,25% |
| Fe_2O_3 | 0,05 — 0,1 % |

| | |
|-------------------|-------------|
| CaO | 0,05— 0,3 % |
| Na ₂ O | 0,5 — 1 % |
| Glühverlust | 0,3 — 1,3 % |

Wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, ist unter den Verunreinigungen in größter Menge das Na₂O vorhanden, aus welchem beim Schmelzen das genannte Natriumaluminat mit hohem Tonerdegehalt entsteht. Na₂O kann auch als Natriummonoaluminat, als Nephelin (Si₄Al₄O₁₆Na₄) bzw. als Komponente einer Hochtemperatur-Modifikation des letzteren, des Carnegieits vorkommen. Das Entstehen von Na₂O·11 Al₂O₃ vermindert beim Korundschmelzen den Korundgehalt des Schmelzblocks in hohem Maße, beeinträchtigt die Schleiffähigkeit der Körner und führt zur Verminderung der mechanischen Festigkeit der aus diesen hergestellten Schleifwerkzeuge.

Der Natriumaluminatgehalt des geschmolzenen Elektrokorund-Blocks weist auch innerhalb desselben große Abweichungen auf. Am Rande des Schmelzblocks kommt Natriumaluminat nur in Spuren vor, im oberen Teil der Blockmitte erreicht der Gehalt fast 100%. Während der Abkühlung des geschmolzenen Blocks ist das spezifische Gewicht der ausgeschiedenen Korundkristalle bedeutend höher als das der infolge der Korundausscheidung an Natriumoxid reichen Schmelze. Die Schmelze wird dadurch in die noch flüssigen mittleren und oberen Teile gedrängt. Während des Kühlungsprozesses werden diese Teile rasch abgekühlt, was zum Entstehen gerüstartiger, hohler Korundkristalle führt, zwischen denen die an Natriumaluminat reichen Teile erstarren.

Die Anordnung des Natriumaluminats innerhalb der Korundkörner wurde lichtmikroskopisch sowie mit Mikrohärt- und Mikrosondenmessungen untersucht. Mit diesen Methoden konnten wir eindeutig beweisen, daß das in den untersuchten ungarischen und ausländischen Edelelektrokorundkörnern fast immer vorhandene Natriumaluminat nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern sich an einigen Stellen der Körner anreichert (Abb. 2—4).

In den mit reflektiertem Licht gefertigten lichtmikroskopischen Aufnahmen erscheinen die natriumaluminathaltigen Teile in Form grauer Flecke bzw. Streifen. Die Mikrohärtigkeit dieser Stellen ist bedeutend niedriger als die der benachbarten Edelkorundstellen. (Mikrohärtigkeit der Edelelektrokorundkörner: $H_{m_{10}} = 2700—2900$ kp/mm²; die des an Natriumaluminat reichen Bereichs: $H_{m_{10}} = 2200—2400$ kp/mm²) Die direkte Identifizierung des konzentriert vorhandenen Natriumaluminats innerhalb der auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen erscheinenden, zusammenhängenden, grauen Stellen wurde mit einer Mikrosonde Typ JXA-5 durchgeführt (Abb. 5—7).

Im topographischen bzw. Kompositions-Elektronenbild in Abb. 5 und 6 ist ein im Vergleich zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen kontrastreicheres Gebiet mit hohem Natriumaluminatgehalt gezeigt, innerhalb dessen die

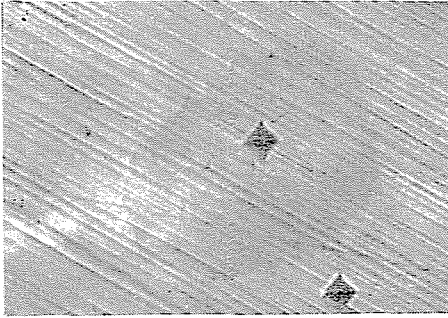


Abb. 2. Elektrokorkorn mit hexagonalförmiger Natriumaluminatverunreinigung. In reflektiertem Licht; 900 ×



Abb. 3. Lokale Natriumaluminatverunreinigung im Elektrokorkorn (graue Stelle), mit den Stellen der Mikrohärtmessungen. In reflektiertem Licht 600 ×

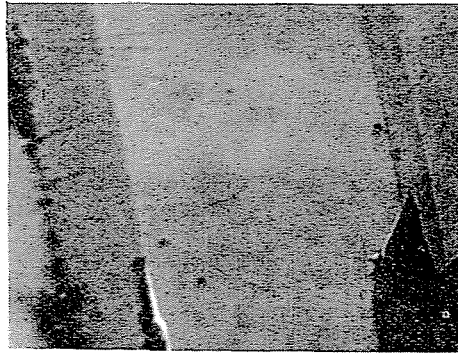


Abb. 4. Natriumaluminatverunreinigung im Elektrokorkorn. In reflektiertem Licht; 620 ×

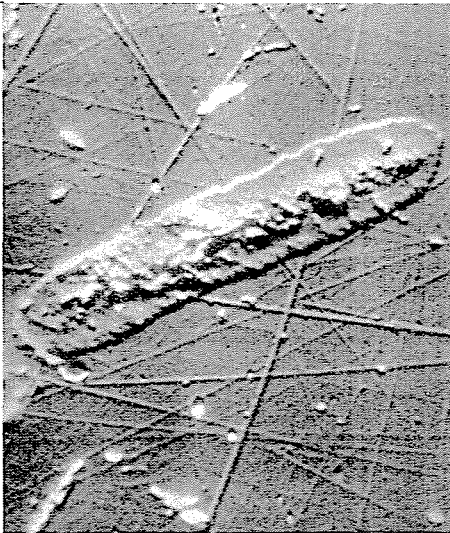


Abb. 5. Topographisches Elektronenbild der Natriumaluminatverunreinigung im Elektrokorkorn; 350 ×



Abb. 6. Kompositions-Elektronenbild der gleichen Stelle wie in Abb. 5; 350 ×

Verteilung des Natriums nach dem Na-K α -Röntgenbild (Abb. 7) gleichmäßig ist. Nach unseren Untersuchungen verliert das Natriumaluminat beim Erhitzen seinen Natriumoxidgehalt leicht. Das Entweichen (Verdampfen) des Natriumoxids geht über 900 °C allmählich vor sich, während sich das Natriumaluminat in Al₂O₃ umwandelt. Die Umwandlungstemperatur ist auch von der Ofenatmosphäre und von den Anheizbedingungen abhängig.

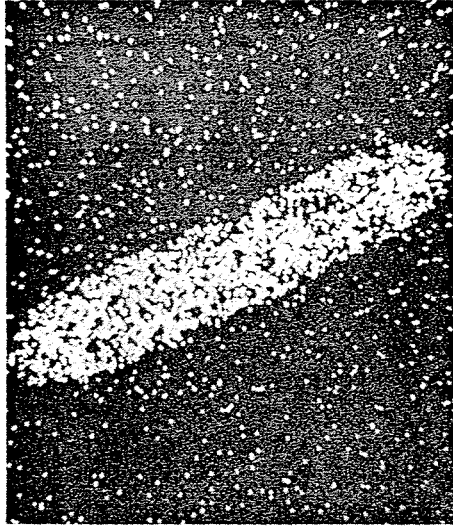


Abb. 7. Na-K α -Röntgenbild der gleichen Stelle wie in Abb. 5; 350 \times

Die Zersetzung des Natriumaluminats wird auch von der Zusammensetzung der zur Herstellung von keramischen Schleifwerkzeugen verwendeten Bindemittel beeinflusst. Auch die nach dem Brennprozeß gefertigten röntgendiffraktometrischen Aufnahmen von Schleifwerkzeugen mit Edelelektro-

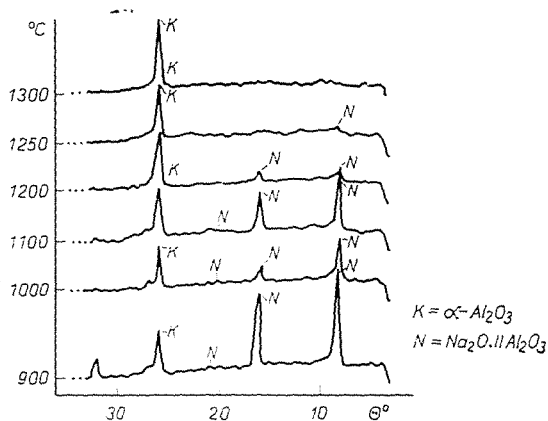


Abb. 8. Röntgendiffraktometrische Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten und abgeschreckten Schleifwerkzeug-Proben

korundkörnern und mit gefrittetem Borosilikat-Bindemittel beweisen diese Tatsache (Abb. 8) [3]. In Abb. 8 sind Röntgendiffraktionsaufnahmen von solchen Schleifwerkzeugproben zu sehen, die aus ursprünglich Natriumaluminat enthaltenden Elektrokorundkörnern mit borosilikathaltigem keramischem Bindemittel gefertigt wurden. Die Abnahme des Natriumaluminatgehaltes in den bei zunehmenden Temperaturen gebrannten und nachfolgend abgeschreckten Proben kann auf den Diffraktogrammen leicht verfolgt werden.



Abb. 9. Natriumaluminathaltige Stelle im Elektrokorundkorn, nach thermischer Behandlung Kompositions-Elektronenbild; $350\times$
1 Elektrokorundkorn; 2 Natriumaluminathaltige Stelle nach thermischer Behandlung; 3 Bindemitteltropfen



Abb. 10. Topographisches Elektronenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 9, mit Markierung der Meßstellen der Linienverteilung (weiße Linie); $350\times$

Die in den Edelektrokorundkörnern als graue Flecke erscheinenden natriumaluminathaltigen Stellen werden nach halbstündiger Wärmebehandlung bei 1300°C blendend weiß, und die ursprünglich glatten, geschliffenen Oberflächen werden porös. Das Verdampfen des Natriumoxidgehaltes wurde auch durch Mikrosondenbestimmungen bestätigt. Auf Grund der Auswertung der in den Abbildungen 9—14 dargestellten Mikrosondenaufnahmen kann festgestellt werden, daß der Na_2O -Gehalt des Elektrokorundkorns während der thermischen Behandlung in der Tat entwichen ist.

Die Elektronenbilder, die nach der thermischen Behandlung von natriumaluminathaltigen Teilen — die mit dem Bindemittel nicht in Kontakt waren — aufgenommen wurden, zeigen die veränderte Textur dieser Teile (Abb. 9—10). Bei der in Abb. 10 bezeichneten Na- bzw. Si-K α -Linienverteilung erscheint die Kornoberfläche, und zwar mit der gleichen Grundintensität wie der Na- bzw. Si-Gehalt des ursprünglichen natriumaluminathaltigen Gebiets. Die Gegenwart von Na bzw. Si kann nur im Bindemitteltropfen auf der

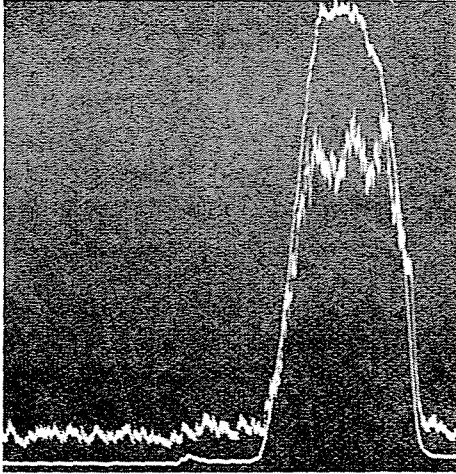


Abb. 11. Relative Intensitätsänderung des entlang der in Abb. 10 gezeigten Linie registrierten Na- bzw. Si-Gehaltes

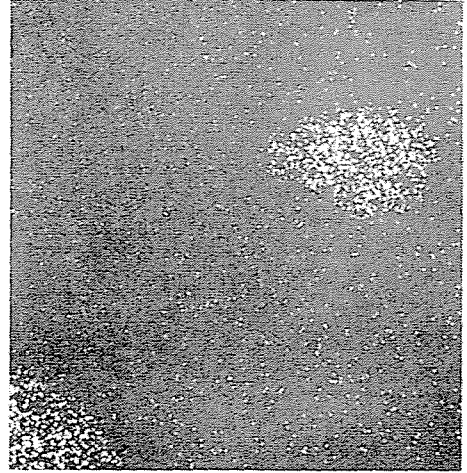


Abb. 12. Na-K α -Röntgenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 9; 350 \times



Abb. 13. Si-K α -Röntgenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 9; 350 \times

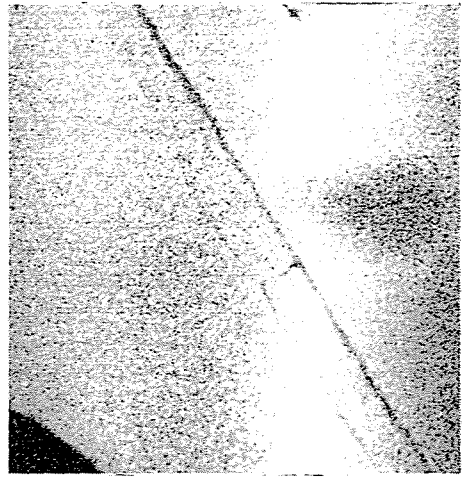


Abb. 14. Al-K α -Röntgenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 9; 350 \times

Kornoberfläche beobachtet werden. In der Na- bzw. Si-K α - Röntgenaufnahme (Abb. 12—13) weist gleichfalls nur mehr das Bindemittel die genannten Elemente auf. In Abb. 14 zeigt das Al-K α -Bild eine gleichmäßige Aluminiumverteilung, die nur von topographischen Rissen unterbrochen wird.

Bei der Untersuchung von Reaktionen, die sich zwischen den natriumaluminathaltigen Elektrokorundkörnern und den gefritteten Borosilikat-Bindemitteln während des Brennprozesses abspielen, wurde festgestellt, daß sich

ein Teil des Natriumgehaltes der mit dem Bindemittel in Kontakt stehenden Natriumaluminat-Stellen beim Brennen in der Bindemittelphase anreichert. Die Bindungsverhältnisse werden auf diese Weise gleichfalls verändert. Die Elektrokorundkörner sind in den Schleifkörpern in eine Bindemittelhülle eingebettet [3], es geben also keine solchen natriumaluminathaltigen Stellen mit »freier« Oberfläche, wie sie z. B. in Abb. 4 gezeigt wurden. Das Na_2O entweicht in das den Elektrokorund aufschließende Bindemittel. Während der Diffusion wird das Natriumoxid im Bindemittel gebunden, wodurch die aufschließende Wirkung des Bindemittels erhöht wird. Infolge dieses Vorganges wird die Kornoberfläche auf diesen Stellen mehr aufgelockert.

Über die festigkeitsvermindernde Wirkung des Natriumaluminats während des Brennens von Schleifwerkzeugen wurde in früheren Mitteilungen bereits ausführlich berichtet [3].

II. Untersuchung der Phasengrenze zwischen Elektrokorundkörnern und keramischen Bindemitteln bei keramisch gebundenen Schleifwerkzeugen

Bei der Herstellung (beim Brennen) keramisch gebundener Schleifkörper entsteht an der Elektrokorund-Bindemittel-Phasengrenze eine Übergangsschicht, die in ihrer Morphologie und Zusammensetzung von den beiden Phasen wesentlich abweicht. Diese Übergangsschicht ist die eigentliche Binde-schicht, deren Eigenschaften durch die Qualität der Schleifkorn- und Bindemittel-Komponenten und mit der Brenntechnologie empfindlich geregelt werden können.

Wir haben während der Versuchsherstellung von Schleifwerkzeugen hoher Leistungsfähigkeit die unter verschiedenen Bedingungen entstandene Übergangsschicht untersucht. Die Entstehung dieser Schicht wurde lichtmikroskopisch, elektronenmikroskopisch sowie mit Mikrosonden- und nach anderen Methoden beobachtet, und es konnten auf diese Weise neue, charakteristische Eigenschaften dieser wichtigen Phase der keramischen Bindung festgestellt werden.

Die Zusammenhänge zwischen den unter verschiedenen Umständen entstandenen Binde-schichten und den mit dem Grindo-Sonic-Gerät gemessenen E-Modulen liefern neue Gesichtspunkte und Daten zu einer genaueren Deutung der Eigenschaften keramisch gebundener Schleifwerkzeuge. Auf Grund unserer Meßergebnisse halten wir es für notwendig, bei der Wertung der Eigenschaften von Schleifwerkzeugen auch die Wirkung der Übergangsschicht zwischen dem Schleifkorn und dem keramischen Bindemittel zu berücksichtigen.

Bei der Untersuchung nach verschiedenen Methoden der Prozesse, die sich während des Brennvorganges keramisch gebundener Schleifkörper ab-

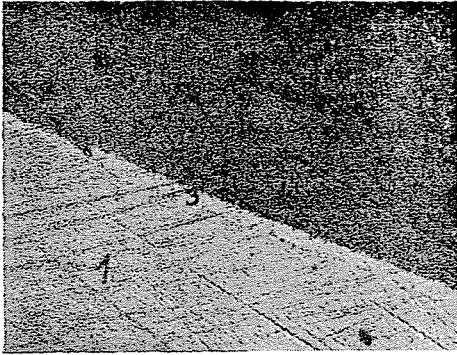


Abb. 15. Lichtmikroskopische Aufnahme der Korn-Bindemittel-Phasengrenze eines keramisch gebundenen Elektrokorund-Schleifwerkzeugs. In reflektiertem Licht; $500 \times$ 1 Elektrokorundkorn; 2 Keramisches Bindemittel; 3 Bindschicht



Abb. 16. Lichtmikroskopische Aufnahme von der Korn-Bindemittel-Phasengrenze eines keramisch gebundenen Elektrokorund-Schleifwerkzeugs. In reflektiertem Licht; $1000 \times$ 1 Elektrokorundkorn; 2 Keramisches Bindemittel; 3 Bindschicht

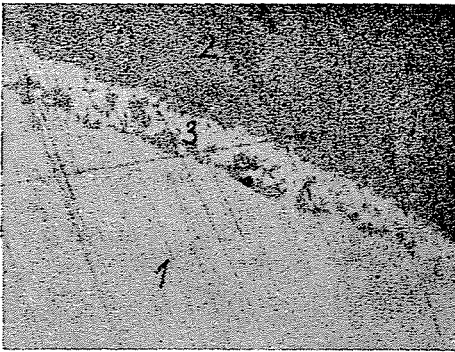


Abb. 17. Lichtmikroskopische Aufnahme von der Korn-Bindemittel-Phasengrenze eines keramisch gebundenen Elektrokorund-Schleifwerkzeugs. In reflektiertem Licht; $500 \times$ 1 Elektrokorundkorn; 2 Keramisches Bindemittel; 3 Bindschicht



Abb. 18. Lichtmikroskopische Aufnahme von der Korn-Bindemittel-Phasengrenze eines keramisch gebundenen Elektrokorund-Schleifwerkzeugs. In reflektiertem Licht; $500 \times$ 1 Elektrokorundkorn; 2 Keramisches Bindemittel; 3 Bindschicht

spielen, haben wir festgestellt, daß an der Schleifkorn-Bindemittel-Phasengrenze eine deutlich wahrnehmbare neue Phase erscheint, die wir Übergangs- oder Bindschicht nennen [3, 10]. Diese beim Brennen der Schleifwerkzeuge entstehende Schicht (in der Größenordnung von etwa $10 \mu\text{m}$) verhält sich infolge physikalisch-chemischer Prozesse zwischen Bindemittel und Elektrokorundkörnern auch bei lichtoptischen Untersuchungen abweichend. Dies wird durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schleifwerkzeug-Proben bestätigt (Abb. 15—18). In Abb. 15 ist eine Zone auf der Elektrokorund-Korn-grenze dargestellt. Diese Zone hängt mit dem Korn noch zusammen, weist

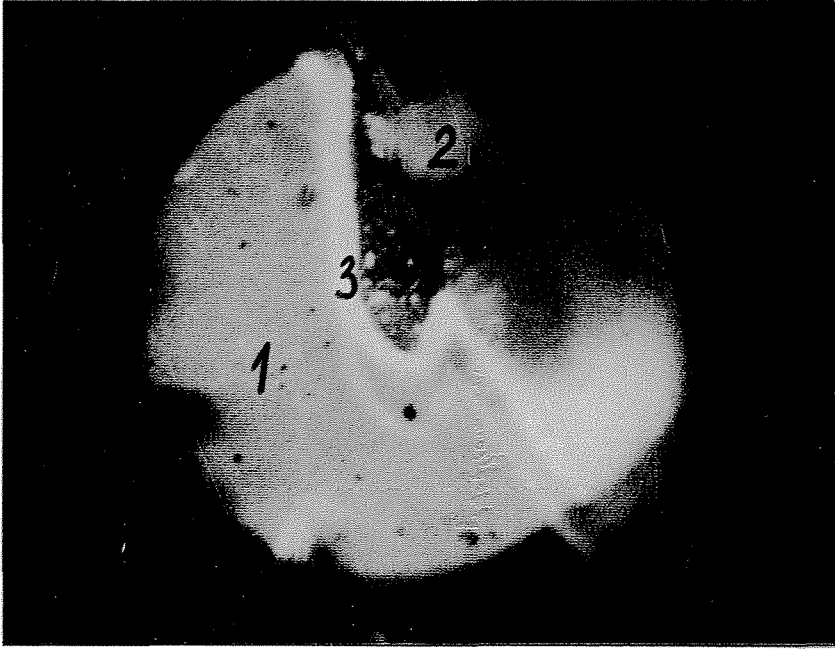


Abb. 19. Kathodenlumineszenzaufnahme der Elektrokorund-Bindemittel-Phasengrenze; $300\times$
1 Elektrokorundkorn; 2 Keramisches Bindemittel; 3 Bindschicht

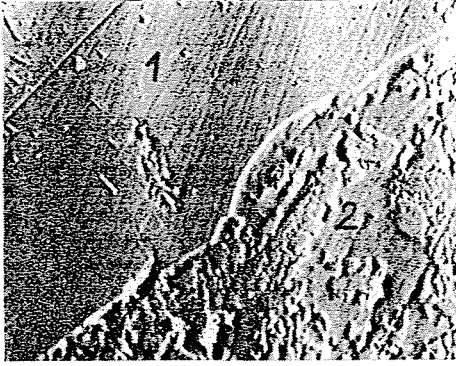


Abb. 20. Mikrosondenaufnahme der Phasengrenze zwischen Elektrokorkorn (1) und keramischem Bindemittel (2). Topographisches Elektronenbild; 440 \times



Abb. 21. Al-K α -Röntgenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 20

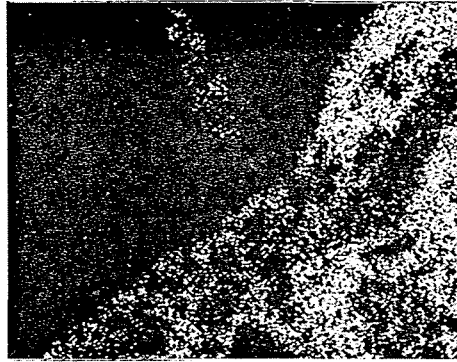


Abb. 22. Si-K α -Röntgenbild des gleichen Gebiets wie in Abb. 20

jedoch einen abweichenden Brechungsindex auf. Die bindemittelseitige Grenze dieser Schicht zeigt in Abb. 16 keine Kontinuität mehr, sondern weist eine gewisse Gliederung auf. Beim Brennvorgang werden die Korundkörner durch das geschmolzene Bindemittel aufgeschlossen. Während der Spitzentemperatur-Periode »schwimmen« die an der Korundkorn-Phasengrenze aufgelockerten Mikrokristalle und Korundteilchen in Abhängigkeit von der Viskosität der Bindemittelschmelze auf verschiedene Entfernungen vom Elektrokorkorn weg. Die Abbildungen 17 und 18 veranschaulichen diesen Vorgang.

Die Existenz und der eigenartige Charakter der Übergangsschicht sollen auch mit einer Kathodenlumineszenz-Aufnahme (Abb. 19) verdeutlicht werden. Die Zusammensetzung und Textur ihrer Umgebung wurde im weiteren nach elektronenoptischen Methoden untersucht.

Eine eingehendere Analyse der Abbildungen 20—22 beweist, in Einklang mit den in Abb. 18 veranschaulichten Tatsachen, daß sich die von den Elektro-

korund-Schleifkörnern bei einem zu langen Brennprozeß abgetrennten und in die Bindemittelphase abgewanderten Mikrokristalle sowie die Mikrokristall-Aggregate im keramischen Bindemittel verteilen. Während des weiteren Fortschreitens des Brennprozesses werden die »abgeschwommenen« Korund-Teilchen im borosilikathaltigen Bindemittel aufgeschlossen. Infolge des Aufschlusses nimmt der Al_2O_3 -Gehalt des Bindemittels dermaßen zu, daß sich auch der Erweichungspunkt bzw. die Deformationstemperatur um mehrere



Abb. 23. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Korund-Mikrokristallbündeln von unterschiedlicher Größe und Orientierung; 21 000 \times

hundert $^{\circ}\text{C}$ erhöhen. Es läßt sich z. B. mit dieser Tatsache erklären, daß unter Anwendung eines an sich bei etwa 1100 $^{\circ}\text{C}$ erweichenden Bindemittels Schleifwerkzeuge noch bei 1300 $^{\circ}\text{C}$ ohne Deformationsgefahr hergestellt werden können.

Werden beim Brennen keramisch gebundener Schleifkörper die für die Entstehung der Bindung bzw. Bindschicht optimale Temperatur und Brenndauer angewandt, so kann die Auflockerung und Zerstörung der bereits entstandenen Übergangsschichten vermieden werden. Ein solcher Fall ist in Abb. 15 dargestellt, wo die Textur mit einem Elektronenmikroskop untersucht wurde. Um die eindeutige Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erleichtern, werden die Aufnahmen der Elektrokorund- und Bindemitteltextur auch einzeln (Abb. 23—26) gezeigt.

Durch die Aufnahmen mit der Elektronen-Mikrosonde vom System Elektrokorund—Bindeschicht—Bindemittel sollten unsere bisherigen Feststellungen kontrolliert und bestätigt werden.

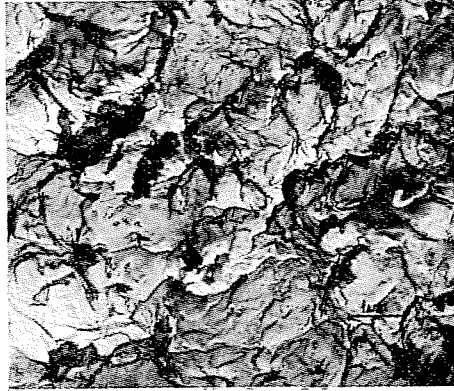


Abb. 24. Mikrotextur des keramischen Bindemittels. Elektronenmikroskopische Aufnahme; 15 000 ×



Abb. 25. Durch thermische Behandlung, unter optimalen Umständen entstandene Übergangsschicht (1) an der Phasengrenze zwischen Elektrokorundkorn (2) und keramischem Bindemittel (3). Elektronenmikroskopische Aufnahme; 21 500 ×



Abb. 26. Durch thermische Behandlung unter optimalen Umständen entstandene Übergangsschicht (1) an der Phasengrenze zwischen Elektrokorundkorn (2) und keramischem Bindemittel (3). Elektronenmikroskopische Aufnahme; 21 500 ×

Um die Schleifkorn—Bindemittel-Phasengrenze genauer zu charakterisieren, wurden die Linienverteilung der wichtigsten Schleifkorn- und Bindemittelkomponenten (Al, Si, K) in der Umgebung der Aluminiumoxid—Bindemittel-Phasengrenze untersucht. Aluminium ist außer dem Elektrokorund in relativ geringeren Mengen auch im keramischen Bindemittel enthalten, während Silizium und Kalium nur im Bindemittel vorhanden sind. Abb. 27 veranschaulicht die für die Mikrosonden-Aufnahmen entsprechend vorbereiteten Proben unter Angabe der Meßstellen. In Abb. 28 sind die Aufnahmen der Linienverteilung der drei genannten chemischen Elemente dargestellt.



Abb. 27. Lichtmikroskopische Aufnahme der polierten Oberfläche keramisch gebundener Elektrokorund-Schleifwerkzeuge. Die hellen Stellen bedeuten die Elektrokorundkörner, die grauen das keramische Bindemittel und die dunkle Phase zeigt das umhüllende Harz. Die weiße Linie zeigt die Meßstelle der Linienverteilung von Al, Si und K; Vergr.: 240 ×

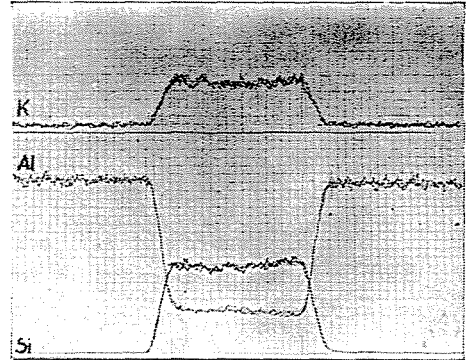


Abb. 28. Linienverteilung des Al-, Si- und K-Gehaltes im keramisch gebundenen Elektrokorund-Schleifwerkzeug, in der Reihenfolge Elektrokorundkorn—Bindemittel—Elektrokorundkorn

In Abb. 28 ist es gut zu beobachten, daß die Aluminiumkonzentration an der Phasengrenze zwischen Elektrokorundkorn und keramischem Bindemittel abnimmt, die Konzentration des Siliziums und Kaliums hingegen zunimmt. Innerhalb des Schleifkorns ist die Aluminiumkonzentration praktisch gleichmäßig.

Die Aufnahmen der Verteilung der einzelnen Elemente wurden entlang einer 200 μm langen Linie der Probenoberfläche bereitet.

Zusammenhang zwischen dem E-Modul der Schleifwerkzeuge und der Übergangsschicht:

Auf Grund der zahlreichen übereinstimmenden Messungen während der systematischen, experimentellen Herstellung von Schleifwerkzeugen wurde festgestellt, daß zwischen der beim Brennen entstandenen Bindschicht und dem mit dem Grindo-Sonic-Gerät gemessenen E-Modul ein meßbarer und auswertbarer Zusammenhang besteht.

Vom Gesichtspunkte der Herstellung und Anwendung ist die Bestimmung der optimalen Brennbedingungen unbedingt nötig. In der Praxis ist zur Zeit die Brenndauer immer länger als erforderlich; die endgültige Übergangsschicht kommt daher immer als Ergebnis zahlreicher Bildungs-, Zersetzungs- und Rekombinationsreaktionen zustande. Durch mehrfache Wiederholung der Zersetzung und Rekombination können die Bindungseigenschaften empfindlich geändert werden. Das Entstehen und die Rekombination der primären Bindeschicht lassen sich mit Druckfestigkeitsmessungen des Schleifwerkzeuges verfolgen [3, 10] (Abb. 29).

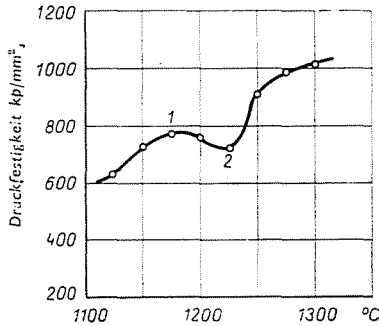


Abb. 29. Druckfestigkeiten von bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Schleifwerkzeugen 1 Entstehung der primären Übergangsschicht; 2 Beginn des Zersetzungsprozesses

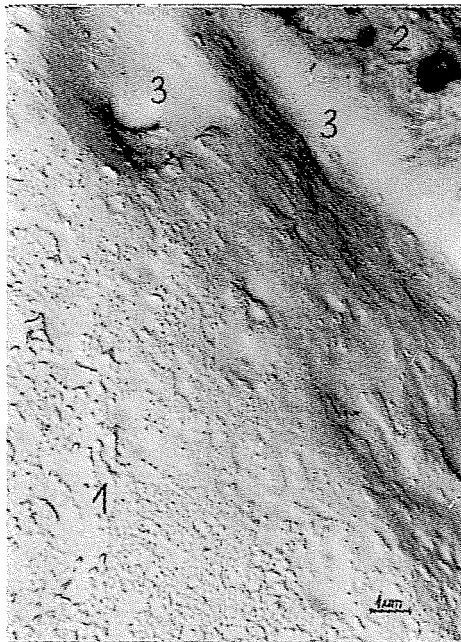


Abb. 30. Elektronenmikroskopische Aufnahme der primären Bindeschicht (3) zwischen Elektrokorkorn (1) und keramischem Bindemittel (2); 10 500 ×

Abb. 30 zeigt das elektronenmikroskopische Bild der Textur der Übergangsschicht zwischen Elektrokorundkorn und keramischem Bindemittel. In Abb. 31 kann beobachtet werden, daß die Trennung der Mikrokristalle voneinander (also der Beginn des Rekombinationsprozesses) bereits begonnen hat. Abb. 32 veranschaulicht das Fortschreiten dieses Prozesses. Werden Schleifwerkzeuge der gleichen Zusammensetzung bei gleicher Temperatur

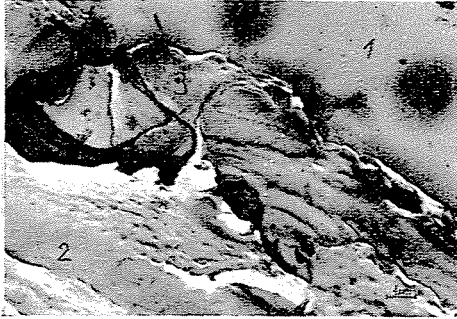


Abb. 31. Bindschicht (2) zwischen Elektrokorundkorn (1) und keramischem Bindemittel zu Beginn des Rekombinationsprozesses, mit den Elektrokorund-Mikrokristallen (3). Elektronenmikroskopische Aufnahme; 10 500 ×

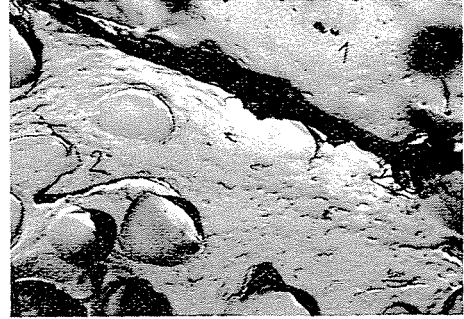


Abb. 32. Bindschicht (2) zwischen Elektrokorundkorn (1) und auf dem Bild nicht sichtbarem keramischem Bindemittel, nach fortgeschrittenem Rekombinationsprozeß. Elektronenmikroskopische Aufnahme; 10 500 ×

verschieden lang gebrannt, so können über die Änderung des Elastizitätsmoduls die Entstehung der Übergangsschicht und ihre Rekombinationsprozesse verfolgt werden. Mit dem Fortschreiten dieses Prozesses erfolgt eine regelmäßige Änderung des E-Moduls. Diese Änderung hat die gleiche Tendenz wie die in Abb. 16 dargestellte Festigkeitskurve (Tab. 2).

Tabelle 2

| Behandlungsdauer der Schleifwerkzeuge bei der Spitztemperatur, (Minuten) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| E-Modul, kN/mm ² | 38,99 | 38,28 | 43,85 | 39,40 | 43,47 |

Diese Tatsache ist unserer Meinung nach deshalb von entscheidender Bedeutung, weil ihre Kenntnis die Herstellung von Schleifwerkzeugen mit geregelten Eigenschaften ermöglicht.

III. Untersuchung der Bindschicht zwischen den Siliziumkarbidkörnern und den keramischen Bindemitteln

Nach den bisher geschilderten Forschungen entsteht auf der Korundkorn—Bindemittel-Phasengrenze bei hoher Temperatur auf Wirkung des glasartigen Bindemittels eine mehr oder weniger gut erkennbare Bindschicht. Zur Bindung des Siliziumkarbids können aber keine glasartigen Bindemittel verwendet werden, da diese während des Brennens zur Zersetzung des SiO führen. Die bewährten Bindemittel des Siliziumkarbids können daher keine Schmelzen sein, sie sind eher dem Porzellan ähnlich. Der Charakter der auf Wirkung porzellanartiger Bindemittel entstandenen Phasengrenze wurde elektronenmikroskopisch und mit der Mikrosonde untersucht. Zur genaueren Charakterisie-

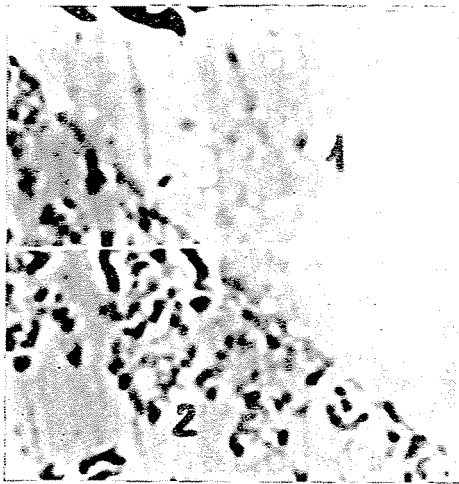


Abb. 33. Kompositions-Elektronenbild der Phasengrenze zwischen Siliziumkarbidkorn (1) und keramischem Bindemittel (2), mit der Meßstelle der Linienverteilung (weiße Linie) $1200\times$

rung der Phasengrenze zwischen Siliziumkarbid und Bindemittel wurden auch in diesem Falle die wichtigeren Komponenten der einzelnen Phasen verwendet. Wie aus den Abbildungen 33—35 auf Grund der Linienverteilungskurve des Siliziums und Aluminiums ersichtlich ist, tritt die Konzentrationsänderung in der Grenzschicht ohne Wesentlichen Übergang auf.

Die Abbildung der Grenzschicht mit größerem Auflösungsvermögen erfolgte mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen (Abb. 36—40). Auf diesen Aufnahmen läßt sich das Siliziumkarbid vom keramischen Bindemittel auf Grund der abweichenden Mikrotextur eindeutig unterscheiden.

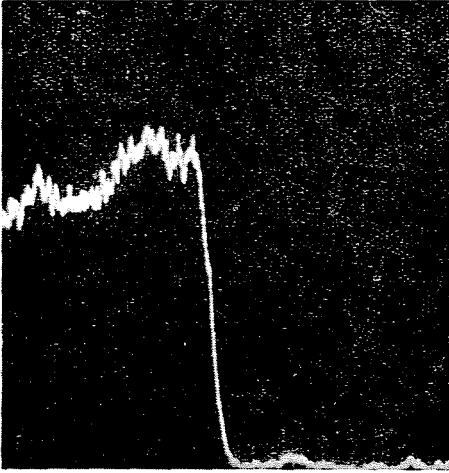


Abb. 34. Relative Intensitätsänderung des entlang der Linie in Abb. 33 registrierten Si-Gehaltes

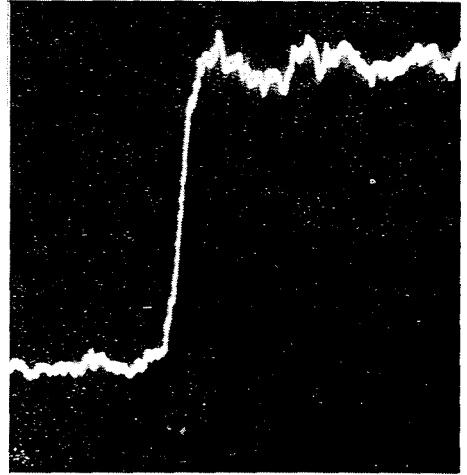


Abb. 35. Relative Intensitätsänderung des entlang der Linie in Abb. 33 registrierten Al-Gehaltes

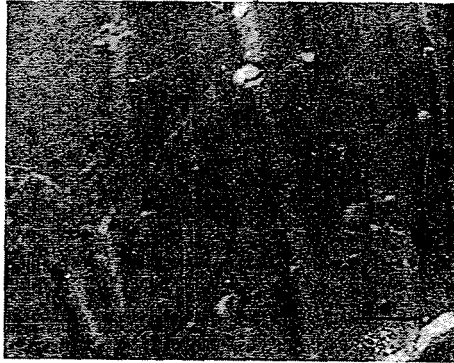


Abb. 36. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Siliziumkarbidkorns; 33 000 ×

Zwischen diesen beiden Phasen ist die in ihrer Morphologie charakteristisch abweichende Schicht in jedem Falle zu erkennen, die sich während des Brennvorganges bildet und die entsprechend feste bzw. beschaffene Bindung sichert. Wird die Breite dieser Schicht mit der der bereits behandelten Übergangsschicht zwischen Elektrokorund und keramischem Bindemittel verglichen, so findet man, daß dieser Wert beim Siliziumkarbid nur einige μm beträgt. Die Entstehung der Bindschicht erfolgt beim Brennen, indem das Bindemittel die Oberflächenschicht des Siliziumkarbids zu SiO_2 oxidiert und dann selbst an dieser dünnen SiO_2 -Schicht haftet.

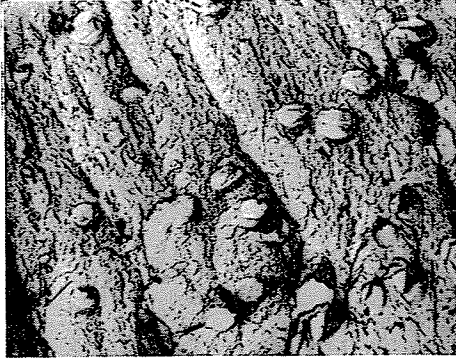


Abb. 37. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Textur von zur Bindung von Siliziumkarbid verwendetem keramischem Bindemittel; 5500 ×

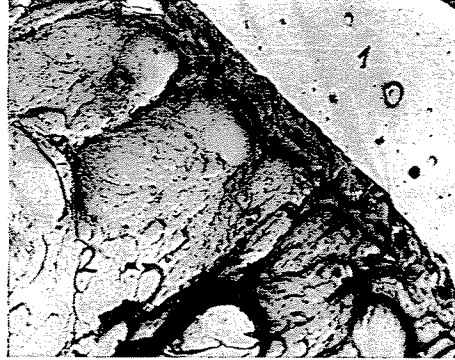


Abb. 38. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Phasengrenze (3) zwischen Siliziumkarbidkorn (1) und keramischem Bindemittel (2); 5000 ×

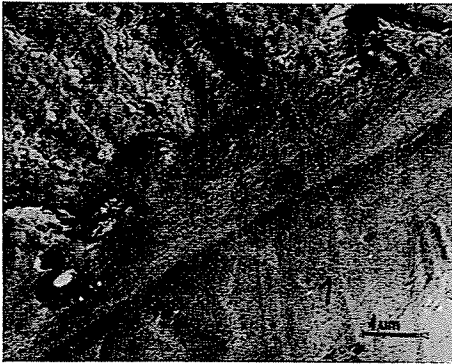


Abb. 39. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Phasengrenze (3) zwischen Siliziumkarbidkorn (1) und einem anderen Bindemittel (2) als in Abb. 38; 16 500 ×



Abb. 40. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Phasengrenze (3) zwischen Siliziumkarbidkorn (1) und keramischem Bindemittel (2) (die gleiche Probe wie in Abb. 38, nach abweichender thermischer Behandlung); 36 000 ×

Die Einbettung der Siliziumkarbidkörner in das Bindemittel und die Verbindung der Bindemittelhüllen miteinander weichen von denen der Korund-Werkzeuge auch wegen den bereits erwähnten unterschiedlichen Bindemitteltypen ab. Das schwer schmelzbare Bindemittel bildet auf den Körnern keine kontinuierliche Hülle (Abb. 41 und 42). Der nichtglasartige Charakter tritt auch in der Mikromorphologie der die einzelnen Siliziumkarbidkörner verbindenden Bindemittelbrücken in Erscheinung (Abb. 43—44). In Abb. 44 sind die mikrokristalline Textur des Bindemittels und deren Verbindungsart plastisch dargestellt.

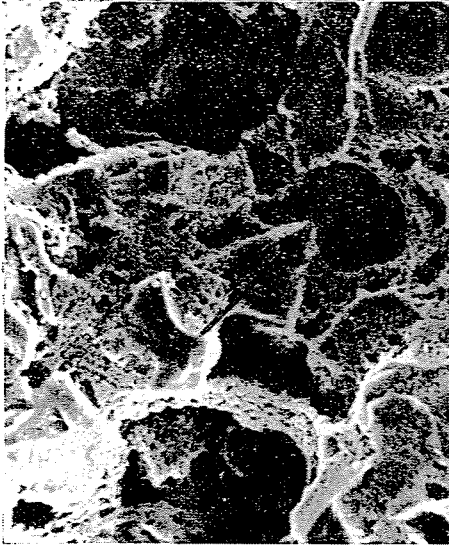


Abb. 41. Scanning-elektronenmikroskopische Aufnahme der Textur eines keramisch gebundenen Siliziumkarbid-Schleifwerkzeugs; 1000 \times . Unter dem weißen keramischen Bindemittel, das die Siliziumkarbidkörner zusammenhängend bedeckt, können die ursprünglichen Körner nur in Umrisen erkannt werden. Die dunklen Stellen sind Luftporen.

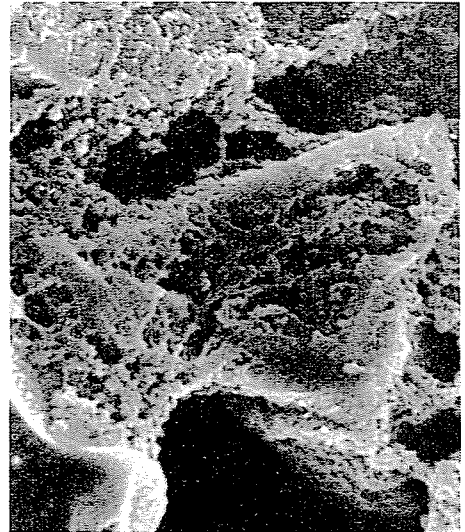


Abb. 42. Scanning-elektronenmikroskopische Aufnahme der Textur eines keramisch gebundenen Siliziumkarbid-Schleifwerkzeugs; 3000 \times . (Vergrößerung des in Abb. 41 mit Pfeil bezeichneten Teils)

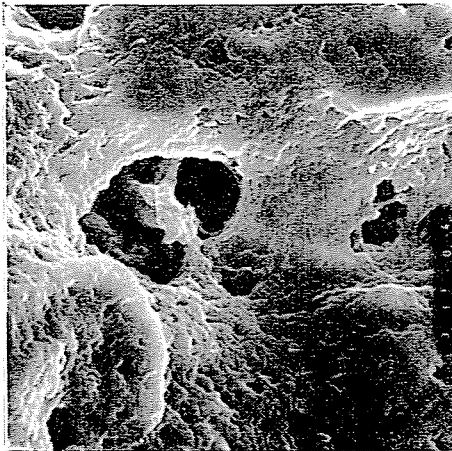


Abb. 43. Mikrostruktur der die Siliziumkarbidkörner verbindenden Bindemittelhülle (1) und der Bindemittelbrücken (2). Scanning-elektronenmikroskopische Aufnahme; 3000 \times .

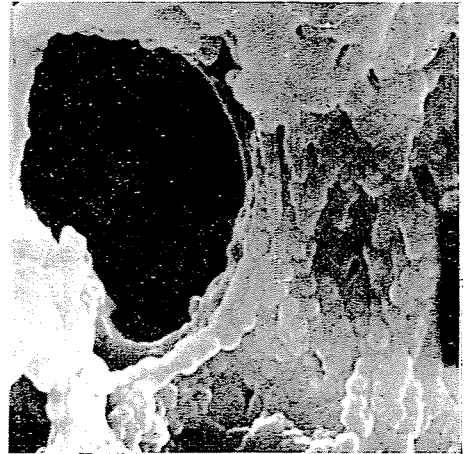


Abb. 44. Mikrostruktur der keramischen Bindemittelbrücken (2), scanning-elektronenmikroskopische Aufnahme; 10 000 \times . (Vergrößerung des mittleren Teils von Abb. 43, die zusammenhängenden dunklen Stellen sind Luftporen)

Zusammenfassung

Die Mikrotextur von keramischen Stoffen auf Aluminiumoxid- und Siliziumkarbid-Basis wurde licht- und elektronenmikroskopisch, mit der Elektronenmikrosonde und dem Scanning-Elektronenmikroskop sowie mit Röntgendiffraktions-, Mikrohärte- und Tonfrequenz Elastizitätsmodulmessungen untersucht. Die komplexen Forschungsergebnisse werden in drei Teilen besprochen.

a) Außer der Identifizierung des Natriumaluminats, der Begleiterkomponente von Elektrokorunden nach verschiedenen, einander ergänzenden Methoden beweist der Verfasser auch die Tatsache, daß diese Verbindung unter entsprechenden Wärmebehandlungsbedingungen zersetzt und beseitigt werden kann.

b) Während der Bindung des Elektrokorunds mit glasartigen (z.B. borosilikathaltigen) Bindemitteln entsteht an der Phasengrenze dieser zwei Komponenten eine Grenzschicht von meßbarer Stärke und untersuchter Zusammensetzung. Die Entstehung dieser Schicht und die auf ihre Zersetzung folgende Rekombination können die Eigenschaften keramisch gebundener Schleifwerkzeuge unter bestimmten und kontrollierten Wärmebehandlungsbedingungen (Brennbedingungen) empfindlich beeinflussen. Dieser Einfluß läßt sich durch Tonfrequenz-Elastizitätsmodulmessungen genau bestimmen und erklären.

c) An der Phasengrenze zwischen Siliziumkarbidkörnern und den nicht schmelzbaren Bindemitteln entsteht ebenfalls eine meßbare Grenzschicht, deren Stärke jedoch nur einige μm oder noch weniger beträgt.

Literatur

1. J. HOLLÓ, I. SZE BÉNYI, F. SZABADVÁRY: Magyar Kémikusok Lapja, **6**, 266 (1971).
2. W. D. KINGERY: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York, London, (1960).
3. M. MOSER: Keramisch gebundene Schleifwerkzeuge, Akademie Verlag, Budapest (1971) (ung.).
4. E. KOBERSTEIN: Z. für anorg. und allg. Chem., **278**, 194 (1955).
5. M. MOSER, L. VAJTA, I. SZE BÉNYI: Kémiai Közlemények, **33**, 255 (1970) (ung.).
6. R. C. DE VRIES, W. L. ROTH: J. of the Amer. Ceramic Society, **52**, 364 (1969).
7. M. HARATA: Materials Research Bulletin, **6**, 461 (1971).
8. M. MOSER, L. VAJTA, I. SZE BÉNYI: Periodica Polytechn., **15**, 129 (1971).
9. C. A. BEEVERS, M. A. S. ROSS: Z. für Kristallographie, **97**, 59 (1937).
10. M. MOSER: Annals of the C. I. R. P., **18**, 679 (1971).
11. A. DECNEUT, R. SNOYERS, I. PETERS: CRIF MC, **36** (1970).
12. A. F. B. PRESLAND, D. L. TRIMM: Micron, **1**, 52 (1969).
13. J. V. P. LONG: Physical methods in determinative mineralogy, p. 215–260. Red. J. Zussman., London—New York, Academic Press, 1965.
14. Gy. PANTÓ: Berichte der Ung. Akad. d. Wiss., **3**, 263 (1964).

Dr. Miklós MOSER, Budapest, XI., Budafoki út 8, Ungarn