



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ceramic
Materials
Engineering



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe

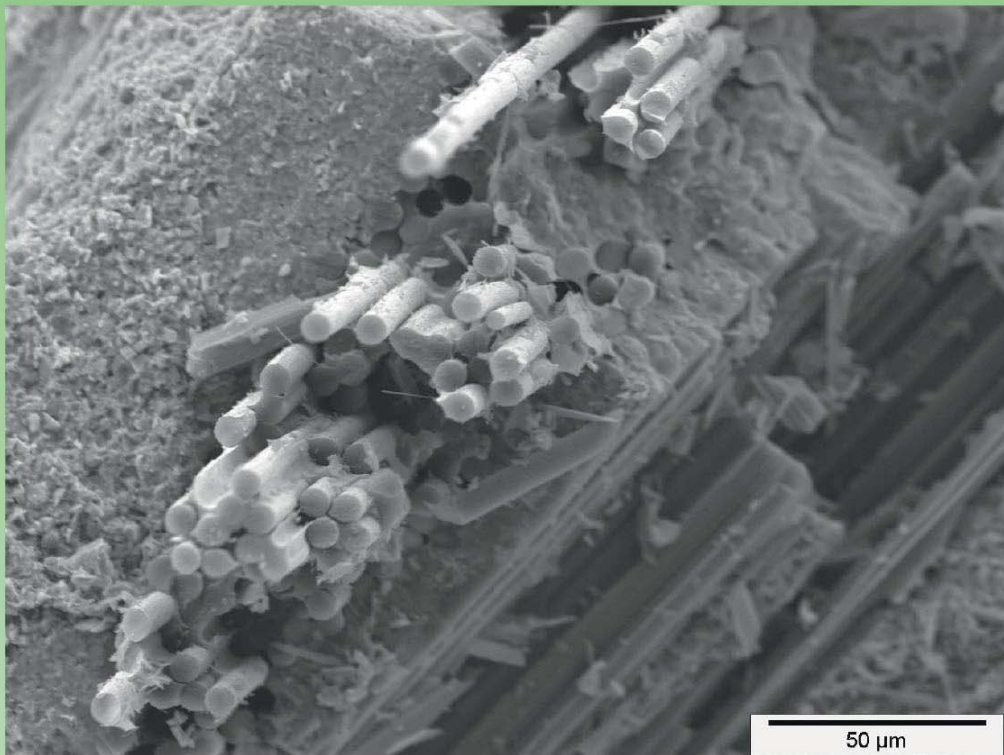
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 11

Franziska Lenz

Entwicklung eines kohlenstofffaser- verstärkten Verbundwerkstoffes mit MAX-Phasen (Ti_3SiC_2) enthaltender Matrix



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.- Ing. Walter Krenkel

Band 11





Entwicklung eines kohlenstofffaserverstärkten Verbundwerkstoffes mit MAX-Phasen (Ti_3SiC_2) enthaltender Matrix

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

von

Dipl.-Ing. Franziska Lenz

aus

Nürnberg

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel
Zweitgutachter:	Prof. rer.nat. Monika Willert-Porada
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Juni 2016

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 978-3-7369-9309-9

eISBN 978-3-7369-8309-0

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung und Zielsetzung.....	3
3. Stand der Technik	8
3.1. Keramische Faserverbundwerkstoffe	8
3.1.1. Zähigkeitssteigernde Mechanismen	10
3.1.2. Herstellung nichtoxidischer keramischer Faserverbundwerkstoffe	12
3.1.3. Anwendungen.....	21
3.2. MAX-Phasen	22
3.3. MAX-Phase im System Ti-Si-C: Ti_3SiC_2	24
3.3.1. Die Synthese von Ti_3SiC_2	25
3.3.2. Eigenschaften.....	27
4. Experimentelles	30
4.1. Ausgangsmaterialien	30
4.1.1. Kohlenstoffpulver.....	30
4.1.2. Siliziumpulver	31
4.1.3. Titanpulver	31
4.1.4. Titankarbidpulver	31
4.1.5. Phenolharz	31
4.1.6. Kohlenstofffasergewebe	31
4.1.7. Siliziumgranulat	32
4.2. Herstellung der Presslinge für Reaktivitätsuntersuchungen.....	32
4.3. Herstellung der keramischen Verbundwerkstoffe.....	33
4.3.1. CFK-Fertigung	33
4.3.2. Pyrolyse	35
4.3.3. Silizierung.....	36



4.4. Charakterisierungsmethoden	39
4.4.1. Lichtmikroskopische Untersuchungen	39
4.4.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	39
4.4.3. Röntgenographische Untersuchungen	40
4.4.4. Ermittlung des Faservolumengehalts.....	41
4.4.5. Ermittlung der Dichte und offenen Porosität.....	41
4.4.6. Messung der Längenänderung.....	42
4.4.7. Ermittlung der thermischen Eigenschaften.....	43
4.4.8. Ermittlung der Biegefestigkeit.....	44
5. Ergebnisse und Diskussion	46
5.1. Bildungsbedingungen der MAX-Phase Ti_3SiC_2	46
5.1.1. Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur	47
5.1.2. Variation der Auslagerungsdauer	54
5.1.3. Variation der Kohlenstoffart.....	55
5.1.4. Siliziuminfiltration in Titan-Kohlenstoff-Körper	58
5.1.5. Substitution von Titan durch Titankarbid.....	59
5.1.6. Schlussfolgerungen für die MAX-Phasenbildung in Verbundwerkstoffen.....	61
5.2. Phänomenologische Beschreibung der Rissentstehung während der Pyrolyse .	63
5.2.1. Thermisches Verhalten der Einzelkomponenten	63
5.2.2. Rissentstehung in Matrixproben.....	66
5.2.3. Rissentstehung in Verbundwerkstoffen.....	69
5.2.4. Modell zur Rissentstehung in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt.....	72
5.3. Herstellung von Matrixmischungen mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt	74
5.3.1. Thermische Eigenschaften der Matrixmischungen	75
5.3.2. Mikrostruktur.....	81
5.4. Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen mit MAX-Phasenhaltiger Matrix	83
5.4.1. CFK-Herstellung	84
5.4.2. Pyrolyse der CFK-Körper.....	88



5.4.3. Silizierung der C/C-TiC-Körper	97
5.4.4. Biegefestigkeit	103
6. Zusammenfassung und Ausblick	109
7. Summary and Outlook.....	113
8. Anhang.....	117
8.1. Literaturverzeichnis	117
8.2. Abbildungsverzeichnis.....	127
8.3. Tabellenverzeichnis	132
8.4. Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen	134



Abkürzungsverzeichnis

BSE	Back Scattered Electrons, Rückstreuelektronen
C/C	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
C/C-SiC	Kohlenstofffaserverstärkter Verbundwerkstoff mit einer Matrix aus Kohlenstoff und Siliziumkarbid
C/C-TiC	Kohlenstofffaserverstärkter Verbundwerkstoff mit einer Matrix aus Kohlenstoff und Titankarbid
C-Faser	Kohlenstofffaser
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CMC	Ceramic Matrix Composite, keramischer Verbundwerkstoff
CVI	Chemical Vapour Infiltration, Chemische Gasphaseninfiltration
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DTA	Differentialthermische Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FTIR-Spektroskopie	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
Ge-Detektor	Germaniumdetektor
Gew.-%	Gewichtsprozent
Hexa	Hexamethylentetramin
HIP	Heißisostatisches Pressen
HT-Faser	Hochfeste Faser (high tenacity)
HP	Heißpressen
ISAS	Institute of Space and Astronautical Science
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency
LPI	Liquid Polymer Infiltration
LSI	Liquid Silicon Infiltration, Flüssigsilizierung
LVDT	linear variabler Differential-Transformator
PDS	Pulse Discharge Sintering
PhC	Kohlenstoffrückstand des Phenolharzes nach der Pyrolyse (1000 °C, 30 min, Argon)
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSiC	Rekristallisiertes Siliziumkarbid



RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Moulding
SE	Sekundärelektronen
SHS	Self-propagating High-temperature Synthesis, Verbrennungssynthese
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _m	Schmelztemperatur
Vol.-%	Volumenprozent
x-/y-Richtung	Orientierung im Verbundwerkstoff längs der Faserachsen
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
z-Richtung	Orientierung im Verbundwerkstoff senkrecht zu den Fasergewebelagen
CO	Kohlenstoffmonoxid
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid
SiO	Siliziummonoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid
TiC, TiC _x , Ti ₃ C ₂ , Ti ₈ C ₅	Titankarbide
TiN	Titannitrid
TiSi ₂	Titandisilizid
Ti ₅ Si ₃ /Ti ₅ Si ₃ C _x	Titansilizid, Vorstufe zur MAX-Phase Ti ₃ SiC ₂
Ti ₃ SiC ₂	Titansiliziumkarbid
TiO ₂	Titandioxid



Formelverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
φ_F	Faservolumengehalt	[Vol.-%]
V_F	Faservolumen	[cm ³]
V_{ges}	Gesamtvolumen der Probe	[cm ³]
m_F	Masse der Fasern	[g]
ρ_F	Dichte der Fasern	[g/cm ³]
ρ_{roh}	Rohdichte	[g/cm ³]
ρ_{sch}	scheinbare Dichte	[g/cm ³]
m_1	Trockenmasse	[g]
m_2	Auftriebsmasse	[g]
m_3	Feuchtmass	[g]
ρ_{H_2O}	Dichte des Wassers	[g/cm ³]
m_{Si}	Masse des Siliziums	[g]
ρ_{Si}	Dichte des Siliziums	[g/cm ³]
$e'_{C/C}$	Porosität des C/C-Körpers	[%]
$V_{C/C}$	Volumen des C/C-Körpers	[cm ³]
K	Konvertierungsgrad	[-]
k_v	Molvolumenkoeffizient	[-]
$m_{C/C}$	Masse des C/C-Körpers	[g]
h	Steighöhe	[m]
σ	Oberflächenspannung	[MPa]
α	Benetzungswinkel	[°]
ρ	Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
r	Kapillarradius	[m]
e'	Porosität	[%]
λ	Wellenlänge des Röntgenstrahls	[m]
d	Netzebenenabstand	[m]
θ	Beugungswinkel	[°]
F	Kraft	[N]



$L_{\text{au\ss en}}$	Auflagerabstand	[m]
b	Probenbreite	[m]
h	Probenhöhe	[m]
l	Probenlänge	[m]
σ_b	Biegespannung	[MPa]
ε	Bruchdehnung	[%]
f_{max}	Verschiebeweg des Stempels	[m]
ΔH	Reaktionsenthalpie	[J/mol]



1. Einleitung

Höher, Schneller, Stärker! – Unter diesem Motto finden alle vier Jahre die Olympischen Spiele statt. Nicht nur im Sport, sondern auch in vielen anderen Bereichen unseres alltäglichen Lebens lässt sich dieser Slogan immer wieder finden. Und so ist es nicht verwunderlich, dass die Technik mit immer neueren Produkten, die die vorherigen Entwicklungen genau in diesen Eigenschaften übertreffen, auf den Markt drängt. Innovative Lösungsansätze sowie neue Materialien versprechen die Erschließung neuer Anwendungen und die Substitution von ineffizient eingesetzten Werkstoffen.

Keramiken zeigen gegenüber den anderen Materialklassen durch ihre Hochtemperaturbeständigkeit und geringe Dichte ihre Vorzüge. Der Nachteil von Keramiken liegt in ihrer Sprödigkeit, so dass sie nur nach einer keramikgerechten Auslegung als Strukturbauteile konstruktiv Einsatz finden.

Dieser Sprödigkeit wird bei Keramiken durch die Verwendung einer Faserverstärkung entgegengewirkt. Ein Verfahren zur Herstellung dieser faserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffe (CMC, Ceramic Matrix Composite) ist das LSI (Liquid Silicon Infiltration, Flüssigsilizierung)-Verfahren. Es untergliedert sich in drei Verfahrensschritte. In der Formgebung wird ein Kohlenstoff (C)-faserverstärkter Kunststoff hergestellt, der in der anschließenden Pyrolyse in eine C-faserverstärkte Kohlenstoffpreform (C/C) überführt wird. Als letzter Schritt schließt sich die Silizierung an, in der in das offene Rissystem des C/C-Körpers schmelzflüssiges Silizium infiltriert wird, das mit dem Kohlenstoff der Preform zu Siliziumkarbid reagiert. Durch die Entwicklung dieser CMCs erschlossen sich für Keramiken neue Anwendungsfelder, selbst für sicherheitsrelevante Bauteile, wie zum Beispiel Bremsen, kommen CMCs zum Einsatz.

Stetig steigenden Geschwindigkeiten muss in der Sicherheit Rechnung getragen werden. Deshalb ist es nötig, immer leistungsfähigere Bremsen zu entwickeln. Hier konnte durch die Entwicklung einer Keramikbremse Abhilfe geschaffen werden (Abbildung 1.1a). Dazu wurde die Weiterentwicklung von keramischen Verbundwerkstoffen nötig. Im LSI-Prozess wurden durch das Verpressen keramischer Kurzfasern mit einem Phenolharz, die anschließende Pyrolyse zu einem offenporösen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Vorkörper und der nachfolgenden

Silizierung sowie einem geeigneten Design Keramikbremsscheiben hergestellt. Diese haben mittlerweile in verschiedene Modelle der Oberklasse sowie in der Formel 1 Einzug gehalten. Allgemeines Ziel ist es aber nicht nur, stärkere und schnellere Maschinen zu bauen, sondern auch leichtere Werkstoffe zu entwickeln. In der Luft- und Raumfahrt wird darauf in besonderem Maße geachtet, um den Treibstoffverbrauch zu senken und somit eine größere Reichweite zu erzielen. Die bemannte Raumfahrt konnte nur durch die Entwicklung leichter und hochtemperaturstabiler Materialien verwirklicht werden. Sollen Raumflugkörper wieder auf die Erde zurückkehren, ist es nötig, diese vor den gewaltigen Temperaturen beim Wiedereintritt zu schützen (Abbildung 1.1b)). Auch hier siegte das Konzept der keramischen Verbundwerkstoffe, was sich beispielhaft in der Nasenkappe oder in Hitzeschutzkacheln für Raumfahrzeuge aus faserverstärkter Keramik zeigt.

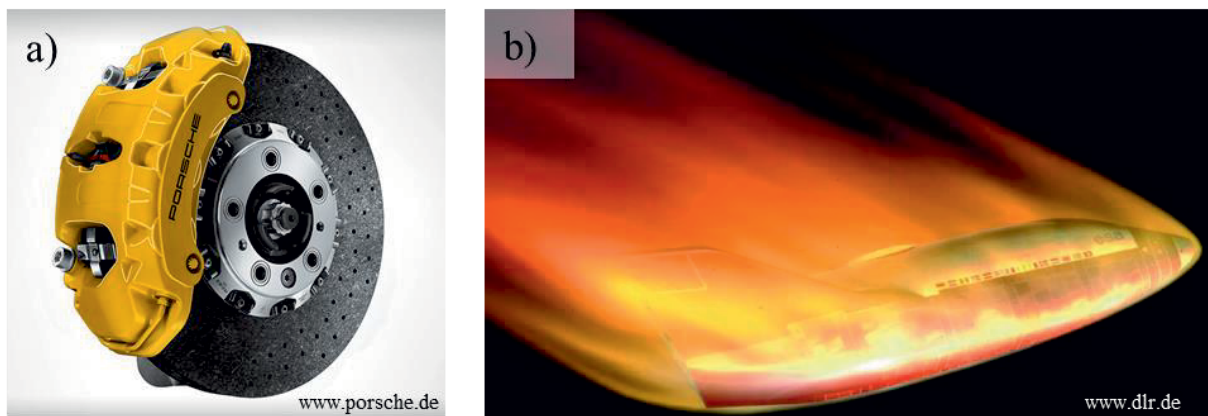


Abbildung 1.1: Beispiele für die Anwendung von keramischen Verbundwerkstoffen: a) Keramikbremsscheibe und b) Hitzeschutzkacheln und Nasenkappe an einem Raumfahrzeug beim Wiedereintritt.

2. Problemstellung und Zielsetzung

Um die Bruchdehnung und die Belastbarkeit von Keramiken zu erhöhen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine von ihnen sind Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix. Als Verstärkungsphase kommen Lang- und Kurzfasern, Platelets oder Partikel zum Einsatz. Durch die Verstärkung der Keramik mit Fasern wird eine Duktilisierung des Werkstoffes gegenüber monolithischer Keramik erreicht, was dazu führt, dass diese Materialien auch für sicherheitsrelevante Bauteile von großer Bedeutung sind. Die Erhöhung der Bruchdehnung wird durch Rissenergie verzehrende Mechanismen bewirkt (siehe dazu Kapitel 3.1.1), die durch den Einsatz von Fasern zustande kommen. Im Vergleich zu monolithischer Keramik kann die Bruchdehnung von CMCs um eine Größenordnung erhöht werden. Trotzdem ist sie im Vergleich zu der von Metallen oder Polymeren immer noch sehr gering. Ein Ansatz zur weiteren Erhöhung liegt in der Duktilisierung der Matrix. Diese ist sehr spröde und soll durch den Einbau von zäheren Materialien als Füllstoff zu einer Verbesserung der Bruchdehnung beitragen.

Mit Hilfe der sogenannten MAX-Phasen, neuartige Verbindungen, die erst seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts Gegenstand der Forschung sind, soll die Duktilisierung der spröden Matrix erzielt werden. MAX-Phasen sind ternäre Karbide oder Nitride, die einige vorteilhafte Eigenschaften sowohl von Metallen also auch von Keramiken in sich vereinen. Dazu zählen gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, gute Bearbeitbarkeit, hohe Festigkeiten sowie hohe Bruchzähigkeit.

Ihr lamellarer Aufbau ermöglicht die Rissumlenkung und trägt somit zur Zähigkeit des Werkstoffes bei. In Abhängigkeit der Orientierung der Gleitebenen der MAX-Phase zum Riss (Abbildung 2.1) kann der Riss gestoppt oder umgelenkt werden. Auf Grund dieses zähigkeitssteigernden Aufbaus ist diese Materialgruppe sehr interessant für die Entwicklung neuartiger Verbundwerkstoffe.

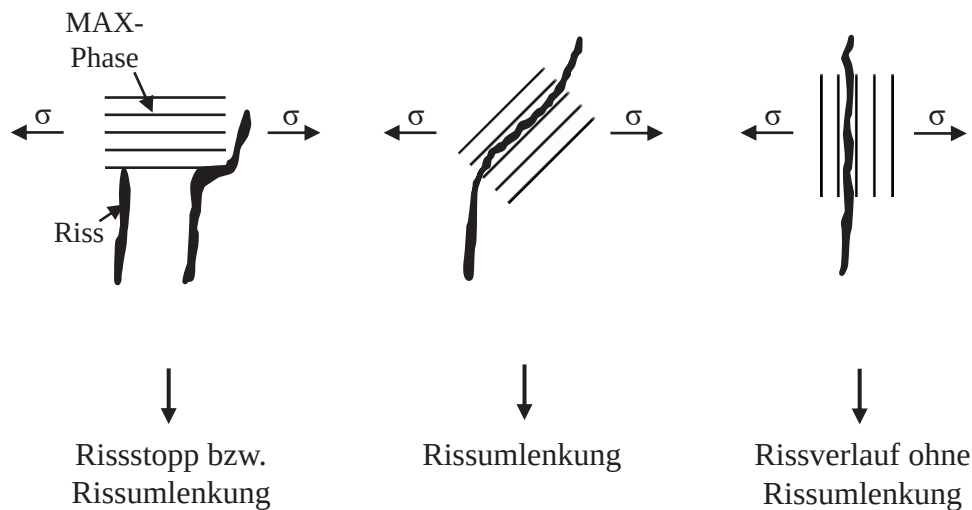


Abbildung 2.1: Rissumlenkung durch ein lamellares MAX-Phasenkorn in Abhängigkeit der MAX-Phasenorientierung.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen keramischen Faserverbundwerkstoff mit MAX-Phasen enthaltender Matrix herzustellen. Um eine Schädigung der Fasern zu vermeiden, wird der keramische Verbundwerkstoff über das LSI-Verfahren hergestellt. Der Einbau von MAX-Phasen in die Matrix soll die Steigerung der Bruchzähigkeit durch die Umlenkung von Rissen bewirken. Als MAX-Phase wurde das Titansiliziumkarbid Ti_3SiC_2 ausgewählt, da sie die meistuntersuchte MAX-Phase ist. Die meisten Herstellverfahren für Ti_3SiC_2 sind druckunterstützte Verfahren wie Heißisostatisches Pressen (HIP), SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis, Verbrennungssynthese) und PDS (Pulse Discharge Sintering) [Elr99, Gao99, Lis95, Lis95, Sun02, Zha02]. In dieser Arbeit soll die Herstellung über druckloses Sintern und die Siliziuminfiltration in offenporöse titanhaltige Vorkörper untersucht werden. Dadurch kann die MAX-Phase Ti_3SiC_2 in-situ während der Flüssigsilizierung gebildet werden.

Bereits Yin et. al. [Yin10] stellte keramische Verbundwerkstoffe mit Ti_3SiC_2 enthaltender Matrix her. Er infiltrierte dafür einen offenporösen C/C-Körper mit einem wässrigen Titankarbid-schlicker. Nach dem Trocknen befand sich das Titankarbid an den Rissoberflächen. In der Siliziumschmelzinfiltration wurde Silizium in die Risse infiltrierte, das mit dem Titankarbid zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagierte. Eine Erhöhung der Biegefestigkeit von $165 \pm 30 \text{ MPa}$ auf $200 \pm 1 \text{ MPa}$ konnte durch die Bildung von MAX-Phasen in der Matrix erzielt werden. Allerdings befinden sich die MAX-Phasenkörner bei Yin et. al. nur in

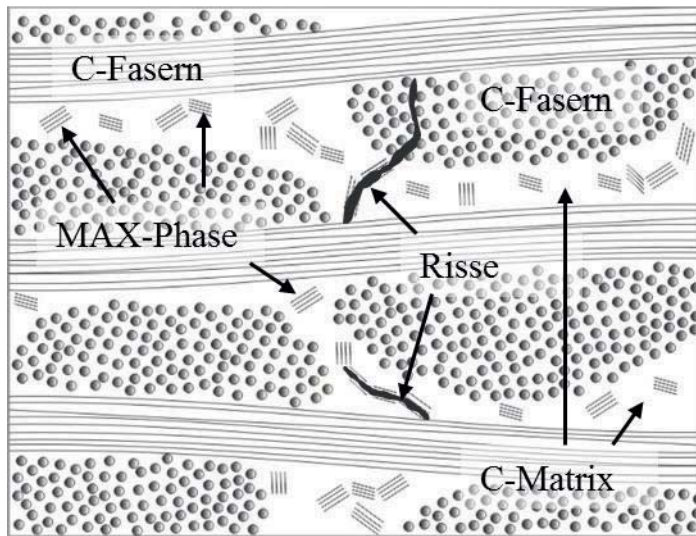


Abbildung 2.2: Schema eines MAX-Phase enthaltenden Verbundwerkstoffes mit Rissablenkung.

den infiltrierten Rissen. Große Matrixbereiche des Verbundwerkstoffes liegen ohne die MAX-Phase Ti_3SiC_2 vor.

Im Gegensatz dazu ist es Ziel dieser Arbeit, die MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der gesamten unverstärkten Matrix des Verbundwerkstoffes zu bilden. Die MAX-Phasenbildung in der spröden Matrix und der Einfluss auf die Duktilisierung des Werkstoffes soll untersucht werden. Die Bindungen zwischen den einzelnen Schichten der MAX-Phase sind, ähnlich wie bei Graphit, schwach, so dass sich dort Gleitebenen ausbilden. Diese sollen genutzt werden, um einen Riss zwischen den Gleitebenen umzulenken. Trifft der Riss parallel zur Gleitebene auf ein MAX-Phasenkorn, läuft er weiter. Trifft er dagegen in einem beliebigen anderen Winkel zur Gleitebene auf, wird er abgelenkt, so dass er sich in der Gleitebene der MAX-Phase fortpflanzt (Abbildung 2.1). Somit ist es nötig, dass die MAX-Phasenkörner innerhalb der Matrix ungeordnet, also nicht in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet, vorliegen, damit ein Riss durch die MAX-Phasenkörner mehrfach umgelenkt werden kann (Abbildung 2.2).

Bei einem Einsatz von C/C-Preformen in der Silizierung muss für eine Bildung von Ti_3SiC_2 sowohl Titan als auch Silizium in die Vorkörper eingebracht werden. Auf Grund des hohen Schmelzpunktes von Titan ($T_m = 1610\text{ °C}$, [Fal92-2]) und der Bildungstemperatur von Ti_3SiC_2 von 1350 °C ist es nicht sinnvoll, Titan zu infiltrieren, da der Unterschied zwischen der Infiltrationstemperatur und der Reaktionstemperatur zu hoch ist. Eine Infiltration einer Titan-Silizium-Legierung in eine C/C-Preform ist ebenfalls nicht möglich, da die Legierung Ti_3Si , die dem stöchiometrischen Verhältnis von Titan und Silizium in der MAX-Phase Ti_3SiC_2 entspricht, ein Peritektikum aufweist und sie somit inhomogen und erst bei 2130 °C

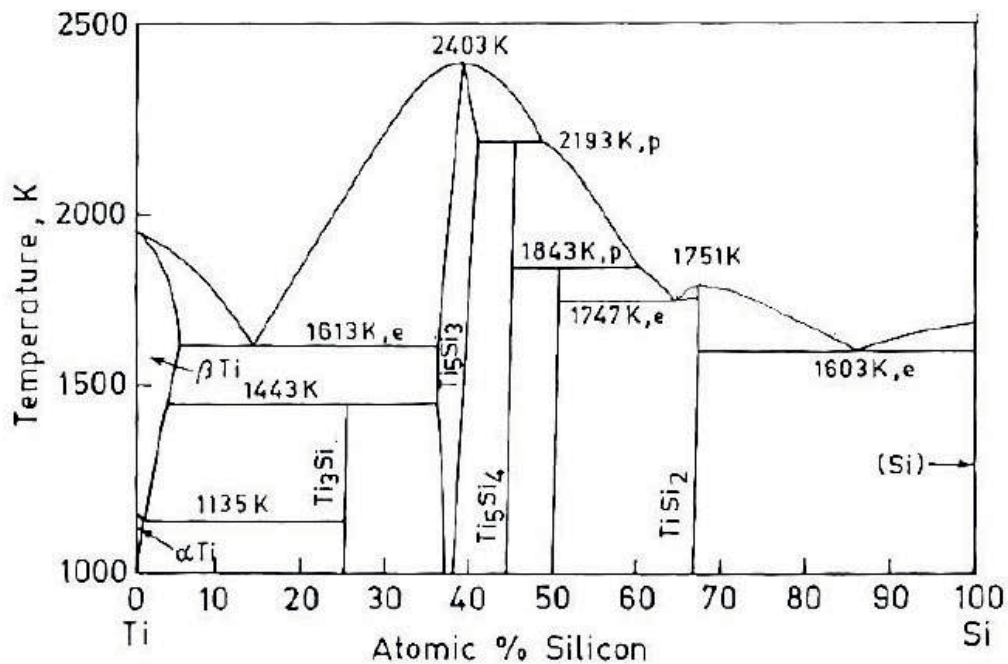


Abbildung 2.3: Titan-Silizium-Phasendiagramm [Ban04].

vollständig aufgeschmolzen ist (Abbildung 2.3). Deshalb wird als titanhaltiges Edukt Titankarbid ausgewählt und bereits vor der Formgebung in die Preformmatrix eingemischt. Es werden C-faserverstärkte Verbundwerkstoffe mit einer Matrix bestehend aus Phenolharz und Titankarbid hergestellt. Die Rissbildung im Verbundwerkstoff während der Pyrolyse soll in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt untersucht werden. Durch die gleichmäßige Verteilung des Titankarbids in der Verbundwerkstoffmatrix ist die MAX-Phasenbildung im gesamten unverstärkten Matrixbereich möglich.

Nach der Infiltration der Siliziumschmelze soll in situ die Reaktion zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 als Teilreaktion ablaufen. Im Einzelnen sollen in dieser Arbeit folgende Fragen geklärt werden:

1. Ist es möglich, die ternäre MAX-Phase Ti_3SiC_2 drucklos aus den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff herzustellen? Welches Temperatur-Zeit-Regime begünstigt die Bildung von Ti_3SiC_2 ?
2. Kann die MAX-Phase Ti_3SiC_2 auch mittels der reaktiven Schmelzinfiltration in Pulverpresslinge bestehend aus Titan bzw. Titankarbid und Kohlenstoff hergestellt werden?



3. Wie wirken sich unterschiedliche Titankarbidgehalte auf die Rissbildung während der Pyrolyse aus?
4. Können die Bedingungen aus 1. und 2. auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen übertragen werden, so dass die MAX-Phase Ti_3SiC_2 als Teil der Matrix in einem keramischen Verbundwerkstoff vorliegt?
5. Wie ändern sich die Eigenschaften des keramischen Verbundwerkstoffes mit Einbringen der MAX-Phase Ti_3SiC_2 als Teil der keramischen Matrix?

3. Stand der Technik

3.1. Keramische Faserverbundwerkstoffe

Keramiken zeichnen sich durch ihre hohe Härte, eine hohe Festigkeit und Steifigkeit und sehr guter Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Hochtemperaturbeständigkeit aus. Auf Grund ihrer ebenfalls geringen Dichte weisen sie sehr gute massenspezifische Eigenschaften auf. Das macht sie für einen Einsatz in Anwendungsgebieten, bei denen hohe Temperaturen und das Bauteilgewicht eine entscheidende Rolle spielen, sehr interessant. Dabei muss beim Konstruieren von Bauteilen auf eine keramikgerechte Auslegung geachtet werden, da ihr größter Nachteil eine hohe Sprödigkeit ist. So führen Fehler in der Keramik wie Poren und Risse zunächst zu einem unterkritischen Risswachstum. Erreicht der Riss eine kritische Länge, breitet er sich mit Schallgeschwindigkeit im Bauteil aus, was zu einem katastrophalen Versagen der Keramik führt. Keramische Werkstoffe können nur im Einzelfall dem Riss zähigkeitssteigernde Mechanismen entgegensetzen. Hier sind die Phasenumwandlung bei teilstabilisiertem Zirkonoxid oder die Verzweigung des Risses an der Risspitze zu Mikrorissen bei Aluminium- und Zirkonoxid zu nennen [Bas05, Bas11]. Eine plastische Verformung zum Abbau von Spannungsspitzen, wie sie bei Metallen auftritt, ist bei Keramiken aber auf Grund ihrer starken kovalenten Bindungen nur bei Temperaturen nahe der Erweichungstemperatur möglich.

Um die Zähigkeit von Keramiken zu erhöhen und somit gleichzeitig deren Anwendungsmöglichkeiten zu steigern, wurden keramische Verbundwerkstoffe entwickelt. Darunter versteht man Materialien, deren keramische Matrix eine Verstärkung aufweist. Als Verstärkung können neben Partikeln auch Platelets oder Fasern eingebracht werden. Bei letzteren wird unterschieden zwischen Kurzfasern und Endlosfasern, wobei die Fasern unidirektional in Belastungsrichtung oder in unterschiedlichen Ablegewinkeln eingebracht werden. Endlosfasern können auch zu Geweben, Gewirken oder Gestriicken weiter verarbeitet werden, die dann wiederum die Verstärkungsphase bilden (Abbildung 3.1). Da bereits monolithische Keramiken neben hohen Festigkeitswerten auch hohe E-Moduli aufweisen, dient die Faserverstärkung in der Keramik – im Gegensatz zur Faserverstärkung in polymeren und metallischen Faserverbundwerkstoffen – nicht zur Steigerung der Festigkeit, sondern zur

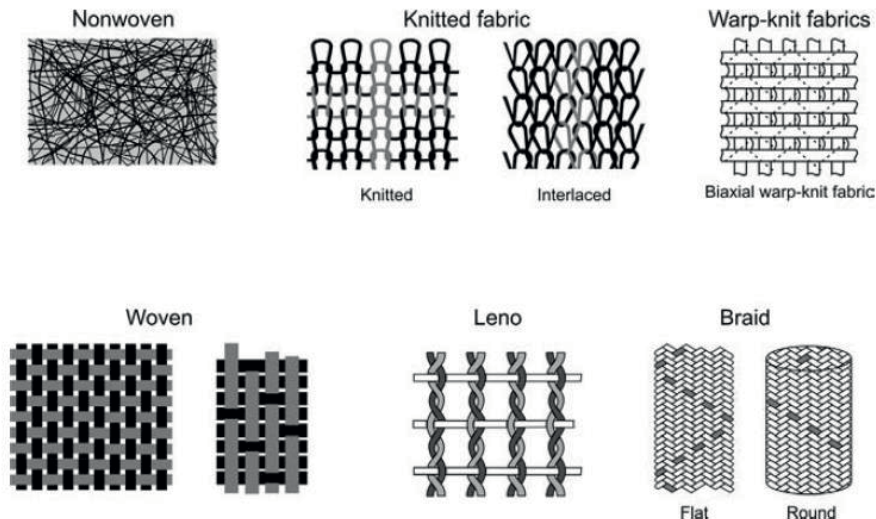


Abbildung 3.1: Auswahl unterschiedlicher 2D-Textilstrukturen: Faservlies (nonwoven), Gestricke (knitted fabric) – gestrickt (knitted) und verflochten (interlaced), (biaxiales) Kettengewirke ((biaxial) warp-knit fabrics), verwebt (woven), gedreht (leno) und verflochten (braid) [Gri08].

Steigerung der Bruchzähigkeit. Dadurch breitet sich ein Riss nicht über das gesamte keramische Bauteil aus, was zu einem katastrophalen Bruch führen würde, sondern der Werkstoff bildet Mechanismen aus, die bis zu einem Rissstop führen können, was zur sogenannten „Quasi-Duktilität“ führt. Durch ihr gewonnenes schadenstolerantes Verhalten können faserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe (CMC, Ceramic Matrix Composites) für leichte und besonders hochtemperaturbeständige ($T > 1000\text{ °C}$) Strukturbauteile eingesetzt werden (Abbildung 3.2). Diese CMCs sind zunächst für die Luft- und Raumfahrtbranche entwickelt worden.

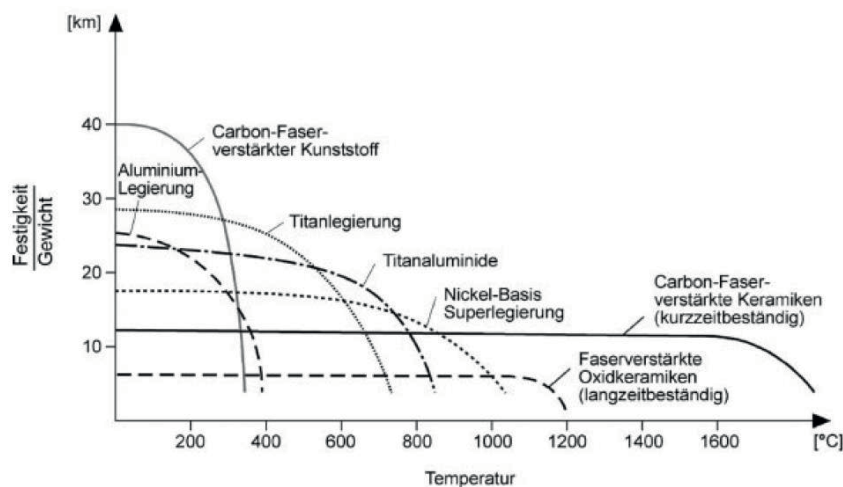


Abbildung 3.2: Vergleich der spezifischen Festigkeiten unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur [Sch03].



3.1.1. Zähigkeitssteigernde Mechanismen

Das Ziel der Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe besteht in der Erhöhung der Schadenstoleranz der Keramik. Durch das Einbringen von Fasern in eine keramische Matrix kann der Rissfortschritt gehemmt und das katastrophale Versagen der Keramik umgangen werden. Entsteht in einer faserverstärkten Keramik ein Riss, wirken verschiedene Mechanismen, wie die Rissumlenkung, -überbrückung, -verzweigung und der Faser-Pullout, diesem entgegen (Abbildung 3.3). Damit die zähigkeitssteigernden Mechanismen bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen auftreten können, muss das Interface zwischen keramischer Matrix und Verstärkungsfaser schwach sein, so dass sich die Matrix von der Faser ablösen kann [Koc03]. Trifft ein Riss senkrecht auf eine Faser, so kann bei einer schwachen Faser-Matrix-Anbindung der Riss durch die Faser am Wachstum gehindert werden und die Ablösung der Faser von der Matrix bewirken. Durch die Bildung neuer Oberflächen wird Energie umgewandelt, die dem Rissfortschritt nicht mehr zur Verfügung steht. Der Riss setzt sich nun entlang der Faser fort und breitet sich somit nicht mehr senkrecht zur Belastungsrichtung aus, wodurch er auslaufen kann und sich nicht weiter durch das Bauteil fortsetzt (Rissumlenkung). Eine andere Möglichkeit der zähigkeitssteigernden Mechanismen ist die Rissüberbrückung. Dabei breitet sich ein Riss, wenn er senkrecht auf eine Faser trifft, in der Matrix um diese herum aus. Durch das Ablösen der Matrix von der Faser, wird die Faser nicht beschädigt, so dass sie das Bauteil weiterhin verstärkt. Der Rissöffnungswinkel wird durch die Dehnung der intakten Faser begrenzt, so dass sich der Riss nicht weiter fortsetzen kann und stoppt. Erst wenn die Spannung deutlich erhöht wird und die Faser bricht, kann diese das Bauteil nicht mehr verstärken, der Rissöffnungswinkel nimmt weiter zu und der Riss führt zu katastrophalem Bauteilversagen. Bricht eine solche Faser nicht innerhalb der Rissöffnung, sondern in einem Bereich, an dem die Faser noch in die keramische Matrix eingebunden ist, wird diese Faser durch das Fortlaufen des Risses und des daraus resultierenden weiteren Wachstums des Rissöffnungswinkels aus der Matrix herausgezogen. Durch die Reibung der Faser entlang der Matrix wird ein Teil der Rissenergie in Reibungsenergie umgewandelt, so dass dem Riss zum Fortlaufen in dem Bauteil nicht mehr genug Energie zur Verfügung steht (Faser-Pullout). Entsteht eine Rissverzweigung, zum Beispiel nach der Rissumlenkung oder -überbrückung, entstehen zwei oder mehrere

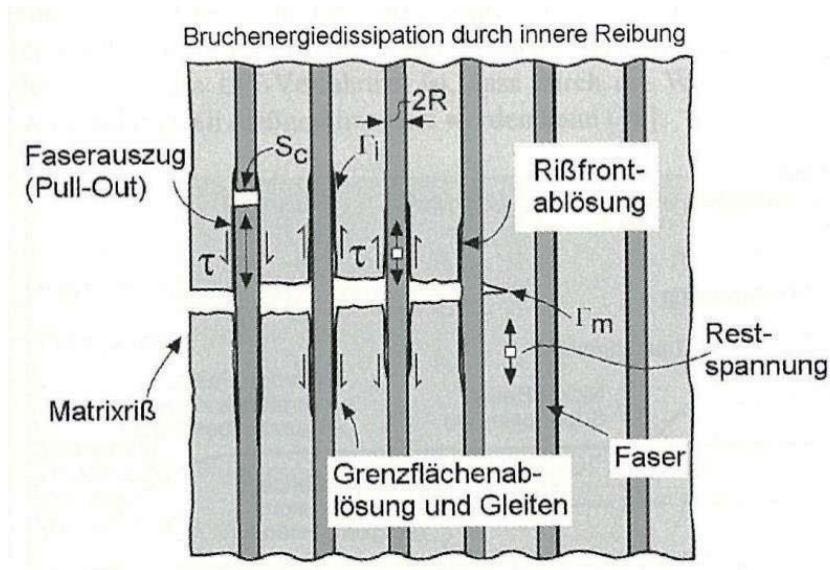


Abbildung 3.3: Modellhafte Darstellung der Verstärkungsmechanismen in einem langfaserverstärkten Verbundwerkstoff [Sch03].

Rissspitzen, auf die sich die Rissenergie aufteilt. In jeder dieser einzelnen Rissspitzen ist die Energie nicht ausreichend hoch für einen weiteren Rissfortlauf, so dass die Risse gestoppt werden [Kun97, Leu03, Mal08, Ric92, Sch03].

Wirken diese Mechanismen in einem keramischen Faserverbundwerkstoff, kann die Bruchdehnung des Materials gegenüber einer monolithischen Keramik um ein Vielfaches

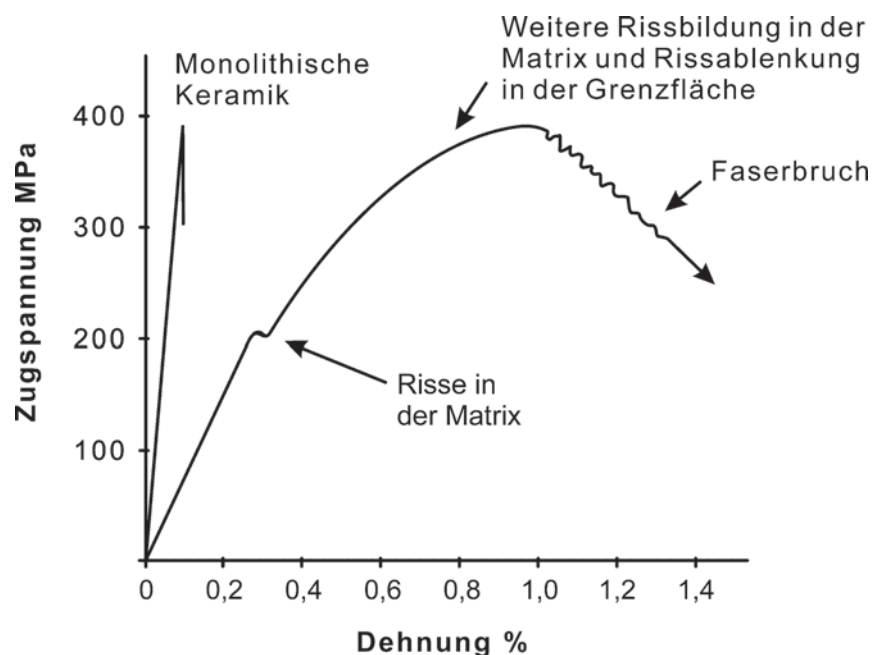


Abbildung 3.4: Schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer monolithischen Keramik und eines keramischen Verbundwerkstoffes [DiC95].

erhöht werden (Abbildung 3.4). Während bei einer monolithischen Keramik mit zunehmender Spannung eine linear-elastische Verformung auftritt, die sich schlagartig in einem katastrophalen Sprödbbruch entlädt, ist bei keramischen Verbundwerkstoffen eine linear-elastische Verformung nur bis zum Auftreten erster Matrixbrüche erkennbar. Obwohl die Matrix Risse aufweist, kann der Verbundwerkstoff weitere Lasten aufnehmen. Es kommt zu keinem Fortschreiten des Risses mit katastrophalem Bruchverhalten des Bauteils, da die Fasern die Rissausbreitung hindern. Erst wenn die ersten Fasern brechen und somit keine Last mehr aufnehmen können, fällt die Spannung ab. Da immer noch die meisten Fasern intakt sind und einen Teil der Spannung aufnehmen können, kann das Bauteil noch einer Restbelastung standhalten, was zu einem nicht-katastrophalen Versagen führt.

3.1.2. Herstellung nichtoxidischer keramischer Faserverbundwerkstoffe

Der Aufbau der keramischen Matrix eines nichtoxidischen keramischen Faserverbundwerkstoffs kann über verschiedene Methoden erfolgen. Alle Verfahren beruhen auf der Imprägnierung von Fasergerüsten. Es wird zwischen der Herstellung über eine Gasphaseninfiltration oder über die Infiltration einer Flüssigphase, die sowohl mit in-situ als auch ohne in-situ Reaktion ablaufen kann, unterschieden (Abbildung 3.5).

Von allen Verfahren sind die wichtigsten die chemische Gasphaseninfiltration (CVI, Chemical Vapour Infiltration), das LPI-Verfahren (Liquid Polymer Infiltration) sowie das LSI-Verfahren (Liquid Silicon Infiltration, Flüssigsilizierung).

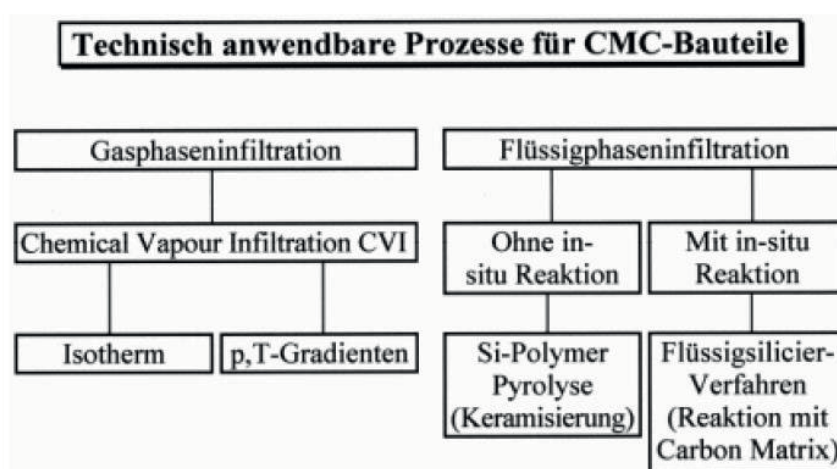


Abbildung 3.5: Übersicht über die technisch relevanten Herstellungsrouten für keramische Verbundwerkstoffe [Koc03].



Die chemische Gasphaseninfiltration erfolgt über die Infiltration reaktiver Gase in eine poröse Faserpreform im Hochvakuum. Die gasförmigen Atome reagieren mit der Preformoberfläche und bauen Schicht für Schicht die keramische Matrix auf, ohne eine Schädigung der Fasern zur Folge zu haben. Auf Grund sehr geringer Abscheideraten können Matrices mit sehr niedrigen Fehlerkonzentrationen erzielt werden. Dadurch zeichnen sich Verbundwerkstoffe, die mittels Gasphaseninfiltration hergestellt wurden, trotz Porositäten von 10 – 15 %, durch sehr gute mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe Zugfestigkeit (300-320 MPa) und Biegefestigkeit (450-500 MPa) aus [Leu03, Nas01, Nas10].

Das LPI-Verfahren beruht auf der Infiltration eines flüssigen Polymers in eine Faservorform ohne nachfolgende Reaktion zwischen der Flüssigphase und den Fasern. Infiltriert werden sogenannte Precursoren, die über eine Temperaturbehandlung in eine Keramik überführt werden. Dabei schrumpfen die Precursoren, weshalb die Infiltration mehrmals hintereinander durchgeführt werden muss, um eine dichte Matrix zu erhalten. Trotz mehrerer Infiltrations- und Pyrolyseschritte verkürzt sich die Herstellungsdauer im Vergleich zum CVI-Prozess [Dur97, Lüd99, Rak01].

Die Flüssigsilizierung ist das bedeutungsvollste industriell genutzte Verfahren zur Herstellung von nichtoxidischen keramischen Faserverbundwerkstoffen. Die Herstellung im LSI-Prozess gliedert sich in drei Teile (Abbildung 3.6):

1. Formgebung – Herstellung eines kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffes (CFK),
2. Pyrolyse – Carbonisierung des CFK-Körpers zu einem kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoffkörper (C/C) in der Pyrolyse und
3. Silizierung – Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes (CMC) über die Flüssigsilizierung durch den Aufbau einer keramischen Matrix im C/C-Körper.

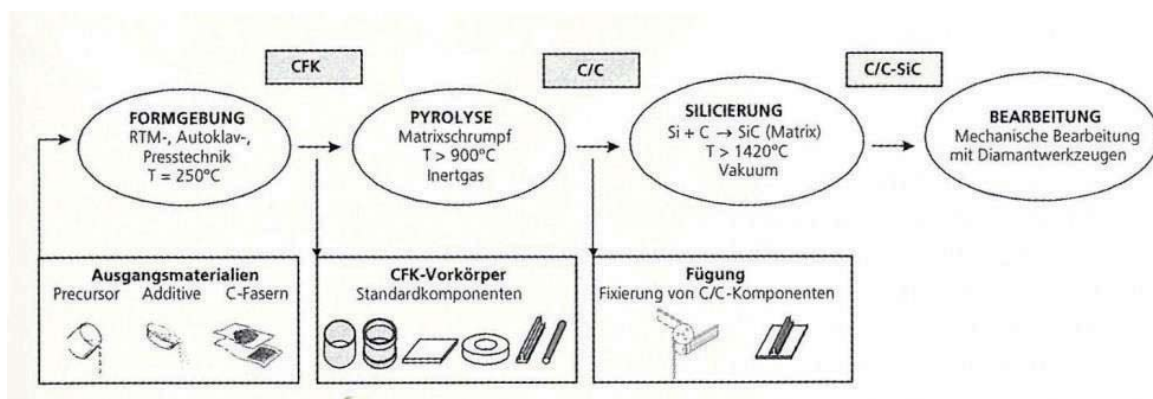


Abbildung 3.6: Prozessschema des LSI-Prozesses [Hei03].

CFK-Formgebung

Die Prozesskette zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes über das LSI-Verfahren beginnt mit der Formgebung eines CFK-Körpers. Dabei kommen als Verstärkungsphase Kohlenstofffasern (C-Fasern) oder Halbzeuge wie Gewirke und Gestricke und als Matrixmaterial Harze mit einer hohen Kohlenstoffausbeute wie duroplastische Harze (zum Beispiel Phenolharze, Polyimide oder Polyphenylene) oder thermoplastische Harze (zum Beispiel Pech) [Sav93, Wei08] zum Einsatz. Bei den Phenolharzen wird unterschieden zwischen Resolharzen, die unter alkalischen Reaktionsbedingungen gebildet werden und thermisch vernetzen, und Novolakharzen, deren Bildung unter sauren Bedingungen entstehen und die ausschließlich mit einem Fremdhärter, meist Hexamethylentetramin (Hexa), katalytisch bei 110 °C bis 120 °C vernetzen (Abbildung 3.7) [Ehr97, Fal91]. Bei der Reaktion zwischen Novolaken und Hexa werden Formaldehyd und Ammoniak frei. Der Vorteil der Vernetzung mit Hexa gegenüber anderen Härtern besteht darin, dass kein Wasser als Reaktionsprodukt entsteht [Ehr97, Hol68]. Beide Phenolharztypen zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit und eine hohe Kohlenstoffausbeute von über 50 Gew.-% aus. Eine hohe Kohlenstoffausbeute ist für die Überführung in einen C/C-Körper essentiell, da dieser Kohlenstoff die Matrix des C/C-Bauteils bildet.

Der CFK-Körper kann über verschiedene Prozessrouten hergestellt werden [R&G03, Hei08, Mal08, Roo11, Sav93]. Die wichtigsten sind das Handlaminier-, das Wickel-, das Press- und das Harzinjektionsverfahren sowie die Prepregroute.

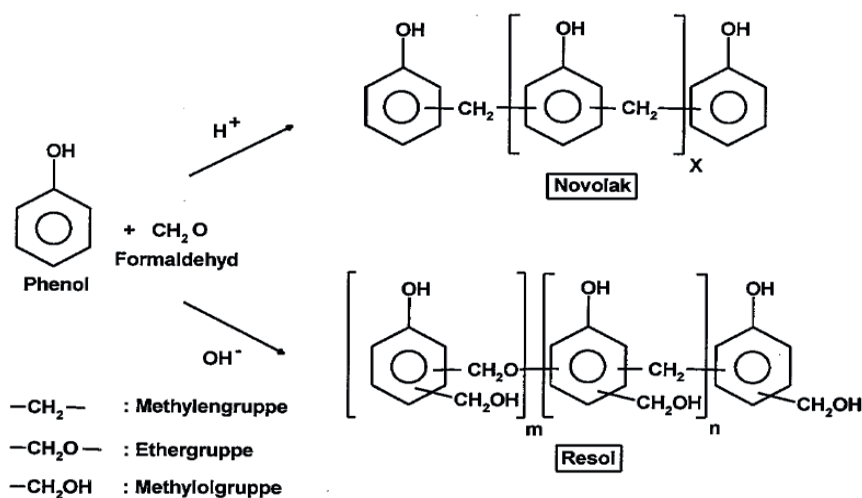


Abbildung 3.7: Reaktion von Phenol und Formaldehyd zu Novolak unter sauren und zu Resol unter alkalischen Reaktionsbedingungen [Ehr97].



Das **Handlaminierverfahren** ist das einzige manuelle Herstellungsverfahren für CFK-Körper. Es ist das älteste und einfachste Verfahren, für das nur minimale technische Voraussetzungen zu erfüllen sind. In eine Negativform werden abwechselnd Faserhalbzeuge eingelegt und ein matrixbildendes Flüssigharz mit einer Laminierrolle aufgebracht oder pulverförmiges Harz eingestreut. Hierbei kommen hauptsächlich für diesen Zweck in textiler Art hergestellte Faserhalbzeuge wie Gewebe, Gelege oder Bänder zum Einsatz. Ein Faservolumengehalt bis zu 50 % kann eingestellt werden. Das Laminat wird anschließend ausgehärtet, was bei Flüssigharzen bereits bei Raumtemperatur und drucklos möglich ist, und aus der Form gelöst. Die so hergestellten Bauteile zeichnen sich durch eine hohe Oberflächengüte aus. Neben komplexer Geometrien sind auch Bauteile mit Hinterschneidungen und variablen Wandstärken realisierbar. Allerdings unterliegen die CFK-Körper Qualitätsschwankungen, die durch die Herstellung über ein manuelles Verfahren bedingt werden. Auf Grund langer Zykluszeiten, da das Bauteil in der Form aushärten muss, und hoher Personalkosten können nur Kleinserien mit diesem Verfahren hergestellt werden.

Beim **Wickelfverfahren** wird ein Faserroving durch ein Harzbad geführt, wo er mit niedrigviskosem Harz infiltriert und ummantelt wird. Anschließend wird der getränkte Roving über Kalanderrollen geführt. Dort wird überschüssiges Harz abgestreift, bevor der Roving definiert auf einem rotierenden Positivkern abgelegt wird. Über die Fadenvorspannung lässt sich die Harzaufnahme im Tränkbad und somit der resultierende Faservolumengehalt einstellen, der bis zu 70 % betragen kann. Besonders geeignet ist dieses Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Bauteilen, wie zum Beispiel Rohre oder Wellen. Die Bauteile zeichnen sich durch hohe Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit aus. Der Prozess ist weitgehend automatisierbar, so dass wirtschaftlich produziert werden kann. Einzig die Investitionskosten in eine Wickelanlage, bestehend aus einem Spulenständer für die Faserrovings, einem Harztränkbad, einem mehrachsigen Industrieroboter mit Fadenführung und einer Drehvorrichtung für die Rotationsbewegung des Wickelkerns, sind hoch.

Ein vollautomatisiertes Verfahren zur Herstellung von CFK-Bauteilen ist das **Pressverfahren**, wie es beispielsweise bei der industriellen Serienfertigung von keramischen Bremssystemen zum Einsatz kommt [Kre00-2, Kre02, Kre04, Kre05-2]. Dazu werden Kurzfasern mit einem Pulverharz und weiteren Additiven gemischt, das so entstandene Compound in eine beheizbare Pressmatrize gefüllt und unter Druck und Temperatur



ausgehärtet. Neben Kurzfasern können auch Fasergewebe, -matten oder -gelege in eine Form gelegt und mit Harzen verpresst werden. Außerdem ist es auch möglich, Prepregs zu verpressen. Dieses Verfahren eignet sich gut zur Herstellung von größeren Stückzahlen wegen der guten Reproduzierbarkeit und der verhältnismäßig kurzen Taktzeiten. Ein Unterverfahren ist das Vakuumpressen. Dabei wird das zuvor handlaminierter Bauteil in einen Vakuumsack geschoben oder mit Vakuumfolie bedeckt, die am Formenrand luftdicht abgeklebt wird. Durch Absaugen der Luft legt sich die Folie um das Bauteil und drückt es in die Form, wodurch überschüssiges Harz aus dem Bauteil herausgedrückt wird und somit hohe Faservolumenanteile erzielt werden können. Die Pressverfahren eignen sich für einfache Bauteile ohne Hinterschneidungen.

Zu den **Harzinjektionsverfahren** zählt unter anderem das Resin Transfer Moulding (RTM)-Verfahren. Bei dieser Herstellungsrouten werden Fasergewebe oder -gelege trocken in eine Form gelegt. Nach dem Schließen der Form wird niedrigviskoses Harz aus einem Vorratsbehälter in diese eingespritzt oder eingesaugt und unter Druck und Temperatur ausgehärtet.

Ein weiteres industriell umgesetztes Herstellungsverfahren für CFK-Bauteile ist die **Prepregroute**. Prepregs sind mit Harz vorimprägnierte (**preimpregnated**) Faserhalbzeuge wie Gewebe oder Gelege. Zur Herstellung solcher Prepregs werden momentan industriell zwei Routen gefahren. Bei der ersten wird das auf die Fasern aufzubringende Harz in Lösungsmittel gelöst oder verdünnt und auf die Fasern aufgebracht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Fasern sind somit mit einem Harzfilm imprägniert. Bei der zweiten Route wird zunächst auf eine Trägerfolie ein dünner Harzfilm aufgebracht. Diese wird dann auf die Fasern aufgelegt und mit ihnen verpresst, so dass die Fasern vollständig von Harz umhüllt sind [Sch04]. Der Vorteil des zweiten Verfahrens liegt im Arbeiten ohne Lösungsmittel, was zum einen die Kosten senkt und zum anderen die Sicherheit erhöht. Sind die Fasern imprägniert, werden sie – meist auf einer Trägerfolie zum Schutz – aufgewickelt und gekühlt, um eine Vernetzung des Harzes zu vermeiden. So sind die Prepregs mehrere Monate lagerbar. Erwärmt auf Raumtemperatur ist ein Zuschneiden und Ablegen der Prepregs zur Formgebung möglich. Bei der Verwendung von Prepregs können Faservolumenanteile von über 60 % realisiert werden. Die Qualität der Prepregs ist reproduzierbar hoch und der Luftporengehalt sehr gering, so dass die Festigkeiten der Bauteile sehr hoch sind. Allerdings müssen die Prepregs im sehr aufwändigen **Autoklavverfahren** unter Druck und hoher Temperatur



ausgehärtet werden, so dass dieses Verfahren nur für komplexe Bauteile mit höchsten Anforderungen, wie zum Beispiel für die Luft- und Raumfahrt, eingesetzt wird.

Nach der Formgebung durch eines dieser Verfahren wird das Harz vernetzt, so dass ein unschmelzbarer CFK-Körper vorliegt. Bei Verwendung von Phenolharz schließt sich an das Vernetzen ein mehrstündiger Härtingsprozess, das Tempern, an, in dem Monomere und Lösungsmittelreste abgespalten werden und das Phenolharz durch vollständige Vernetzung härter wird. Die Reaktionen führen zu einem viskoelastischen Verhalten und zu Spannungsrelaxationen in der Phenolharzmatrix. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von dem Phenolharz und den Kohlenstofffasern können beim Abkühlen auf Raumtemperatur erste Risse entstehen [Sch07].

Carbonisierung des CFK-Körpers

Der vollständig gehärtete CFK-Körper wird anschließend in der Pyrolyse in drei Teilschritten in einen C/C-Körper überführt [Sch05, Sch07, Sch07-2, Tri95, Tri97]. Trick [Tri95, Tri97] untersuchte die Pyrolyse mittels FTIR-Spektroskopie (Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie), Gasanalyse und Thermogravimetrie und unterteilte sie in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie in den Aufbau von intermolekularen Bindungen zwischen den aromatischen Ringstrukturen, das Aufbrechen von Bindungen und zuletzt die Abspaltung von Wasserstoff. Auf Grund dieser Erkenntnisse konnte er ein kinetisches Modell der Pyrolyse erstellen.

Schulte-Fischedick [Sch05, Sch07, Sch07-2] unterschied nach thermogravimetrischen und Dilatometriemessungen zwischen Hauptpyrolyse, Dehydrierung und Defektheilung:

Während der Hauptpyrolyse wird das Phenolharz zu Kohlenstoff umgewandelt. Dies geschieht unter Abspaltung von Wasser, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Methan, Phenol, Cresol und Xylol. Während dieser Phase erreicht die Reaktionsrate ihr Maximum, d. h. der Massenverlust ist am größten und der Verbundwerkstoff schrumpft stark. Die Hauptpyrolyse ist für die meisten Phenolharze bis 600 °C abgeschlossen [Kno85].

In der sich anschließenden Dehydrierung wird Wasserstoff abgespalten, die Matrix des Verbundwerkstoffes besteht ausschließlich aus Kohlenstoff. Während sich in der Dehydrierung eine starke Schrumpfung des Verbundwerkstoffes zeigt, verliert er nur noch wenig an Masse, was darauf zurückzuführen ist, dass ausschließlich leichte Elemente (Wasserstoff) abgespalten werden [Sch07-2]. Durch die veränderte chemische



Zusammensetzung steigt die Dichte, Härte, Steifigkeit und die elektrische Leitfähigkeit [Sch07].

Als letzter Schritt in der Pyrolyse schließt sich die Defektheilung bei Temperaturen $> 1200\text{ °C}$ an, in der Umlagerungsprozesse stattfinden und somit Defekte entfernt werden.

Die Pyrolyse geht mit einer starken Massenabnahme bis 50 % auf Grund der Abspaltung von Lösungsmittelresten, Monomeren und gasförmigen Zersetzungsprodukten und einer hohen Volumenschrumpfung von mehr als 50 % einher. Auf Grund der entweichenden Pyrolysegase und der durch die Fasern behinderten Schrumpfung des Phenolharzes entstehen im Verbundwerkstoff Risse. Diese können unterteilt werden in Faser-Matrix-Ablösungen, transversale Risse und teilweise Delaminationen [Sch05, Sch07, Sch07-2].

Die Bildung der Risse im pyrolysierten C/C-Körper startet bereits zu Beginn der Pyrolyse. Es entstehen viele Gase, die nicht entweichen können und somit zu sehr hohen Spannungen in der Matrix führen. Daraus resultieren kleine gasgefüllte Poren, die über die gesamte Matrix verteilt sind, in der Nähe der Fasern aber in höherer Konzentration auftreten [Sch07-2]. Diese Poren wachsen durch die zunehmende Gasmenge und der daraus resultierenden Spannungen zusammen, bis sie die Oberfläche des Verbundwerkstoffes erreichen und die Gase entweichen können.

Die starke Harzschrumpfung während der Hauptpyrolyse kann zu Faser-Matrix-Ablösungen und zu einem schwachen Faser-Matrix-Interface führen. Die Matrix ist über wenige chemische Bindungen und hauptsächlich über van-der-Waals-Kräfte an die Faser gebunden, so dass das Interface die schwächste Stelle im Verbundwerkstoff darstellt [Sav93]. Außerdem resultiert die erhöhte Anzahl an Poren in Fasernähe zu einer erhöhten Porosität, was die Rissbildung an der Faser-Matrix-Grenzfläche erhöht.

In Folge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Phenolharzes und der Kohlenstofffasern parallel zur Faserachse ist die Schrumpfung des Harzes behindert. Durch die daraus resultierenden Zugspannungen entstehen transversale Risse, die die Faserbündel und die Matrix in Segmente teilen [Kre00].

Teilweise Delaminationen treten durch Schubspannungen zwischen Kett- und Schussfasern auf, die auf die unterschiedlichen Ausdehnungen der Kohlenstofffasern parallel und senkrecht zur Faserachse zurückzuführen sind. Je häufiger diese teilweisen Delaminationen im Verbundwerkstoff auftreten, desto kleiner sind ihre Abmessungen. Sie führen dann nicht zu einer kompletten Delamination des Verbundwerkstoffes.



Durch die Entstehung der Risse bildet sich im Verbundwerkstoff ein offenes Rissystem aus. Dieses ist notwendig für den dritten Schritt in der Herstellung von keramischen Faserverbundwerkstoffen, die Infiltration des schmelzflüssigen Siliziums in den C/C-Körper. Dabei ist die Rissstruktur von besonderer Wichtigkeit. Sind die Risse zu klein, wachsen sie beim Aufbau der keramischen Matrix sehr schnell zu und ein Nachfluss von schmelzflüssigem Silizium wird verhindert. Ist die Faser-Matrix-Ablösung zu stark, werden die Fasern beim Aufbau der keramischen Matrix zu stark geschädigt und können nicht mehr ihrer Aufgabe als Verstärkung und Duktalisierung des Verbundwerkstoffes nachgehen.

Auf Grund des offenen Rissystems und der daraus resultierenden großen offenen Porosität des Verbundwerkstoffes bis zu 30 % nehmen die mechanischen Eigenschaften, besonders die Festigkeit, deutlich ab. Allerdings verhält sich der Verbundwerkstoff sehr schadentolerant, da die zuvor beschriebenen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen greifen können (vgl. Kapitel 3.1.1).

Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes über die Flüssigsilizierung

Die reaktive Schmelzinfiltration basiert auf der Infiltration von porösen Körpern durch eine Metallschmelze und der Reaktion dieser metallischen Schmelze mit der festen Kohlenstoffmatrix zu Metallkarbiden. Bei der Flüssigsilizierung wird schmelzflüssiges Silizium in offenporöse C/C-Preformen infiltriert mit simultan ablaufender Reaktion zu Siliziumkarbid bei Temperaturen über der Schmelztemperatur von Silizium ($T_{m, Si} = 1412\text{ °C}$ [Fal92]).

Bei dieser drucklosen Schmelzinfiltration sind die Kapillarkräfte Triebkraft für die Infiltration der flüssigen Metallschmelze in die feste, poröse Preform. Aus diesem Grund ist die Benetzung der Keramik durch die Metallschmelze von entscheidender Bedeutung. Als Maß für die Benetzung einer Oberfläche durch einen flüssigen Tropfen gilt der Benetzungswinkel. Ist dieser kleiner als 90° , so spricht man von Benetzung. Ist der Benetzungswinkel größer als 90° , wird die Oberfläche nicht durch die Flüssigkeit benetzt, eine Infiltration ohne Druckunterstützung kann nicht stattfinden [Esf06, Pec00].

Findet eine Benetzung statt, kann eine spontane Infiltration eines porösen Körpers durch eine Flüssigkeit erfolgen. Dafür verantwortlich sind die Kapillarkräfte, durch die die Flüssigkeit in die Kapillaren hineingezogen wird. Die Steighöhe h ist abhängig von der Oberflächenspannung σ , dem Benetzungswinkel α , der Dichte der Flüssigkeit ρ sowie dem



Kapillarradius r . Mit der Fallbeschleunigung g lässt sich die Steighöhe nach Gleichung 3.1 ermitteln [Neu02]:

$$h = \frac{2 \sigma \cdot \cos \alpha}{\rho \cdot g \cdot r} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Zur Unterstützung der Kapillarinfiltration in die offenporösen Preformen findet diese unter Vakuum statt. Somit kann nahezu jede geometrische Bauteilform innerhalb kurzer Dauer gefüllt werden.

Parallel zur Infiltration von Silizium findet die exotherme Reaktion von Kohlenstoff und Silizium zu Siliziumkarbid an den Grenzflächen zwischen der Siliziumschmelze und der Kohlenstoffmatrix statt (Gleichung 3.2), deren Dickenwachstum auch nach langen Haltezeiten oder höheren Temperaturen auf Grund der Diffusionsvorgänge in ein Plateau (ca. 12 μm Dicke) läuft [Zho95].



Erzielt wird bei der Flüssigsilizierung eine wenig poröse Matrix mit niedriger Dichte. Der mehrphasige Werkstoff besteht aus Kohlenstofffasern, einer Matrix aus nicht umgesetzten Kohlenstoff, Siliziumkarbid und restlichem Silizium. Auf Grund der bestehenden C/C- und Siliziumkarbidbereiche wird der Verbundwerkstoff als C/C-SiC bezeichnet.

Der LSI-Prozess stellt ein relativ kostengünstiges Verfahren auf Grund der Verwendung günstiger HT (high tenacity, hochfest)-Fasern, kurzer Prozesszeiten und einer einmaligen Siliziuminfiltration, die in einem nahezu dichten Werkstoff (offene Porosität < 5 %) resultiert, dar. Außerdem ist eine zusätzliche und kostenintensive Faserbeschichtung bei diesem Prozess nicht nötig. Allerdings wird dafür eine teilweise Umsetzung der Kohlenstofffasern in Siliziumkarbid in den Randbereichen der Faserrovings in Kauf genommen. Einen weiteren Vorteil des LSI-Verfahrens stellt die Vermeidung der Endbearbeitung im C/C-SiC-Zustand dar, da diese Bearbeitung bereits im C/C-Zustand vorgenommen werden kann und die Bauteile so endkonturennah siliziert werden können.

Die C/C-SiC-Werkstoffe, die über das LSI-Verfahren hergestellt werden, weisen eine sehr geringe offene Porosität von 2 % bis 5 % und eine Dichte von 1,9 g/cm³ bis 2,0 g/cm³ auf [Kre05].



3.1.3. Anwendungen

C/C-SiC-Werkstoffe finden ihre Anwendungen in Bereichen, in denen die Eigenschaften konventioneller Werkstoffe nicht mehr ausreichend sind. Dies ist vor allem bei sehr hohen Anwendungstemperaturen und Bauteilen, die auf eine geringe Dichte angewiesen sind, der Fall.

Anfang der 90er Jahre entwickelte das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) den LSI-Prozess zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe (C/C-SiC) für Raumfahrtanwendungen, zum Beispiel für die Nasenkappe und Hitzeschutzkacheln. Während des Wiedereintritts von Raumfahrzeugen treten Temperaturen von bis zu 1800 °C auf. Bei diesen Temperaturen ist ein speziell dafür entwickeltes Thermalschutzsystem nötig, um das Raumfahrzeug zu schützen. Diese Hitzeschutzkacheln sind nur für eine kurze Lebensdauer entwickelt worden und brennen während des Wiedereintritts ab.

Noch kürzeren Lebensdauern dafür aber höheren Belastungen ausgesetzt sind Leitwerke für Feststoffraketen. Sie dienen zur Änderung der Hauptflugrichtung, besonders während niedriger Geschwindigkeiten direkt nach dem Abschuss. Während dieser kurzen Phase ist das Material hohen abrasiven Abgasströmen ausgeliefert, was dem Einsatz von C/C-SiC auf Grund seiner thermomechanischen Stabilität und Abrasionsbeständigkeit den Vorzug gibt [Kre05].

Für sehr lange Lebensdauern dagegen sind Bremssysteme aus C/C-SiC bzw. C/C ausgelegt. Diese Bremsen werden als Notbremssysteme in Aufzügen oder als Hochleistungsbremssysteme für Flugzeuge und Züge eingesetzt. Durch die Entwicklung eines kostengünstigeren und industriell umsetzbaren Herstellungsverfahrens am DLR, die aus dem Einsatz von Kurzfasern und der Herstellung der CFK-Bauteile über das Pressverfahren realisiert wurden, finden C/C-SiC-Bremssysteme auch Einsatz in Kraftfahrzeugen der Oberklasse wie von Ferrari, Porsche, Mercedes-Benz oder Audi. Gegenüber den klassischen Bremssystemen aus Grauguss-Bremsscheiben und organischen Bremsbelägen weisen C/C-SiC-Bremssysteme eine deutlich niedrigere Dichte auf. Im Vergleich zu C/C-Bremssystemen besitzen C/C-SiC-Bremssysteme eine geringere offene Porosität und eine höhere Dichte. Der keramische Anteil beträgt mindestens 20 %. Auf Grund der Faserverstärkung, des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der hohen thermischen Leitfähigkeit zeichnen sich die C/C-SiC-Bremssysteme durch eine gute Thermoschockbeständigkeit aus, die außerdem auch

bei hohen Temperaturen keinen Festigkeitsabfall verzeichnen. Ihr hoher Reibkoeffizient und eine niedrige Verschleißrate rechtfertigen den Einsatz von C/C-SiC. [Kre02, Kre05, Kre05-2].

3.2. MAX-Phasen

In den 70ern des letzten Jahrhunderts ist eine neue Gruppe von Karbiden und Nitriden entdeckt worden, die zu den so genannten MAX-Phasen zusammengefasst wurden. Die allgemeine Formel dieser MAX-Phasen ist $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1$ bis 3), wobei das „M“ für ein Übergangsmetall, das „A“ für ein A-Gruppenelement nach der alten amerikanischen Nomenklatur im Periodensystem der Elemente (PSE), meistens aus der 3. oder 4. Hauptgruppe, und das „X“ für Kohlenstoff und/oder Stickstoff stehen. Eine Übersicht der Elemente, denen die Bildung von MAX-Phasen nachgewiesen werden konnte, zeigt Abbildung 3.8.

Abhängig von n treten die MAX-Phasen als M_2AX , M_3AX_2 oder M_4AX_3 , die als 211-, 312- bzw. 413-Konfigurationen bezeichnet werden, auf. Bislang sind über 70 verschiedene MAX-Phasen bekannt. Dabei existieren die meisten in der 211-Konfiguration und nur jeweils acht in der 312- und 413-Konfiguration [Sun11].

Die MAX-Phasen bestehen aus einer hexagonalen Kristallstruktur. Dabei werden die M_6X -Oktaeder, die wie die binären Metallkarbide MX aufgebaut sind, von Lagen bestehend aus A-Atomen unterbrochen. In den verschiedenen Konfigurationen unterscheidet sich der Aufbau durch die Anzahl der A-Atomlagen: In der 211-Konfiguration sind es zwei, in der

IA IIA IIIA IVA VA VIA VII VIIIA

H He

Li Be Na Mg K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe Cs Ba Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn Fr Ra Lr Unq Unp Unh Uns Uno Une

M early transition metal

A group A element

X C and/or N

Abbildung 3.8: MAX-Phasen bildende Elemente im PSE [Dre13].

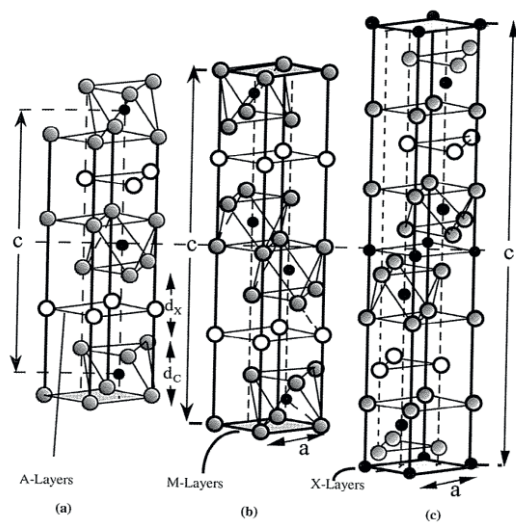


Abbildung 3.9: Elementarzellen der drei Konfigurationen, in denen MAX-Phasen vorkommen: a) 211-, b) 312- und c) 413-Konfiguration [Bar10].

312-Konfiguration drei und in der 413-Konfiguration vier Lagen [Bar00]. Dadurch weisen die MAX-Phasen eine geschichtete Struktur auf. Die Einheitszellen der drei Konfigurationen, bestehend aus jeweils zwei Formeleinheiten, sind in Abbildung 3.9 gezeigt.

Die einzelnen Schichten der MAX-Phasen weisen unterschiedliche Bindungstypen auf. So liegen neben sehr starken metallisch-kovalenten M-X-Bindungen deutlich schwächere M-A-Bindungen vor. Auf Grund dieser unterschiedlichen Bindungen zeigen die MAX-Phasen ein sehr interessantes Eigenschaftsprofil. Sie vereinen sowohl metallische Eigenschaften wie zum Beispiel geringe Härte und sehr gute Bearbeitbarkeit, hohe Schadenstoleranz sowie hohe elektrische und thermische Leitfähigkeiten mit keramischen Eigenschaften wie hohe Steifigkeit, gute Beständigkeit gegenüber Oxidation und exzellentes Thermoschockverhalten. Diese ungewöhnliche Kombination der Eigenschaften liefert das Vermögen der MAX-Phasen Deformationen vollständig reversibel ausgleichen zu können, das auf der Bildung von Versetzungen und einer Kombination aus Kink- und Scherbändern [Bar99, Bar10] zusammen mit Delaminationen innerhalb der MAX-Phasenkörner basiert.

Einsatz finden die MAX-Phasen als Wärmetauscher, Abgasfilter für den Automobilbereich, in elektronischen Bauteilen als Kontakte und Elektroden, Sensoren sowie als Oberflächenbeschichtungen mit geringem Reibwert. Auf Grund ihrer sehr guten elektrischen Leitfähigkeit und Bearbeitbarkeit bei guten mechanischen Eigenschaften werden sie als Stromabnehmer für Züge im Hochgeschwindigkeitsbereich in China getestet [Sun11].

3.3. MAX-Phase im System Ti-Si-C: Ti_3SiC_2

Im Folgenden soll das Hauptaugenmerk auf die MAX-Phase Ti_3SiC_2 gelegt werden. Ti_3SiC_2 ist ein repräsentativer Vertreter und die bislang am besten untersuchte MAX-Phase. Seit der erstmaligen Synthese durch Jeitschko und Nowotny 1967 [Jei67] besteht großes Interesse an der Herstellung und den Eigenschaften dieser MAX-Phase.

Im isothermen Drei-Phasen-Diagramm Ti-Si-C (Abbildung 3.10) ist die MAX-Phase Ti_3SiC_2 eingezeichnet. Sie besitzt keinen Mischkristallbereich. Weicht die lokale Zusammensetzung von der reinen stöchiometrischen Zusammensetzung der MAX-Phase ab, liegen mehrere Nebenphasen vor. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 lässt sich mit zweidimensional dichtest gepackten Si-Schichten beschreiben, welche die Ti_6C -Oktaeder miteinander verbinden. Jeweils zwei Formeleinheiten bilden eine Einheitszelle. Wird die (110)-Ebene von Ti_3SiC_2 zweidimensional abgebildet, kann sie ebenfalls als zweidimensionale Siliziumschicht unterbrochen von Titankarbid betrachtet werden [Zho00]. Daraus ergeben sich ungewöhnliche Kombinationen aus metallischen und keramischen Eigenschaften, die im Unterkapitel 3.3.2 beschrieben werden.

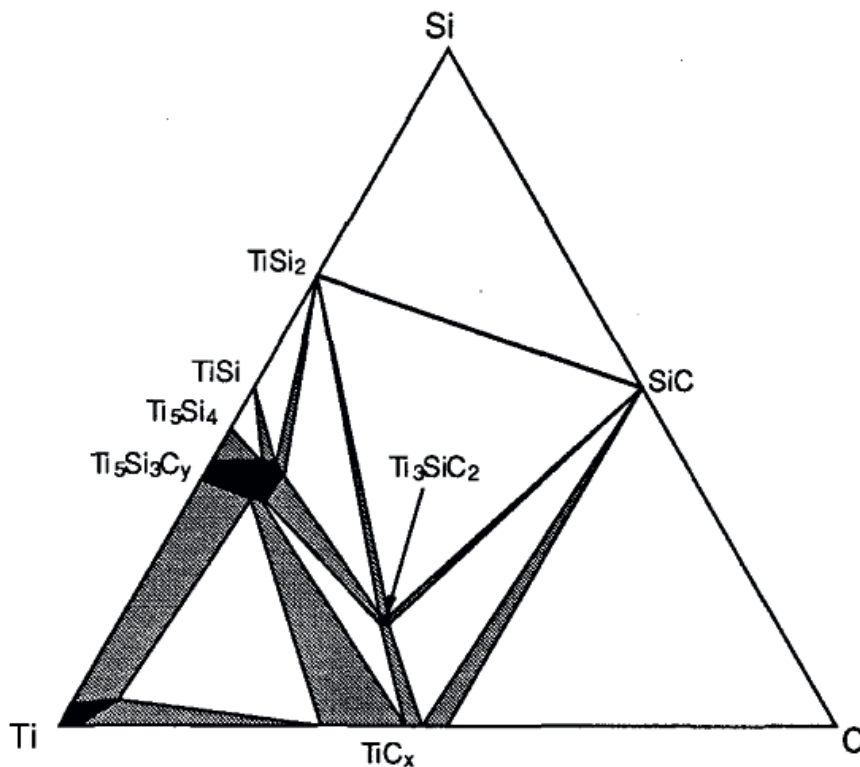


Abbildung 3.10: Isothermes Phasendiagramm des Systems Ti-Si-C bei 1200 °C, 10^5 Pa [Sam92].



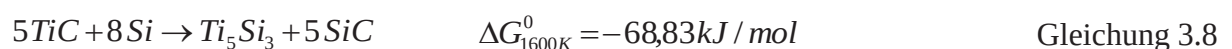
3.3.1. Die Synthese von Ti_3SiC_2

Als Edukte für die Ti_3SiC_2 -Synthese sind viele Kombinationen aus den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff sowie ihren Verbindungen Titankarbid und Siliziumkarbid möglich [Bar96, ElR99, Lis97, Sun04]. Ausgehend von Titan, Siliziumkarbid und Kohlenstoff stellte El-Raghy et.al. [ElR99] folgenden möglichen Reaktionsmechanismus vor:



Dabei reagiert Titan zunächst mit Kohlenstoff zu $\text{TiC}_{0,5}$ (Gleichung 3.3) und mit Siliziumkarbid zu $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ (Gleichung 3.4). Die Reaktion zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 erfolgt nun über zwei Reaktionen: Einerseits reagiert $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ mit Kohlenstoff zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 , wobei Silizium frei wird (Gleichung 3.5). Dieses reagiert wiederum mit $\text{TiC}_{0,5}$ aus Gleichung 3.3 zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 (Gleichung 3.6).

Li et.al. [Li04] schlägt für die Bildung von Ti_3SiC_2 aus Titankarbid und Silizium folgenden Reaktionsmechanismus vor: Unter der Annahme, dass die Diffusionsmechanismen zwischen Titankarbid und Silizium denen zwischen Molybdänkarbid und Silizium ähneln, entstehen zunächst Silizide. Unter den möglichen Reaktionen, weist die Bildung von Ti_5Si_3 und Siliziumkarbid die niedrigste Gibbs'sche freie Energie auf (Gleichung 3.8), so dass diese Reaktion bevorzugt abläuft.



Das Titansilizid Ti_5Si_3 fungiert als Vorstufe zur MAX-Phase und reagiert in einem nächsten Schritt mit Titankarbid bzw. Silizium zu Ti_3SiC_2 .



Seitdem die MAX-Phase Ti_3SiC_2 von Jeitschko zum ersten Mal synthetisiert wurde [Jei67], wurde sie über viele unterschiedliche Verfahrenswege hergestellt.

Die chemische Abscheidung von Ti_3SiC_2 aus der Gasphase stellte sich als kompliziert und langwierig dar [Rac94, Lin08]. Neben dem einzustellenden Gasgemisch sind auch der Gasfluss und das Temperatur-Druck-Verhältnis von entscheidender Bedeutung. Dennoch war es bisher nicht möglich die MAX-Phase als reine Phase abzuscheiden. Abhängig von den Prozessparametern bildeten sich außerdem Titankarbid, Siliziumkarbid und verschiedene Titansilizide.

Auch mit der Verbrennungssynthese (SHS, Self-propagating High-temperature Synthesis), die den Vorteil von sehr kurzen Prozesszeiten hat, konnten keine Proben aus reinem Ti_3SiC_2 hergestellt werden. Neben der MAX-Phase wurde immer Titankarbid als Nebenphase in den Proben detektiert, dessen Anteil auf $< 2\%$ begrenzt werden konnte. Auf Grund der Herstellungsmethode ist die Probe sehr porös [Lis97]. Auch die Kombination aus heißisostatischem Pressen und SHS führte zu Proben aus Ti_3SiC_2 und Titankarbid. Der höchste MAX-Phasengehalt nach dieser Methode erreichte 80 Vol.-%. Durch das während der SHS gleichzeitig ablaufende Pressen konnten allerdings dichte Proben hergestellt werden [Lis95].

Eine Gruppe um Hashimoto [Sun02, Zha02, Zha04, Has06] untersuchte die Herstellung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 über das Pulse Discharge Sintering (PDS)-Verfahren. Es zeichnet sich durch geringe Prozesstemperaturen und relativ kurze Prozesszeiten aus. Untersucht wurde die Herstellung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 ausgehend von unterschiedlichen Ausgangspulvern und -zusammensetzungen. Durch geeignete Temperatur- und Zeitwahl wurden dichte Proben (99% theor. Dichte) gesintert. Dabei konnte ein Ti_3SiC_2 -Gehalt bei niedrigerer Temperatur (1250 °C bis 1300 °C) und geringerer Dauer (15 Minuten) von 99 % realisiert werden. Durch Variation der Ausgangszusammensetzung kann der Anteil an Titankarbid bis auf 1 Gew.-% reduziert werden.

Reine Ti_3SiC_2 -Proben können über Heißpressen (HP) [Bar96] und heißisostatisches Pressen (HIP) [ElR99, Gao99] hergestellt werden. Die Herstellung von Ti_3SiC_2 ist mit diesen Verfahren mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen in einem großen Temperatur- und Zeitbereich möglich. Die Proben zeichnen sich durch ihre hohe Dichte und Polykristallinität aus.

Außerdem wurden die Forschungen in Richtung druckloses Sintern vorangetrieben.



Durch Mechanical Alloying kann die MAX-Phase Ti_3SiC_2 hergestellt werden [Li02]. In einer Vibrationsmühle wurden Ti-, Si- und C-Pulver in der stöchiometrischen Zusammensetzung von Ti_3SiC_2 gemahlen und vermischt. Die durch die Zusammenstöße mit den Kugeln eingebrachte Energie führte zu einer Bildung von Ti_3SiC_2 . Der hohe Anteil an Sekundärphasen konnte durch anschließendes druckloses Sintern bis auf 11 Vol.-% verringert werden [Li03].

Eine hohe Reinheit an Ti_3SiC_2 konnte mit drucklosem Sintern erreicht werden [Rad99, Yan03, Yan04, Yan04-2, Sun04]. Dabei sind unterschiedliche Edukte und Zusammensetzungen möglich. Bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1400 °C für mehrere Stunden reagierten die Pulvermischungen in Vakuum oder Argonatmosphäre zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Die durch reaktives Sintern hergestellte MAX-Phase war in Argonatmosphäre stabil bis 1800 °C [Rad99].

Eine weitere Methode zur Herstellung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 ist die reaktive Schmelzinfiltration von Silizium in poröse Titankarbidkörper [Hwa11, Sha11]. Dabei zeigte sich, dass je nach Infiltrationstiefe des Siliziums und somit der lokalen Zusammensetzung sehr unterschiedlichen Phasen gebildet werden. Eine Bildung von reinem Ti_3SiC_2 über die gesamte Probe ist mittels Schmelzinfiltration bisher noch nicht erreicht worden. Als Nebenphasen traten Siliziumkarbid, Titankarbid, Ti_5Si_3 und TiSi_2 auf. Allerdings ist die reaktive Schmelzinfiltration die einzige Möglichkeit, großvolumige verbundkeramische Bauteile im near-net-shape Verfahren herzustellen. Dazu infiltrierte Yin [Yin10] eine poröse C/C-Preform zunächst mit einem wässrigen Titankarbid-schlicker. Beim Trocknen setzten sich die Titankarbidpartikel an den Porenwänden ab. Es entstand ein C/C-TiC-Körper (C-Faserhaltige Preform mit einer Kohlenstoff-Titankarbidmatrix). Dieser wurde mit schmelzflüssigem Silizium infiltriert, was zur Bildung von einer Matrix bestehend aus Siliziumkarbid und der MAX-Phase Ti_3SiC_2 entlang der Porenwände führte. Die 3-Punkt-Biegefestigkeit des Ti_3SiC_2 enthaltenden Verbundwerkstoffs konnte im Vergleich zu C/C-SiC von 165 ± 30 MPa auf 200 ± 1 MPa gesteigert werden.

3.3.2. Eigenschaften

Die Eigenschaften der MAX-Phase Ti_3SiC_2 hängen von ihrem Aufbau ab. Durch die sehr starken Bindungen zwischen den Titan- und Kohlenstoffatomen weisen sie keramische

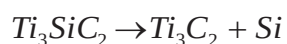
Eigenschaften auf, die denen des korrespondierenden binären Titankarbid ähnelt. Auf Grund der zweidimensionalen Siliziumlagen und den schwachen Silizium-Titanbindungen besitzen sie gleichzeitig metallische Eigenschaften.

Die Dichte der MAX-Phase Ti_3SiC_2 beträgt $4,46 \text{ g/cm}^3$ [Li99]. Sie ist nur wenig geringer als die Dichte von Titankarbid ($4,93 \text{ g/cm}^3$), was darin begründet liegt, dass die MAX-Phase Ti_3SiC_2 in ihrem Aufbau aus Titankarbidoktaedern, unterbrochen durch Siliziumlagen, besteht.

In Folge des laminaren Aufbaus und der bestehenden Gleitebenen besitzt Ti_3SiC_2 nur eine geringe Härte, die abhängig von der Last des Eindrucks ist und zwischen 12,7 GPa und 4 GPa beträgt [Gao99]. Die geringe Härte führt gleichzeitig zu einer sehr guten Bearbeitbarkeit. Das Abgleiten auf den Basisflächen ermöglicht das Entstehen von Versetzungen und somit auch lokale plastische Deformationen, sogar bereits bei Raumtemperatur [ElR97]. Diese Plastizität, ähnlich wie in Metallen, basiert auf den Gleitebenen und den schwachen Bindungen zwischen den Siliziumatomen und den Ti_3C_2 -Oktaedern.

Die Bruchzähigkeit ist mit 4,5 bis $16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ abhängig von der Mikrostruktur [Gil00, Li01]. Je größer die MAX-Phasenkörner sind, desto höher ist die Bruchzähigkeit, da der lagenförmige Aufbau zu Delaminationen führt und Risse an den Körnern abgelenkt und überbrückt werden können.

Die Ti_3SiC_2 MAX-Phase schmilzt nicht, sondern zersetzt sich thermisch nach Gleichung 3.9 [nach Bar00], da die schwachen Bindungen zwischen den Siliziumschichten und den Ti_3C_2 -Blöcken aufbrechen.



Gleichung 3.9

Die Stabilität der MAX-Phase Ti_3SiC_2 wurde in der Literatur mehrfach untersucht und die Ergebnisse lassen keinen eindeutigen Schluss zu. El-Raghy et. al. [ElR99] stellte Ti_3SiC_2 -Proben her, die unter Vakuum und Argonatmosphäre bis 1700°C stabil waren. Diese Proben wiesen einen Ti_3SiC_2 -Gehalt von 99 % auf. Andere Forschergruppen [Lis95, Oka93] untersuchten die Stabilität der MAX-Phase, die sich allerdings bei Temperaturen ab 1300°C zersetzte und in TiC und Si zerfiel. Low et. al. [Low07] untersuchte die Stabilität der MAX-Phase Ti_3SiC_2 bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C im Vakuum. Bei 1200°C



begann die Zersetzung der MAX-Phase, deren Zersetzungsrate ab 1500 °C stark zunahm. Dies ist auf einen geringen Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen. Nach der Reaktion von Sauerstoff und Ti_3SiC_2 zu TiC , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ und CO , reduzierte das gebildete Kohlenmonoxid die MAX-Phase zu TiC und SiO . Diese Reaktion wird in einem Graphitofen durch das dort vorhandene Kohlenstoffmonoxid zusätzlich beschleunigt.

In Stickstoff ist Ti_3SiC_2 thermisch nicht stabil, sondern zersetzt sich sehr schnell bei bereits 1300 °C. Dieses Phänomen wurde „ Ti_3SiC_2 -Pest“ genannt [Zha08]. Die Reaktion ist stark temperaturabhängig und gehorcht einem parabolischen Gesetz. Die MAX-Phase zersetzt sich zu SiO_2 , TiC_x , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})_x$ und TiN . Dabei sind die Ti-Si-Bindungen in Ti_3SiC_2 so schwach, dass sie zu einer hohen Aktivität von Silizium führen und dieses flüchtig wird. Außerdem wird über diese schwachen Bindungen die Diffusion von Stickstoff in das Probeninnere begünstigt. Mit Sauerstoffverunreinigungen in der Stickstoffatmosphäre bildet es SiO_2 . Die zurückbleibenden Ti_3C_2 -Oktaeder bilden durch ihre Relaxation und der dadurch bedingten Kohlenstoffumlagerung $\text{TiC}_{0,67}$, wobei es zu einer Volumenabnahme kommt. Durch die dadurch entstehenden Spannungen entstehen Risse, in die Stickstoff diffundieren kann, und das Bauteil somit katastrophal zerstört wird.

Unter oxidierender Atmosphäre zeigt die MAX-Phase Ti_3SiC_2 während der Auslagerung zwischen 900 °C und 1400 °C einen parabolisch verlaufenden Oxidationsmechanismus. Dabei diffundiert Sauerstoff in das Probeninnere, während Titan und Kohlenstoff nach außen diffundieren und SiO_2 und TiO_2 gebildet wird [Bar97]. Bereits nach kurzer Oxidation bei 1000 °C konnte eine dünne SiO_2 -Schicht an der Oberfläche beobachtet werden [Yan03-2].

Ab einer Oxidationszeit von ca. 30 Stunden verändert sich das Oxidationsverhalten der MAX-Phase Ti_3SiC_2 von parabolischem zu linearem Verhalten. Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht vollständig geklärt, könnte aber in der Bildung von Mikrorissen in der äußeren Rutilschicht liegen [Bar03].

Während der Auslagerung unter trockener Luft bei gemäßigten Temperaturen (500 °C bis 900 °C) fällt auf, dass die Oxidationsrate bei 500 °C höher ist als die bei 600 °C und 700 °C [Zha06]. Dieses ungewöhnliche Verhalten resultiert aus der Rissbildung bei 500 °C, die ab Temperaturen von 700 °C nicht mehr auftritt. Die Mikrorisse werden durch eine Phasenumwandlung der Oxidationsprodukte von Anatas zu Rutil verursacht und beschleunigen die Diffusion des Sauerstoffs in das Probeninnere und somit die Oxidation der Probe [Zha06].

4. Experimentelles

4.1. Ausgangsmaterialien

In Reaktivitätsuntersuchungen an pulverbasierten uniaxial verdichteten Presslingen wurde die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 untersucht. Als Ausgangsmaterialien wurden Titan-, Silizium- und drei verschiedene Kohlenstoffpulver gewählt. Um die Stabilität der Formkörper zu erhöhen, wurde Phenolharz als Binder eingesetzt.

Die Matrix der Verbundwerkstoffe wurde aus Phenolharz und Titankarbid hergestellt. Um die Bildung von Ti_3SiC_2 in der Matrix der Verbundwerkstoffe zu untersuchen, wurden Formkörper aus Phenolharz und Titankarbid ohne Faserverstärkung gepresst, die in einem folgenden Schritt mit Silizium infiltriert wurden.

Nachdem die besten Bildungsbedingungen für Ti_3SiC_2 festgesetzt wurden, folgte die Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe aus Titankarbid, Phenolharz und 2D-Kohlenstofffasergewebe. In der reaktiven Schmelzinfiltration kam ein Siliziumgranulat zum Einsatz.

4.1.1. Kohlenstoffpulver

Um den Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoffarten auf die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 zu untersuchen, wurden drei verschiedene Kohlenstoffpulver ausgewählt. Neben dem Pulver TIMREX® PC 40-OC (TIMCAL Ltd., Bodio, Schweiz), einem Petrolkoks mit einer mittleren Korngröße d_{50} von $14\text{ }\mu\text{m}$ [Tim08], wurde das isostatische Graphitpulver GSI 45 von RMC Remacon GmbH (Bad Säckingen, Deutschland), dessen Korngröße d_{50} $18,3\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, verwendet [Rem06]. Als dritte Kohlenstoffquelle wurde das Novolak-Phenolharz Bakelite® PF 6109 FP (Momentive, Iserlohn-Letmathe, Deutschland) bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 30 Minuten pyrolysiert, anschließend aufgemahlen und durch ein $63\text{ }\mu\text{m}$ -Sieb gesiebt. Da mit diesem Phenolharz die keramischen Verbundwerkstoffe hergestellt wurden, wurde die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 auch mit dem aus dem Phenolharz resultierenden Kohlenstoffpulver als Kohlenstoffquelle untersucht.



4.1.2. Siliziumpulver

Für die Presskörperherstellung kam das Siliziumpulver Grade AX05 von H.C. Starck (Selb, Deutschland) zum Einsatz. Es weist eine Reinheit von 99,995 % auf. Die mittlere Partikelgröße d_{50} wird mit 3,50 μm angegeben [HCS05].

4.1.3. Titanpulver

Als Titanquelle wurde für die Presslinge ein Pulver der Firma GfE Metalle und Materialien GmbH (Nürnberg, Deutschland) mit einer Partikelgröße $< 75 \mu\text{m}$ verwendet. Auf Grund der hohen Reaktivität des Titans mit Luftsauerstoff wurden alle Arbeiten mit diesem Pulver in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

4.1.4. Titankarbidpulver

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit zu Ti_3SiC_2 und der Verarbeitbarkeit an Luft kam Titankarbid in der Verbundwerkstoffmatrix zum Einsatz. Die Reaktivität von Titankarbid mit Kohlenstoff und Silizium zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 wurde zuvor an Presskörpern untersucht. Das verwendete Titankarbid HV 120 (H.C. Starck, Goslar, Deutschland) weist eine Reinheit von $> 99 \%$ auf [HCS11]. Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} beträgt 4,9 μm [HCS13].

4.1.5. Phenolharz

Sowohl als Bindemittel für das Pressen der Presskörper als auch als Kohlenstoffspender bei der Herstellung der Verbundwerkstoffe wurde ein pulverförmiges Phenolharz eingesetzt. Das verwendete Harz Bakelite® PF 6109 FP (Momentive, Iserlohn-Letmathe, Deutschland) gehört zur Gruppe der Novolake. Das bedeutet, dass das Harz nur durch Zugabe eines Härters vernetzt werden kann. Als Härter kam Hexamethylentetramin zum Einsatz, der Anteil beträgt $9,1 \pm 0,5 \%$. Das Harz weist einen freien Phenolgehalt von $< 0,2 \%$ auf. Die Fließstrecke, die bei der Infiltration der Faserbündel bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen eine besondere Rolle spielt und somit ein wichtiges Merkmal darstellt, wird mit $105 \pm 15 \text{ mm}$ angegeben [Mom11]. Im bei 170 °C vorvernetzten Zustand weist das Phenolharz eine Dichte von 1,27 g/cm^3 auf.

4.1.6. Kohlenstofffasergewebe

Für die Herstellung von nichtoxidischen keramischen Faserverbundwerkstoffen wurde das 2D-Kohlenstoff-Leinwandgewebe Style 460 der Firma ECC Engineered Cramer Composites



(Heek, Deutschland) verwendet. Dieses Gewebe besteht sowohl in Kett- als auch in Schussrichtung aus 3k HTA-Fasern (Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Deutschland), deren Dichte $1,76 \text{ g/cm}^3$ beträgt [Toh08, ECC06].

4.1.7. Siliziumgranulat

Für die Flüssigsilizierung der Presskörper und der C/C- bzw. C/C-TiC-Körper wurde das Siliziumgranulat Silgrain HQ der Firma Elkem ASA (Oslo, Norwegen) verwendet. Das Granulat weist eine Reinheit von 99,7 % und eine Korngröße von 0,2 mm bis 0,8 mm auf [Elk06]. Der Schmelzpunkt von Silizium liegt unter Normaldruck bei ca. 1412 °C [Fal92].

4.2. Herstellung der Presslinge für Reaktivitätsuntersuchungen

Als erster Schritt wurde die Bildung von Ti_3SiC_2 aus den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff untersucht. Dazu wurden Titan-, Silizium- und Kohlenstoffpulver mit Phenolharz als Bindemittel vermischt. Das Phenolharz sorgte für eine ausreichende Stabilität und Handhabbarkeit der Presskörper nach dem Pressen. Um den Einfluss der Kohlenstoffart auf die Bildung der MAX-Phase zu untersuchen, wurden drei unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen verwendet. Die unterschiedlichen Mischungen sind in Tabelle 4.1 a) aufgelistet. Die Pulvermischungen wurden in einer Pressmatrize mit einem inneren Durchmesser von 30 mm mit einem Pressdruck von 15 MPa zu Presskörpern gepresst. Um die Handhabbarkeit der Grünpresslinge weiter zu erhöhen, wurde das Phenolharz vernetzt. Anschließend erfolgte die Pyrolyse bei 1000 °C in Argonatmosphäre. Als letzter Schritt wurde eine Hochtemperaturauslagerung bei Temperaturen zwischen 1300 und 1400 °C mit einer Haltezeit von vier bzw. acht Stunden durchgeführt.

Nach der Ermittlung der Auslagerungstemperatur und -dauer für die Bildung von Ti_3SiC_2 wurde als zweiter Schritt die Herstellung der MAX-Phase über die reaktive Schmelzinfiltration untersucht. Dazu wurden Presskörper aus Titan und Kohlenstoff mit Phenolharz als Binder hergestellt (Tabelle 4.1 a)). Diese wurden in einer Silizierung bei 1600 °C im Vakuum mit schmelzflüssigem Silizium infiltriert und anschließend einer Hochtemperaturauslagerung bei den ermittelten Bedingungen (1350 °C für vier bzw. acht Stunden) unterzogen.

Als dritter Schritt folgte die Reaktion zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 mit Titankarbid als Titanquelle. Dazu wurden Presskörper aus Titankarbid und Phenolharz hergestellt



Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Presskörper aus a) Titan, Silizium und Kohlenstoff (PC40: Petrolkoks, GSI: Graphit, PH-C: bei 1000 °C für 30 min pyrolysiertes Phenolharz) sowie b) Titankarbid und Phenolharz (PH). Alle in Tabelle 4.1 a) aufgeführten Proben wurden mit 10 Vol.-% Phenolharz vermischt.

a)	Ti [mol]	Si [mol]	PC40 [mol]	GSI45 [mol]	PH-C [mol]
	3	1	2	/	/
	3	1	/	2	/
	3	1	/	/	2
	3	/	2	/	/

b)	TiC [Vol.- anteil]	PH [Vol.- anteil]
	1	1

(Tabelle 4.1 b)). Die Presskörper wurden an Luft mit einem Pressdruck von 200 MPa gepresst und unter Argonatmosphäre bei 1000 °C pyrolysiert. In einer Silizierung bei 1600 °C wurde Silizium in die porösen Presskörper infiltriert. Eine direkt anschließende Auslagerung bei 1350 °C für vier bzw. acht Stunden folgte für die Reaktion zu Ti_3SiC_2 .

Abbildung 4.1 zeigt das Flussdiagramm der Presskörperherstellung.

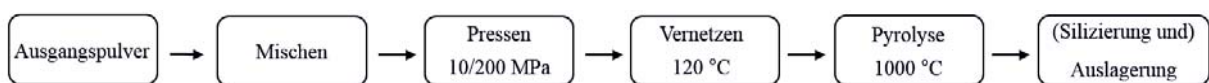


Abbildung 4.1: Flussdiagramm der Presskörperherstellung.

4.3. Herstellung der keramischen Verbundwerkstoffe

4.3.1. CFK-Fertigung

Die Herstellung der CFK-Körper erfolgte über das Handlaminierverfahren. Es wurde ein Gesenk mit der Größe 100 mm * 100 mm * 20 mm verwendet. In dieses Gesenk wurden



Tabelle 4.2: Zusammensetzungen der Matrixmischungen aus Titankarbid (TiC) und Phenolharz (PH) berechnet aus dem volumetrischen Matrixanteil an Titankarbid nach der Pyrolyse.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	TiC : PH Massenverhältnis
0	0 : 1
10	1 : 6,3
25	1 : 2,1
40	1 : 1,1
50	1 : 0,7
60	1 : 0,5
75	1 : 0,2

abwechselnd C-Fasergewebelagen mit 0/90 °-Verstärkung und eine Matrixmischung eingebracht. Die Matrixmischung bestand aus Phenolharz und Titankarbid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (Tabelle 4.2) und wurde mit Hilfe eines Siebes (500 µm Maschenweite) in das Gesenk eingestreut. Die oberste und unterste Lage bestand jeweils aus einer Schicht der Matrixmischung. Für einen Faservolumengehalt von ca. 50 % wurden 13 Lagen C-Fasergewebe eingelegt. Die oberen und unteren Gesenkteile wurden zusammengeschraubt, wobei vier Kohlenstoffstahlfedern in den Ecken des Gesenks durch Schrauben gespannt wurden. So konnte ein Pressdruck von ca. 0,35 MPa erzielt werden. Das Warmpressen und somit die Vorvernetzung des Phenolharzes erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank (ThermoScientific Vakutherm vt6000, Heraeus, Hanau, Deutschland) bei 170 °C mit einer Stunde Haltezeit unter Luft. Die Aufheizrate betrug 2 K/min. Die Einhaltung einer Mindestdicke der Probenkörper von 3 mm wurde durch das Einlegen von Abstandshaltern zwischen die beiden Gesenkteile erreicht. An das Warmpressen schloss sich ein Temperungsschritt in einem Laborofen (Nabertherm LH 60/14, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) an. Dieser bewirkte, dass eine vollständige Vernetzung und Härtung des Phenolharzes gewährleistet wurde, was die Kohlenstoffausbeute des Harzes erhöhte. Die Probenkörper wurden unter Luft auf 250 °C erhitzt. Dabei wurde eine sehr geringe Aufheizgeschwindigkeit (0,2 K/min) zwischen 150 °C und 250 °C gewählt, um den Abtransport von gasförmigen Vernetzungsprodukten sicherstellen zu können und



Delaminationen zu vermeiden. Zusätzlich wurde auf die Proben ein Druck von 0,02 bar aufgebracht. Nach einer achtstündigen Haltezeit bei 250 °C schloss sich eine freie Abkühlung an, was die Entstehung erster Mikrorisse durch thermische Spannungen zur Folge hatte.

4.3.2. Pyrolyse

Die Carbonisierung der Verbundwerkstoffmatrix fand, bedingt durch die Ofentechnik, in zwei Schritten statt: der Pyrolyse und der Nachpyrolyse.

In der Pyrolyse wurde das polymere Phenolharz in der CFK-Matrix zersetzt und zu amorphem Kohlenstoff umgewandelt. Diese Carbonisierung der Matrix wurde in einem Pyrolyseofen (IBV Vakuumtechnik, Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Dazu wurden die CFK-Körper in einem kontinuierlichen Stickstoffstrom von 5 l/h unter Normaldruck auf 1000 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 30 min schloss sich eine freie Abkühlung an. Die Druckaufbringung von 0,02 bar erfolgte zur Vermeidung von Delaminationen in den Probekörpern durch die Verflüchtigung von Pyrolysegasen während der Umwandlung des Phenolharzes zu Kohlenstoff.

Nach der Pyrolyse schloss sich ein Nachpyrolyseschritt an, bei dem die Proben in einem Graphitierofen (IBV Vakuumtechnik, Hamburg, Deutschland) auf 1600 °C mit einer 30-minütigen Haltezeit unter Vakuum (10 mbar) aufgeheizt wurden. Bei diesem Schritt erfolgten in den Probekörpern Umordnungsprozesse in der amorphen Kohlenstoffmatrix. Die pyrolysierten Proben wurden als C/C-TiC- Körper bezeichnet.

In Abbildung 4.2 ist der gesamte Ablauf der Herstellung eines CFK-Körpers und der Umwandlung in einen C/C-TiC-Körper in einem Flussdiagramm dargestellt.

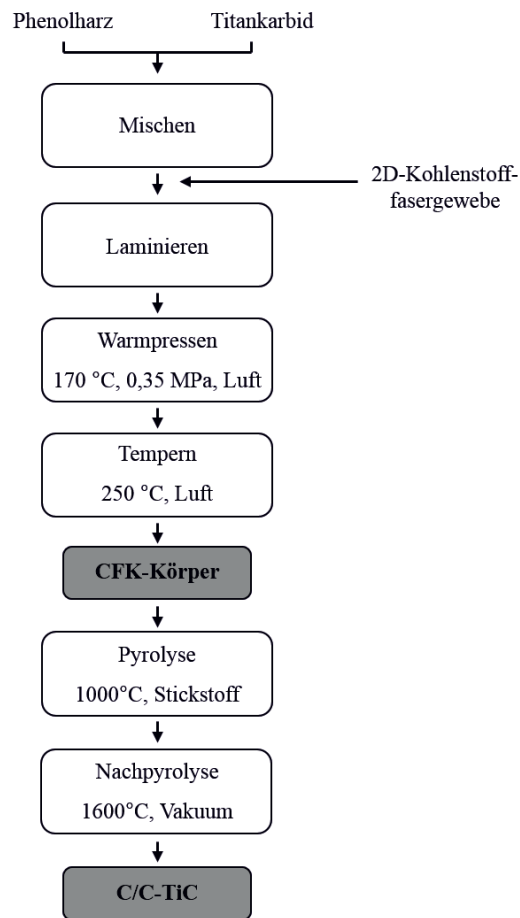


Abbildung 4.2: Flussdiagramm zur Herstellung von CFK-Körpern und Umwandlung in C/C-TiC-Körper.

4.3.3. Silizierung

Die Überführung der C/C-TiC-Körper in keramische Faserverbundwerkstoffe erfolgte mittels Flüssigsilizierung im LSI-Verfahren. In einen mit Bornitrid beschichteten Graphittiegel wurde zuerst das Siliziumgranulat gegeben. Darauf wurde eine Pufferplatte aus rekristallisiertem Siliziumkarbid (RSiC) gelegt, die eine Porosität von 15 % aufwies. Auf diese wurden die C/C-TiC-Proben gestellt. Um eine vollständige Infiltration auch bei kurzen Infiltrationszeiten gewährleisten zu können, erfolgte ebenfalls eine Siliziumzugabe von oben über eine auf die Proben gelegte Pufferplatte. Der Tiegel wurde mit einem Graphitdeckel verschlossen, um eine Verunreinigung des Ofens durch flüchtiges Silizium zu vermeiden. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

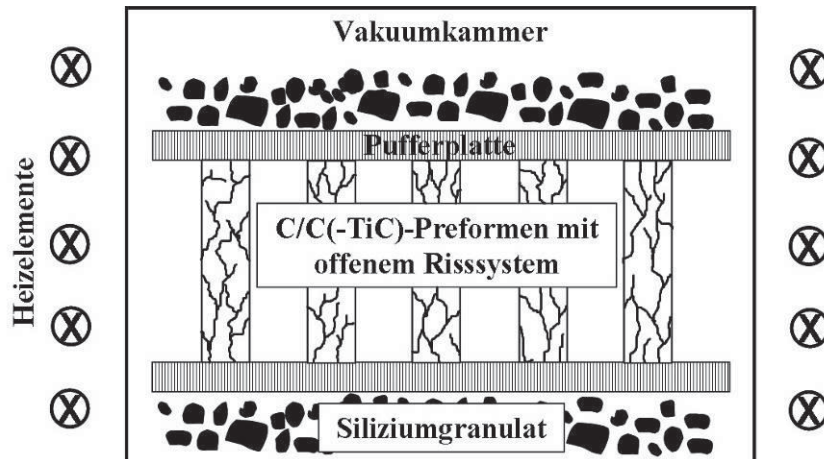


Abbildung 4.3: Aufbau einer Flüssigsilizierung von C/C-TiC-Proben.

Die für eine vollständige Infiltration von C/C-TiC-Körpern benötigte Menge an Silizium wurde für jede Probe nach Gleichung 4.1 mit der offenen Porosität der Proben nach der Nachpyrolyse $e'_{C/C}$, dem Volumen $V_{C/C}$ und der Masse $m_{C/C}$ der C/C- bzw. C/C-TiC-Proben berechnet [nach Kre00].

$$m_{Si} = \frac{\rho_{Si} \cdot e'_{C/C} \cdot V_{C/C}}{(1 - K \cdot k_V) \cdot m_{C/C}} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Die Dichte von schmelzflüssigem Silizium ρ_{Si} bei 1420 °C beträgt 2,53 – 2,55 g/cm³ [Kre00]. Der Konvertierungsgrad K beschreibt die Vollständigkeit der Umsetzung von Silizium zu Siliziumkarbid und Ti_3SiC_2 . Er wird zu 1 gesetzt, was einer vollständigen Umsetzung entspricht. Für den Molvolumenkoeffizient k_V , der die Volumenänderung während der SiC- und Ti_3SiC_2 -Bildung berücksichtigt, wird 0,3 angenommen. Er ergibt sich für die SiC-Bildung aus Gleichung 4.2 mit dem Molvolumen für Silizium $V_{m,Si}$ von 11,11 cm³/mol, dem Molvolumen für Kohlenstoff $V_{m,C}$ von 6,53 cm³/mol und dem Molvolumen für Siliziumkarbid $V_{m,SiC}$ von 12,49 cm³/mol.

$$k_V = 1 - \frac{V_{m,SiC}}{V_{m,Si} + V_{m,C}} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Für die Bildung von Ti_3SiC_2 und SiC aus Titankarbid und Silizium ergibt sich ein Molvolumenkoeffizient von 0,05. Da bei den titankarbidhaltigen Verbundwerkstoffen das Silizium mit Titankarbid und Matrixkohlenstoff zu Siliziumkarbid und zur MAX-Phase

Ti_3SiC_2 reagiert, wird mit dem Molvolumenkoeffizient für die Siliziumkarbidbildung gerechnet, um eine ausreichende Siliziumzufuhr sicher zu stellen.

In einem Silizierungs-ofen (IBV Vakuumtechnik, Hamburg, Deutschland) erfolgte die Flüssigsilizierung der C/C-Körper bei 1600 °C mit einer Haltezeit von 45 Minuten unter Vakuum (< 0,2 mbar). Die Flüssigsilizierung der C/C-TiC-Proben fand bei 1600 °C ohne Haltezeit mit einer anschließenden Auslagerung bei den in den Reaktivitätsuntersuchungen ermittelten Bedingungen (acht Stunden bei 1350 °C) statt, um die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 zu ermöglichen.

Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium ($T_{\text{m,Si}} = 1412 \text{ °C}$) schmolz das Granulat auf, infiltrierte zunächst die Pufferplatte und anschließend die Proben. Die Infiltration der offenporösen Preformen erfolgte von unten allein durch die Kapillarwirkung der Porenkanäle, während das von oben zudosierte Silizium die C/C-TiC-Preformen auch auf Grund der Schwerkraft füllte. Das infiltrierte Silizium reagierte an den Grenzflächen mit dem Kohlenstoff zu Siliziumkarbid und in Kontakt mit Titankarbid und Kohlenstoff während der Auslagerung bei 1350 °C zu Ti_3SiC_2 und Titan-Silizium-Verbindungen. Das Prozessschema der Flüssigsilizierung ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

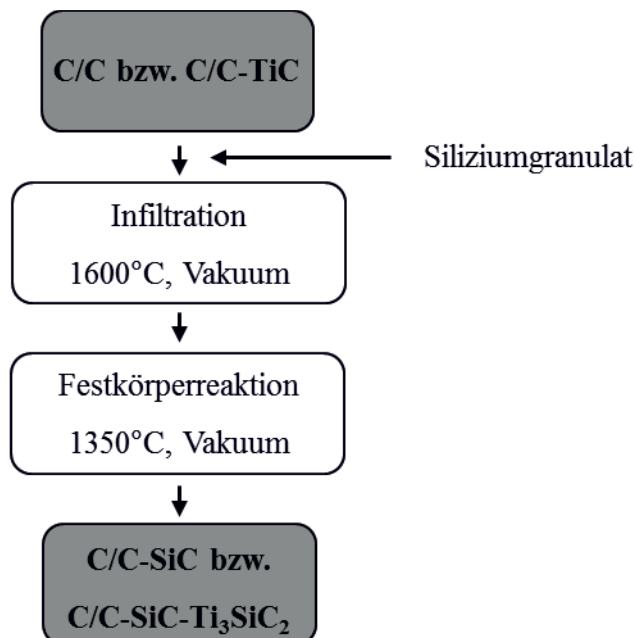


Abbildung 4.4: Flussdiagramm zur Flüssigsilizierung nach dem LSI-Verfahren.



4.4. Charakterisierungsmethoden

Die Phasenübergänge bei den Reaktionen zwischen Titan, Silizium und Kohlenstoff wurden mittels differentialthermischen Analyse (DTA) ermittelt. Die Mikrostruktur der Proben wurde mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Für die Element- und Phasenanalyse der Presslinge und Verbundwerkstoffe wurde die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und die Röntgendiffraktometrie (XRD) angewandt.

Als Kennwerte der Verbundwerkstoffe wurde der Faservolumengehalt der CFK-Proben im vernetzten Zustand und die offene Porosität sowie die Roh- und scheinbare Dichte im Wassereindringverfahren nach Archimedes (DIN EN 623-2) ermittelt.

Um das Pyrolyseverhalten der Verbundwerkstoffe zu analysieren, kamen die Thermogravimetrie (TG) und die Messung der Längenänderung im Dilatometer zum Einsatz. Die keramischen Verbundwerkstoffe wurden der 3-Punkt-Biegung bei unterschiedlichen Temperaturen unterzogen.

4.4.1. Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchung der Mikrostrukturen der Presskörper sowie der Faserverbundwerkstoffe im CFK-, C/C- und silizierten Zustand fand mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Axiotech 100HD, Zeiss, Oberkochen, Deutschland) statt. Zur digitalen Bilderfassung verfügt das Gerät über eine Kamera (ColorView, Soft Imaging Systems, Münster, Deutschland). Die aufgenommenen Bilder wurden mit der Bildanalysesoftware analySIS von Olympus ausgewertet. Die Mikrostrukturaufnahmen erfolgten im Hellfeld mit 50-, 100- und 500-facher Vergrößerung.

4.4.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für die Phasen- und Bruchflächenanalyse kam ein Rasterelektronenmikroskop (REM) (JSM-6400, JEOL, Tokio, Japan) zum Einsatz. Der Elektronenstrahl wurde mit einer LaB₆-Kathode erzeugt, womit geringe Strahldurchmesser und hohe Strahlstromstärken erreichbar



sind. Somit lassen sich qualitativ hochwertige Aufnahmen im Phasenkontrast- und Topographiemodus erzielen.

Für die Bruchflächenanalyse wurden die Proben zunächst mit selbstklebenden Kohlenstoffpads auf einen Probenträger aufgeklebt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Vermeidung statischer Aufladung wurden sie mit Gold in einem Sputter Coater besputtert (Modell 108auto, Cressington, Dortmund, Deutschland). Im Topographiemodus konnten die Bruchflächen der Proben analysiert und mit einem Sekundärelektronen (SE)-Detektor (Everhardt Thornley) aufgenommen werden.

Um den Materialkontrast hervorzuheben wurden Aufnahmen mit dem Rückstreuelektronen (BSE, back scattered electrons)-Detektor angefertigt. Die Oberflächen der hierfür eingesetzten Proben wurden mit einem 1 µm-Tuch feinpoliert und anschließend für eine bessere Leitfähigkeit mit Gold besputtert.

Die Phasenzusammensetzung wurde mit einem an das REM angeschlossene EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)-System mit Ge-Detektor von Thermo Noran System Six (Thermo Electron Corporation, Madison, WI, USA) durchgeführt. Auf Basis der charakteristischen Röntgenstrahlung konnte die Elementzusammensetzung ermittelt werden.

4.4.3. Röntgenographische Untersuchungen

Das Prinzip der Röntgenbeugung basiert auf der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 4.3). Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen einem Vielfachen der Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls $n \cdot \lambda$, dem Netzebenenabstand d und dem Einfallswinkel θ dar. Ein monochromatischer Röntgenstrahl tritt in das Probenmaterial ein. Ein Teil dieses Strahls wird an den Atomen gebeugt und von einem Detektor aufgefangen. Jedes kristalline Material zeichnet sich durch einen typischen Abstand der Netzebenen aus, auf denen sich die Atome befinden. Abhängig von den Winkeln, bei dem der Röntgenstrahl gebeugt wird, kann somit auf das Material geschlossen werden.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gleichung 4.3}$$

In einem Röntgendiffraktometer (Seifert XRD 3000 P, Seifert, Hamburg, Deutschland) nach der Bragg-Brentano-Anordnung wurden die entstandenen kristallinen Phasen detektiert. Die Erzeugung des Röntgenstrahls erfolgte mit einer CuK_α -Kathode. Die



Beschleunigungsspannung betrug 40 kV. Für die Präparation wurden die Pulverproben mit einem schnellflüchtigen Lösungsmittel wie Aceton in einen Probenhalter suspendiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten sehr glatte Probenoberflächen erzielt werden. Gemessen wurde in einem Winkelbereich 2θ von 10° bis 90° . Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgte durch Abgleich der gemessenen Intensitätsmaxima mit gespeicherten Spektren mit der Software *Diffraction^{plus}* der Firma Bruker (Karlsruhe, Deutschland). Mittels Rietveldanalyse wurden die Phasenanteile bestimmt.

4.4.4. Ermittlung des Faservolumengehalts

Der Faservolumengehalt ϕ_F ist eine wichtige Kenngröße von faserverstärkten Verbundwerkstoffen, da die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe stark von diesem abhängen. Er ist das Verhältnis aus dem Faservolumen V_F zum Gesamtvolumen der Probe V_{ges} und berechnet sich aus der Dichte der eingesetzten Kohlenstofffaser ρ_F , der Masse der Fasern m_F und des geometrisch ermittelten Gesamtvolumens der Probe nach Gleichung 4.4.

$$\phi_F = \frac{V_F}{V_{ges}} = \frac{m_F}{\rho_F} \cdot \frac{1}{V_{ges}} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

4.4.5. Ermittlung der Dichte und offenen Porosität

Die Rohdichte ρ_{roh} und scheinbare Dichte ρ_{sch} sowie die offene Porosität e' wurden nach der Wassereindringmethode nach DIN EN 623-2 prozessbegleitend bei der Herstellung der Faserverbundwerkstoffe im getemperten, nachpyrolysierten und silizierten Zustand ermittelt. Dieses Verfahren eignet sich für Körper jeglicher Geometrie. Das Prinzip beruht darauf, dass ein Körper eine Massenzunahme erfährt, wenn seine von außen zugänglichen Poren mit einem Immersionsmedium (destilliertes Wasser mit 2-Oktanol) gefüllt werden. Außerdem ändert sich der Auftrieb bezogen auf die theoretische Dichte des Materials bei Anwesenheit von geschlossenen Poren. Es ist darauf zu achten, dass nur Poren, deren Durchmesser größer als die Wassermoleküle sind, infiltriert werden können, weswegen kleinere Poren wie geschlossene Porosität behandelt werden. Um die Dichte und Porosität eines Körpers berechnen zu können, wurden die Trockenmasse (m_1), die Auftriebsmasse (m_2) und die

Feuchtmasse (m_3) dieses Körpers bestimmt. Daraus errechnen sich die Rohdichte ρ_{roh} und die scheinbare Dichte ρ_{sch} nach Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6.

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$$\rho_{\text{sch}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} * \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Die offene Porosität e' der Proben wurde nach Gleichung 4.7 ermittelt.

$$e' = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100\% \quad \text{Gleichung 4.7}$$

4.4.6. Messung der Längenänderung

Die Dilatometrie ist eine thermoanalytische Methode, um hochgenaue Messungen der Dimensionen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Die Probe wird mit einem Fühlstempel, der mit einem linearen Wegaufnehmersystem (LVDT) verbunden ist, eingespannt (Abbildung 4.5). Das Wegaufnehmersystem registriert jede Dimensionsänderung während des Aufheizens und Abkühlens, ein Thermoelement in direkter Probennähe erfasst die Temperatur. Die Probe, der Probenhalter und der vordere Teil des Fühlstempels sind umgeben von einem Ofen. Somit besteht das Dilatometersignal aus der Längenänderung der Probe, aber auch aus der des Fühlstempels und Probenhalter, da diese ebenfalls dem Temperaturprogramm ausgeliefert sind [Net13]. Deswegen ist eine genaue

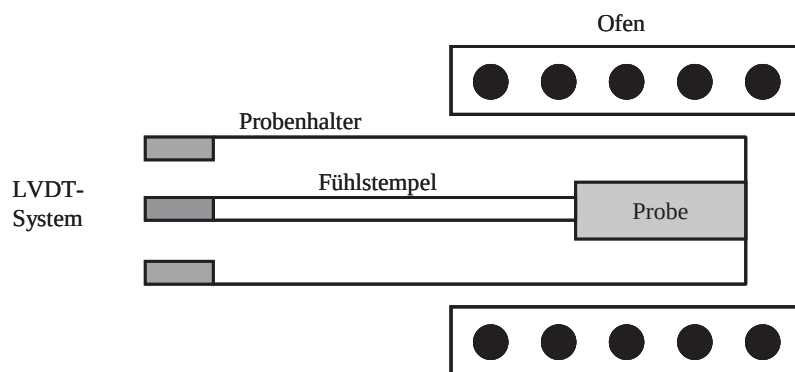


Abbildung 4.5: Schema eines Schubstangendilatometers [nach Net13].



Dimensionsmessung der Probe nur möglich, wenn eine Korrekturmessung von der Probenmessung abgezogen wird.

In einem horizontalen Schubstangendilatometer (DIL 402 E/7, Steuerung TASC 414/3, Netzsch, Selb, Deutschland) wurden Messungen zum Ausdehnungsverhalten von CFK-Proben während der Umwandlung zu C/C- bzw. C/C-TiC-Material während der Pyrolyse durchgeführt. Dazu wurden zwischen 15 und 20 mm lange CFK-Proben mit planparallelen Stirnflächen zwischen einem festem und einem beweglichen Al_2O_3 -Aufnehmer eingespannt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoff bei einer Aufheizrate von 5 K/min bis 1500 °C. Die Längenänderungen wurden von dem Wegaufnehmersystem im beweglichen Fühlstempel detektiert und mittels Computersoftware aufgezeichnet.

4.4.7. Ermittlung der thermischen Eigenschaften

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) gehört wie die Differentialthermische Analyse (DTA) zu den thermoanalytischen Methoden. Bei der TGA wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit bestimmt. Eine Thermowaage besteht aus einer Probenkammer, in welche die Probe in einem inerten Tiegel eingebracht wird. Die Probenkammer kann evakuiert oder mit unterschiedlichen Gasen gespült werden, um verschiedene Atmosphären einstellen zu können. Der Tiegel ist mit einem höchstsensiblen Wägesystem verbunden, das kleinste Massenänderungen detektiert. Die Probenkammer ist von einem programmierbaren Ofen umgeben, die Temperatur wird von einem Thermoelement registriert (Abbildung 4.6). Ändert sich die Probenmasse, wird das Wägesystem durch eine elektromagnetische oder elektromechanische Kompensation wieder in die Nulllage gebracht. Daraus wird die Massenänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermittelt. Da die

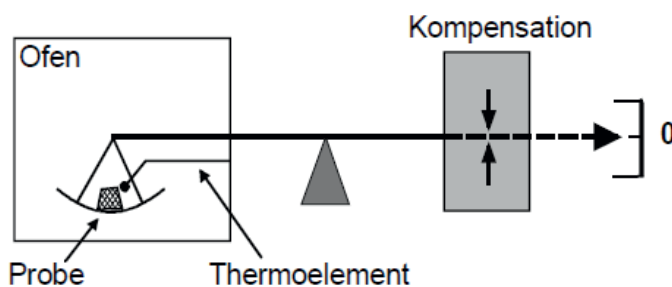


Abbildung 4.6: Schematische Skizze einer Thermowaage [Ehr03].



Messung durch den Auftrieb des Spülgases verfälscht wird, muss eine Korrekturmessung von der Probenmessung abgezogen werden.

Die DTA dient der Analyse von Phasenübergängen und Reaktionen. Dabei wird bei konstanter Wärmezufuhr die Probentemperatur mit der Temperatur einer ausgewählten inerten Substanz (Referenz) verglichen. Während die Referenz linear aufgeheizt wird, kann die Probensubstanz auf Grund eines Phasenübergangs oder einer Reaktion Wärme mit der Umgebung austauschen, wodurch sich ihre Aufheizkurve verzögert oder ansteigt. Aus dieser Temperaturdifferenz werden endo- oder exotherme Reaktionen ermittelt.

Zum Einsatz kam eine Thermowaage der Firma Linseis (Modell L81, Linseis, Selb, Deutschland). Die Massenänderungen in Abhängigkeit der Probenzusammensetzungen während der Pyrolyse sowie die Reaktionen zwischen den einzelnen Elementen bei der Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 wurden analysiert. Dazu wurde in einen inerten Al_2O_3 -Tiegel für TGA-Messungen jeweils ca. 50 mg und für die DTA-Messung 20 mg der Probe eingewogen. Diese wurden mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1000 bzw. 1500 °C unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate: 5 l/h) aufgeheizt bei gleichzeitiger Detektion der Massenänderung bzw. Temperaturdifferenz. Als Referenz kam bei der DTA-Messung die Umgebungsatmosphäre zum Einsatz.

4.4.8. Ermittlung der Biegefestigkeit

Die Vorteile der Biegeprüfung liegen in der einfachen Probengeometrie und damit in der einfachen Herstellung der Prüfkörper sowie in der unproblematischen Einspannung der Proben [Roo11].

Die 3-Punkt-Biegeprüfung wurde in Anlehnung an DIN EN 658-3 in einer Universalprüfmaschine (Instron 1362, Instron Deutschland GmbH, Pfungstadt, Deutschland) mit einer Querschnittsgeschwindigkeit von 1 mm/min bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der herstellungsbedingten Probenhöhe h von 3 mm wurde der Auflagerabstand L der unteren Stützrollen auf 60 mm eingestellt. Somit konnte das in der Norm geforderte Verhältnis von Auflagerabstand zu Probendicke L/h von 20 eingehalten werden.

Die für die Prüfung benötigten rechteckigen Biegestäbchen wurden mit einer Diamantsäge auf eine Probenbreite b von 7 mm gesägt, die Länge l betrug 70 mm. Bei der Probenpräparation war zu beachten, dass die Faserrovings parallel zu der Probenachse verlaufen, um eine Belastung in Faserrichtung zu garantieren.



Des Weiteren wurden Hochtemperaturbiegefestigkeiten der Proben bei 800 °C und 1250 °C bestimmt. Die Hochtemperaturmessungen wurden in Japan am Institute of Space and Astronautical Science ISAS (Japan Aerospace Exploration Agency JAXA, Sagamihara, Japan) an einer mechanischen Prüfmaschine (Autograph AG-I 50 kN, Shimadzu, Japan) durchgeführt. Für eine Vergleichbarkeit mit den bei Raumtemperatur gemessenen Proben wurde der Auflagerabstand ebenfalls auf 60 mm festgesetzt. Die Querschiebgeschwindigkeit betrug 0,2 mm/min. Um ein Oxidieren der Proben zu vermeiden, erfolgten alle Messungen unter Argonatmosphäre. Die Messung wurde nach einer 30-minütigen Haltezeit bei der Prüftemperatur (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min) gestartet, um eine homogene Temperaturverteilung im Ofen während der Messung gewährleisten zu können.

Aus der Kraft F , dem Auflagerabstand $L_{\text{außen}}$, der Probenbreite b und der Probenhöhe h wurde nach Gleichung 4.8 die Biegespannung σ_b berechnet.

$$\sigma_b = \frac{3F L_{\text{außen}}}{2bh^2} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Die Bruchdehnung ε ist die nach dem Bruch bleibende Dehnung der Probe bezogen auf ihre Anfangslänge und wird nach Gleichung 4.9 ermittelt, wobei h die Probenhöhe, f_{max} der Verschiebeweg des Stempels und $L_{\text{außen}}$ der Auflagerabstand ist:

$$\varepsilon = \frac{6h f_{\text{max}}}{L_{\text{außen}}^2} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

Für eine statistische Auswertung wurden jeweils mindestens drei gültige Messungen ausgewertet.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Reaktivitätsuntersuchungen wurden die Bedingungen für die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 analysiert, um die Prozessparameter für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Ti_3SiC_2 -haltiger Matrix festzulegen. Dazu zählte neben der Abhängigkeit von der Temperatur und der Auslagerungsdauer auch die Reaktivität unterschiedlicher Kohlenstoffarten. Außerdem wurde die Bildung von Ti_3SiC_2 durch Siliziuminfiltration in Titan-Kohlenstoff- bzw. Titankarbid-Kohlenstoffkörper untersucht.

Die Rissbildung während der Pyrolyse in Verbundwerkstoffen ist für die Infiltration von Silizium von großer Bedeutung. Deshalb wurden Modelle von der Rissbildung in Verbundwerkstoffen mit gefüllter Matrix erstellt.

Nachdem verschiedene Matrixmischungen mit Titankarbidgehalten zwischen 0 und 75 Vol.-% hergestellt und auf ihr Pyrolyseverhalten hin untersucht wurden, wurden C-Faser verstärkte Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Titankarbidgehalten von 0 bis 75 Vol.-% in der Matrix hergestellt und hinsichtlich Rissbildung und MAX-Phasenbildung untersucht.

5.1. Bildungsbedingungen der MAX-Phase Ti_3SiC_2

An uniaxial gepressten Formkörpern wurden Reaktivitätsuntersuchungen für die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 hinsichtlich Bildungstemperatur, -kinetik und Abhängigkeit der verwendeten Kohlenstoffverbindungen durchgeführt. Diese wurden aus Titan-, Silizium- und Kohlenstoffpulver gepresst und für vier bzw. acht Stunden bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C unter Vakuum ($< 0,2$ mbar) ausgelagert. Bei Raumtemperatur wurden die gebildeten Phasen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie analysiert.

Nachdem die besten Bildungsbedingungen für die MAX-Phase Ti_3SiC_2 festgelegt waren, wurde die MAX-Phasenbildung bei der Siliziuminfiltration in Titan-Kohlenstoff-Körper unter den zuvor festgelegten Bedingungen untersucht.

Da die MAX-Phase als Teil der Matrix während der reaktiven Schmelzinfiltration in situ gebildet werden soll und die Verbundwerkstoffherstellung an Luft erfolgt, wurde als letzter Schritt die Substitution von Titan auf Grund seiner Affinität zu Sauerstoff durch Titankarbid

durchgeführt. Dazu wurden Formkörper aus Kohlenstoff und Titankarbid gepresst, die mit Silizium infiltriert und unter den vorher festgelegten Bedingungen ausgelagert wurden.

5.1.1. Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur

Um die Reaktionen zwischen elementaren Titan-, Silizium- und Kohlenstoffpulvern nachvollziehen zu können, wurde eine Pulvermischung aus Titan, Silizium und Petrolkoks PC40 als Kohlenstoffquelle mit der für die MAX-Phase Ti_3SiC_2 stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ mittels DTA (Differentialthermische Analyse) unter strömendem Stickstoff (5 l/h) untersucht. Es wurde eine Aufheizrate von 20 K/min gewählt, um möglichst scharfe Peaks zu erhalten. Dafür wurde die Verschiebung der Reaktionen zu höheren Temperaturen auf Grund der hohen Heizrate in Kauf genommen. Die Messung zeigt vier exotherme Peaks (Abbildung 5.1), deren Peakmaxima bei 938 °C, 1041 °C, 1310 °C und 1394 °C liegen. Die abfallende Grundlinie der Messung deutet auf eine Reaktion der Probe mit der Atmosphäre und somit einem Einbau von Stickstoff hin.

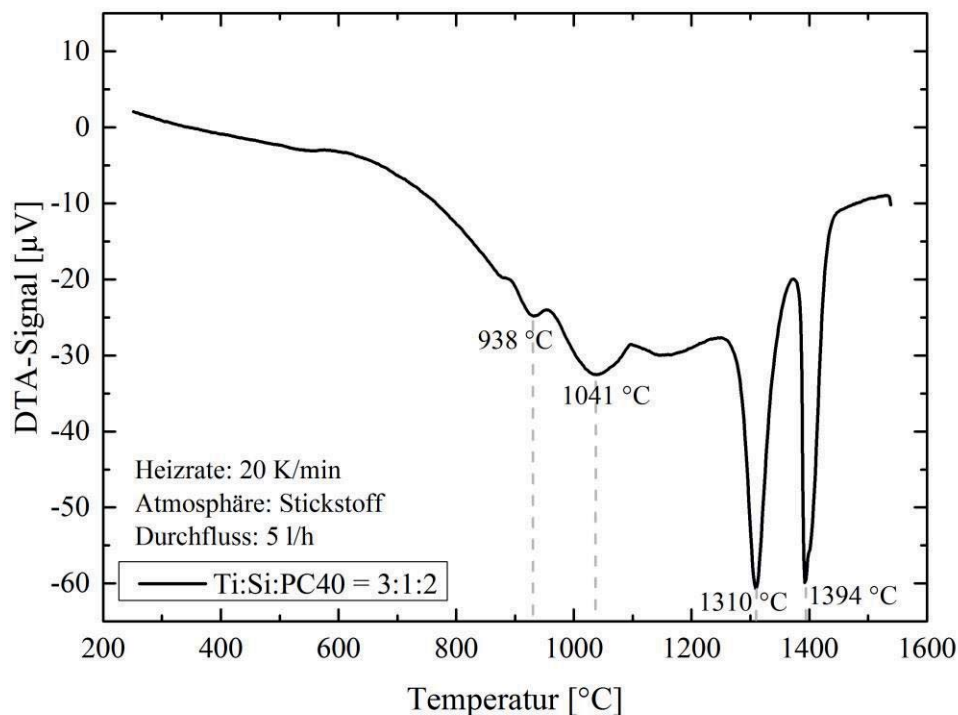


Abbildung 5.1: DTA-Messung der Pulvermischung $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ mit Petrolkoks PC40 als Kohlenstoffquelle.

Um die vier Peaks den Teilreaktionen ausgehend von den reinen Elementen zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 zuordnen zu können, wurden Presskörper mit derselben Zusammensetzung gepresst. Die Handhabbarkeit der Presskörper wurde durch Beimischung von 10 Vol.-% Phenolharz als Binder verbessert. Die Presskörper wurden einer 30-minütigen Temperaturbehandlung bei 1000 °C unter Argonatmosphäre unterzogen, um das Phenolharz pyrolytisch zu Kohlenstoff umzusetzen. In Anlehnung an Park et. al. [Par01] wurden die Proben anschließend vier Stunden ausgelagert. Als Auslagerungstemperaturen wurden 1300 °C, 1350 °C und 1400 °C gewählt. In röntgenographischen Untersuchungen (Abbildung 5.2) zeigte sich, dass bereits nach der Pyrolyse des Phenolharzes bei 1000 °C unter Argon ein Teil des Titans mit Kohlenstoff zu Titankarbid reagierte (Abbildung 5.2 a)), was die erste Teilreaktion in der Reaktionskette zur Herstellung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 darstellt. Nach der Auslagerung bei 1300 °C (Abbildung 5.2 b)) wurde außer Titankarbid das Titansilizid Ti_5Si_3 und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 detektiert. Die Edukte Titan und Silizium waren vollständig abreagiert.

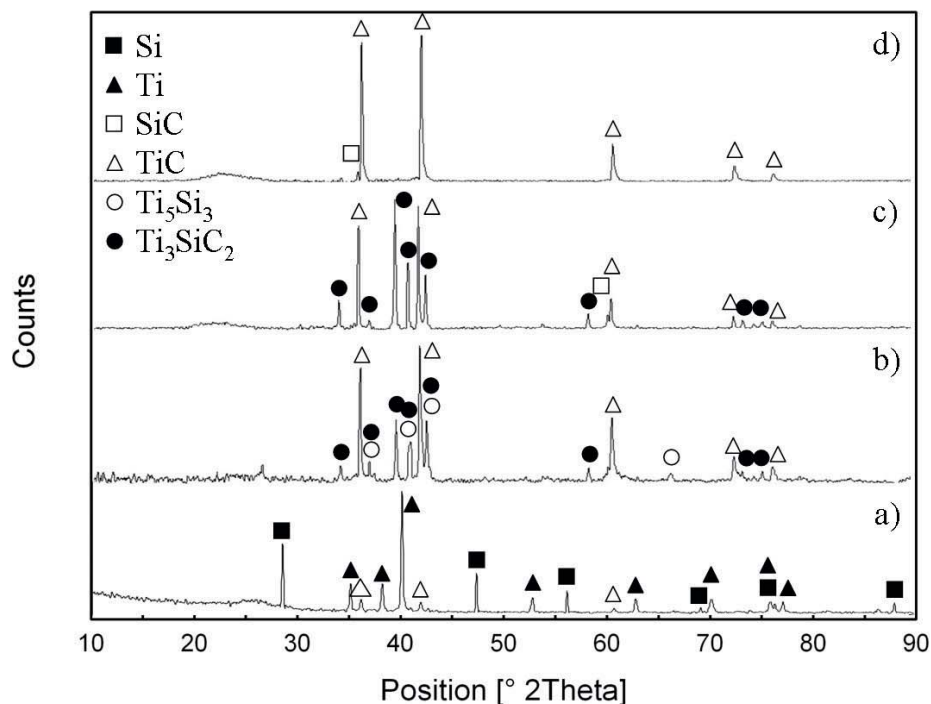


Abbildung 5.2: Röntgenographische Untersuchungen von Presslingen mit der Zusammensetzung $\text{Ti}:\text{Si}:\text{C} = 3:1:2$ nach a) 30-minütiger Pyrolyse bei 1000 °C und anschließender vierständiger Auslagerung bei b) 1300 °C, c) 1350 °C und d) 1400 °C.



Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1350 °C konnte die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 und Titankarbid sowie Siliziumkarbid nachgewiesen werden (Abbildung 5.2 c)). Somit ist die Reaktion von der Vorstufe Ti_5Si_3 zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 bei 1350 °C abgeschlossen. Nach der Auslagerung bei 1400 °C (Abbildung 5.2 d)) wurden ausschließlich Titankarbid und Siliziumkarbid detektiert. Die MAX-Phase Ti_3SiC_2 konnte nicht mehr nachgewiesen werden, so dass bei den hier gewählten Bedingungen (Vakuum < 0,2 mbar, 1400 °C) von einer Zersetzung zu den binären Karbiden auszugehen ist.

Die MAX-Phase Ti_3SiC_2 zeigte sich als eine metastabile Phase, die in einem Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1350 °C vorliegt, wobei bei 1300 °C und der gewählten Zusammensetzung der Ausgangspulver auch die Vorstufe Ti_5Si_3 zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 vorliegt. Somit ist 1350 °C die beste Temperatur zur Herstellung der MAX-Phase unter Vakuum aus den Edukten Titan, Silizium und Kohlenstoff.

In Abbildung 5.3 bis Abbildung 5.6 sind die Gefügaufnahmen der Presskörper nach der 30-minütigen Pyrolyse des Phenolharzes bei 1000 °C unter Argon und den anschließenden vierstündigen Auslagerungen bei 1300 °C, 1350 °C und 1400 °C im Vakuum dargestellt. Um die im Lichtmikroskop sichtbaren Phasen den in der Röntgendiffraktometrie detektierten Phasen zuordnen zu können, wurden im REM mittels Rückstreuелектронен (BSE) Bilder erzeugt, um den Phasenkontrast darzustellen. Mit Hilfe des EDX-Detektors konnte eine qualitative Aussage zur Bestimmung der Phasen getroffen werden. Zum Vergleich mit den gemessenen Phasenanteilen ist in Tabelle 5.1 der theoretische Anteil von Titan, Silizium und Kohlenstoff an den im XRD identifizierten Phasen aufgelistet.

Tabelle 5.1: Theoretischer Anteil von Titan, Silizium und Kohlenstoff an den gebildeten Phasen.

Phase	Anteil Ti [At.-%]	Anteil Si [At.-%]	Anteil C [At.-%]
Ti_3SiC_2	50	16,6	33,3
TiC	50	/	50
SiC	/	50	50
Ti_5Si_3	62,5	37,5	/

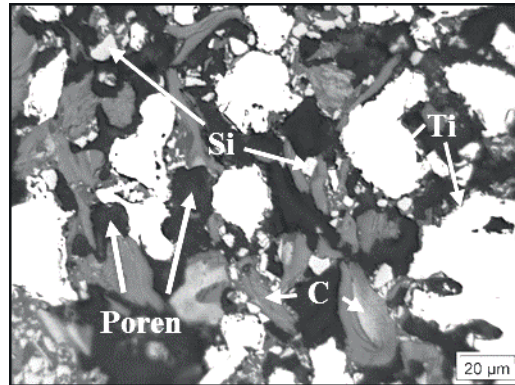
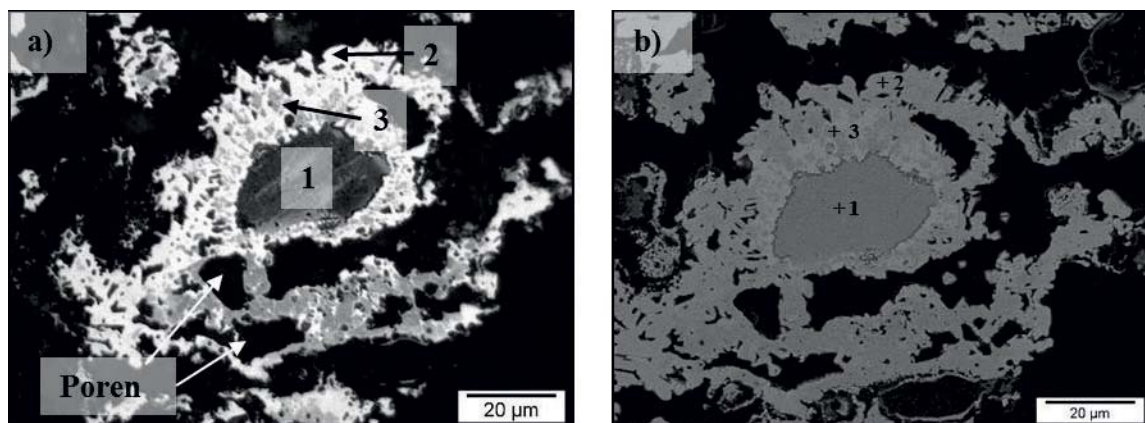


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Presskörper mit der Zusammensetzung $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ nach 30-minütiger Pyrolyse des Phenolharzes bei 1000 °C (Poren: schwarz, Ti: weiß, Si: hellgrau, C: dunkelgrau).

Nach der Pyrolyse des Phenolharzes bei 1000 °C (Abbildung 5.3) liegen die einzelnen Titan-, Silizium- und Kohlenstoffkörner nebeneinander vor. Die Abgrenzung zwischen den Körnern ist deutlich zu erkennen. Optisch ist keine Reaktionszone sichtbar, obwohl die DTA-Messung bereits unter 1000 °C einen exothermen Peak aufwies und in der XRD-Messung Titankarbid detektiert wurde. Trotz einer hohen Porosität in den Proben stehen die einzelnen Körner in Kontakt zueinander, vor allem die feinkörnigen Siliziumkörner lagerten sich um die größeren Titan- und Kohlenstoffkörner an. Die Pulver sind homogen miteinander vermischt und es liegen keine Agglomerate vor.

Nach der vierstündigen Auslagerung bei 1300 °C (Abbildung 5.4) weist die Mikrostruktur ein ganz anderes Bild auf: Die einzelnen Körner, die nach der Pyrolyse bei 1000 °C noch sichtbar waren, reagierten miteinander und bildeten ein poröses Netzwerk aus. Nach der erfolgten Reaktion besteht das Material aus Titankarbid, dem Titansilizid Ti_5Si_3 und der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . In den größeren Stegen liegt in der Mitte titanreiches TiC_x vor, das aus den ursprünglichen Titankörnern resultiert. Um das TiC_x -Korn bildete sich eine Reaktionszone, in der das Titankarbid mit Silizium zum Titansilizid Ti_5Si_3 und der MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagierte. Das im XRD eindeutig nachgewiesene Titansilizid Ti_5Si_3 kann im Lichtmikroskop nicht von der MAX-Phase Ti_3SiC_2 unterschieden werden. Im Gitter des Titansilizids kann sehr leicht Kohlenstoff gelöst werden, so dass diese Phase als $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ vorliegt [Elr99, Gau06, Wu02]. Außerdem liegen wegen der Reaktion von der Vorstufe Ti_5Si_3 zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 beide Phasen nebeneinander vor, so dass sie auf Grund der Anregungsbirne auch im Rückstreuелектронен (BSE)-Bild nicht zweifelsfrei identifiziert werden können.

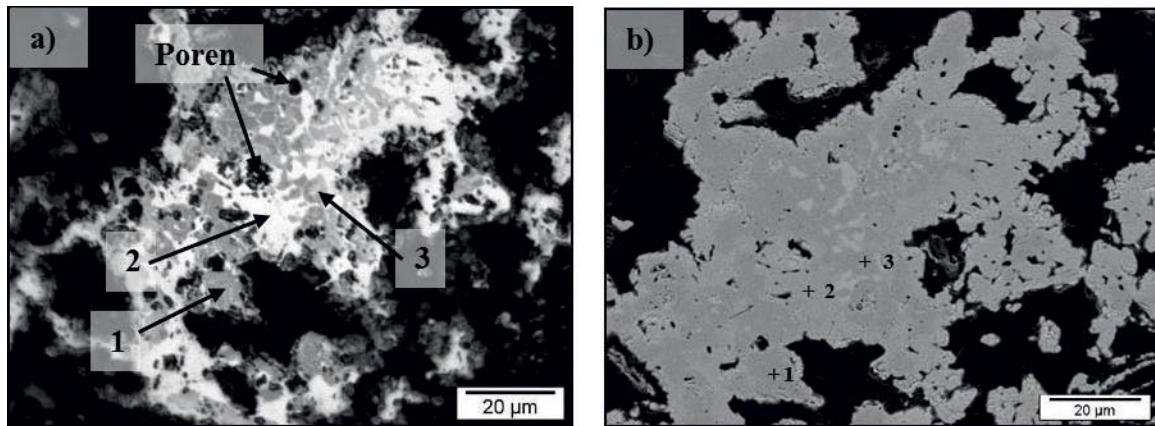


Messpunkt	Anteil Ti [At.-%]	Anteil Si [At.-%]	Anteil C [At.-%]	identifizierte Phase
1	89,7	0,5	9,8	Ti-reiches TiC_x
2	50,5	13,6	35,9	Ti_3SiC_2
3	53,9	25,7	20,4	Ti_5Si_3/Ti_3SiC_2

Abbildung 5.4: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierstündiger Auslagerung bei 1300 °C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.

Das Gefüge nach der vierstündigen Auslagerung bei 1350 °C ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Im Gefüge sind zwei Phasen sichtbar: Titankarbid und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Das Titansilizid Ti_5Si_3 , das nach der Auslagerung bei 1300 °C im XRD nachgewiesen wurde, konnte nach der Auslagerung bei 1350 °C nicht mehr detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die Vorstufe der MAX-Phase bei 1350 °C vollständig zu Ti_3SiC_2 umgesetzt wurde. Nach der vierstündigen Auslagerung bei 1400 °C existieren neben Titankarbid und Siliziumkarbid als Hauptphasen noch geringe Mengen an Ti_3SiC_2 (Abbildung 5.6). Der Anteil an der MAX-Phase ist aber im Vergleich zur Auslagerung bei 1350 °C von 54 Gew.-% auf unter 3 Gew.-% gesunken, während Titankarbid und Siliziumkarbid deutlich überwiegen. Somit ist auf eine Zersetzung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 bei 1400 °C zu schließen. Der Anteil an Ti_3SiC_2 ist zu gering, um im XRD detektiert werden zu können. Die Nachweisgrenze im XRD liegt bei ca. 3 Gew.-%.

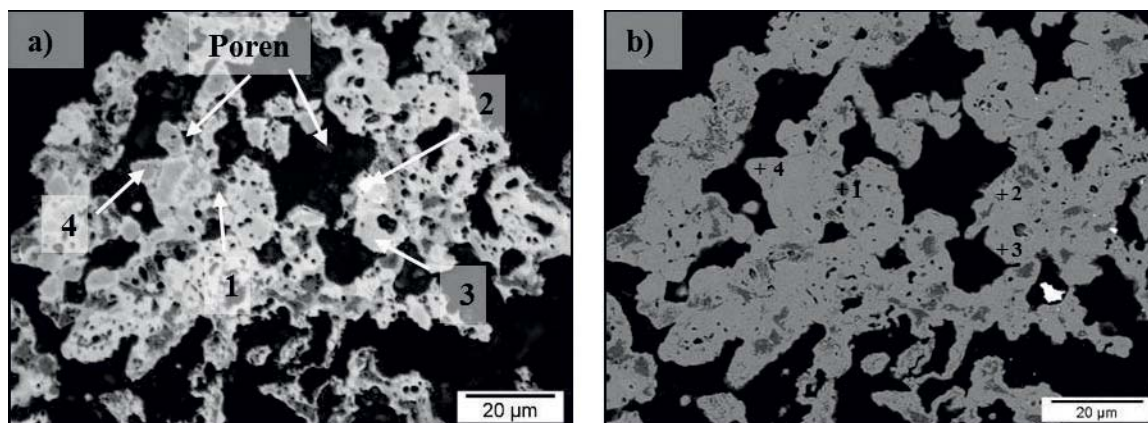
Aus der DTA-Messung, dem XRD-Ergebnis und den mikroskopischen Aufnahmen kann auf den Reaktionsmechanismus zur Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 ausgehend von den



Messpunkt	Anteil Ti [At.-%]	Anteil Si [At.-%]	Anteil C [At.-%]	identifizierte Phase
1	76,6	1,2	22,2	Ti-reiches TiC_x
2	56,4	15,5	28,1	Ti_3SiC_2
3	70,3	1,2	28,5	Ti-reiches TiC_x

Abbildung 5.5: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierstündiger Auslagerung bei 1350 °C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.

Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff, geschlossen werden (Abbildung 5.7). Die erste exotherme Reaktion mit dem Peakmaximum bei 938 °C (Abbildung 5.1) kann nach Wu et al. [Wu02] dem Phasenübergang von α -Titan zu β -Titan zugeschrieben werden, während der zweite Peak bei 1041 °C die erste Teilreaktion in der Reaktionskette von den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 , nämlich der Reaktion von Titan mit Kohlenstoff zu Titankarbid, darstellt. Zwar liegt das Peakmaximum bei 1041 °C, während die Titankarbidbildung in der röntgenographischen Messung und in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie bei den bei 1000 °C behandelten Proben nachgewiesen wurde. Dies liegt aber in der schnellen Aufheizrate von 20 K/min bei der DTA-Messung begründet, was die Reaktionspeaks zu höheren Temperaturen verschiebt. Bis 1300 °C folgt die Bildung des Titansilizids Ti_5Si_3 , einer Vorstufe der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Es kann mit Titankarbid, Siliziumkarbid oder Titankarbid und Silizium zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagieren [Elr99, Has06, Ist12, Li04, Yan04-2]. Bei 1350 °C ist diese Reaktion abgeschlossen, die Vorstufe Ti_5Si_3 ist vollständig abreagiert. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung um 50 °C zersetzte sich die metastabile MAX-Phase zu Titankarbid und Siliziumkarbid, was nach vierstündiger



Messpunkt	Anteil Ti [At.-%]	Anteil Si [At.-%]	Anteil C [At.-%]	identifizierte Phase
1	0,6	34,5	64,9	SiC
2	50,4	13,5	36,1	Ti ₃ SiC ₂
3	54,4	0,2	45,4	TiC
4	58,8	0,2	41,0	TiC

Abbildung 5.6: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierstündiger Auslagerung bei 1400 °C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.

Haltedauer bei 1400 °C noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Diese Reaktionskette deckt sich auch mit einigen beschriebenen Reaktionswegen aus der Literatur [ElR99, Has06, Ker09, Li04, Lin08, Rac94-2, Yan04].

Eine Probe mit Ti₃SiC₂ ohne Nebenphasen konnte nicht hergestellt werden, da trotz statistischer Verteilung der Ausgangselemente (Abbildung 5.3) die lokale Zusammensetzung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der MAX-Phase Ti₃SiC₂ abweicht. Auch ist es dem Herstellungsprozess geschuldet, bei dem die Presskörper im Vakuum ohne äußerliche

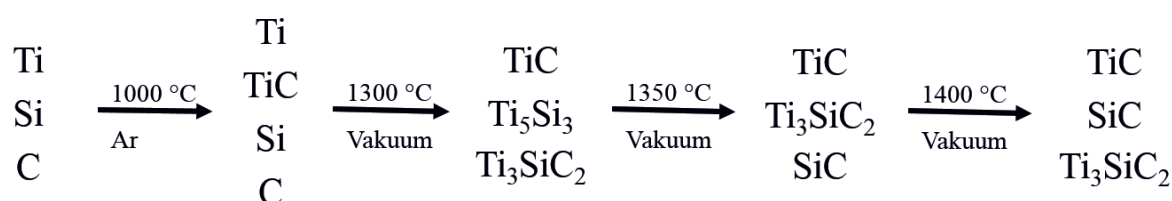


Abbildung 5.7: Übersicht über Reaktionsprodukte nach jedem Auslagerungsschritt ausgehend von den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff.



Druckbeaufschlagung behandelt wurden, wobei Silizium abdampft und durch die Vakuumpumpe abgezogen wird. Durch das Fehlen von Silizium entstehen bei der Herstellung von Ti_3SiC_2 Nebenphasen [Li04-2]. Proben mit einem Anteil von Ti_3SiC_2 von über 93 bis zu 98,7 % konnte bisher nur mit reaktivem Sintern in Argonatmosphäre [Rad99], Heißisostatischem Pressen (HIP) [Gao99, Sat00] oder Heißpressen (HP) [Zho98] realisiert werden.

5.1.2. Variation der Auslagerungsdauer

Neben der Abhängigkeit von der Temperatur wurde auch die Bildungskinetik durch Variation der Auslagerungsdauer untersucht. Nach vierstündiger Auslagerung bei 1350 °C war zwar die Vorstufe der MAX-Phase Ti_3SiC_2 , nämlich das Titansilizid Ti_5Si_3 , nicht mehr im XRD detektierbar (Abbildung 5.2). Somit reagierte es während dieser Haltedauer vollständig zu Ti_3SiC_2 . Es konnte aber noch TiC_x ($x \leq 1$) nachgewiesen werden. Deshalb wurde untersucht, ob durch eine Verdoppelung der Haltedauer dieses TiC_x abreagiert und somit der Anteil an der MAX-Phase Ti_3SiC_2 erhöht werden kann.

In Abbildung 5.8 sind Mikrostrukturaufnahmen von Presskörpern mit der Zusammensetzung $\text{Ti}:\text{Si}:\text{C} = 3:1:2$ mit Petrolkoks als Kohlenstoffquelle nach vierstündiger und achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum dargestellt. Nach der vierstündigen Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum (Abbildung 5.8 a)) sind größere Bereiche einer TiC_x -Phase ($x \leq 1$) deutlich sichtbar. Dagegen sind die Bereiche, in denen sich die MAX-Phase Ti_3SiC_2 bildete, sehr klein. Als weitere Phase bildete sich Siliziumkarbid aus. Nach der achtstündigen Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum sind weiterhin Bereiche mit TiC_x ($x \leq 1$) in den lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennbar. Im Vergleich zur Mikrostruktur nach der vierstündigen Auslagerung haben sich aber die Bereiche, in denen die MAX-Phase Ti_3SiC_2 erkennbar ist, vergrößert. Als koexistierende Phase liegt auch nach achtstündiger Auslagerung Siliziumkarbid vor.

Durch eine Verlängerung der Auslagerungsdauer von vier auf acht Stunden konnte beobachtet werden, dass der Anteil an der MAX-Phase Ti_3SiC_2 sich erhöhte. Durch die Verlängerung der Haltedauer wird die Diffusion von Siliziumatomen durch die dicker werdende Ti_3SiC_2 -Zone ermöglicht, so dass durch die Reaktion zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 der Anteil an TiC_x ($x \leq 1$)

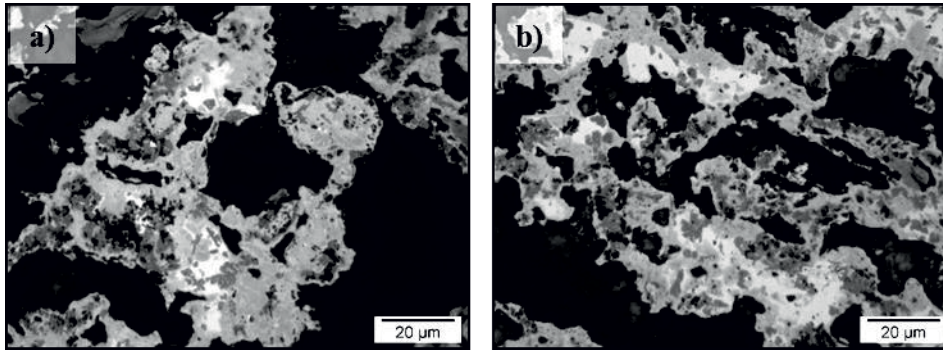


Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von Proben mit der Zusammensetzung $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ mit Petrolkoks (PC40) als Kohlenstoffquelle nach a) vierstündiger und b) achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC_x ($x \leq 1$): hellgrau, Ti_3SiC_2 : weiß).

geringer wird. Deshalb wurde die Auslagerungsdauer für die folgenden Versuche auf acht Stunden festgelegt.

5.1.3. Variation der Kohlenstoffart

Neben der Abhängigkeit der Ti_3SiC_2 -Bildung von der Auslagerungstemperatur und -dauer wurde die Abhängigkeit von unterschiedlichen Kohlenstoffquellen untersucht. Bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen wird Phenolharz verwendet, das in der Pyrolyse zu Kohlenstoff überführt wird. Es wurde untersucht, ob der aus Phenolharz resultierende Kohlenstoff reaktiv genug ist, um mit Titan und Silizium zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 zu reagieren, oder ob eine zusätzliche Kohlenstoffquelle in die Matrix eingebracht werden muss. Als Kohlenstoffquellen kamen das Petrolkoks TIMREX PC40-OC von TIMCAL, der graphitische Kohlenstoff GSI45 von Remacon und der aus dem Phenolharz Bakelite® PF 6109 FP von Momentive während der 30-minütigen Pyrolyse bei 1000 °C resultierende Kohlenstoffrückstand (PhC) zum Einsatz. Es wurden Presskörper mit dem für die MAX-Phase stöchiometrischen Verhältnis $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ mit jeweils einer Kohlenstoffquelle (PC40, GSI45 und PhC) hergestellt. Um die Handhabbarkeit der Proben gewährleisten zu können, wurde allen Pulvermischungen Phenolharz als Binder beigemischt. Nach der achtstündigen Auslagerung bei 1350 °C wurden röntgenographische Messungen gemacht (Abbildung 5.9). Es wird deutlich, dass keine Unterschiede bei dem Einsatz von Petrolkoks und Graphit vorhanden sind (Abbildung 5.9 a) und b)). Bei beiden Proben entstanden Siliziumkarbid, Titankarbid, das Titandisilizid TiSi_2 und geringe Mengen der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Bei der Verwendung des pyrolysierten Phenolharzes als

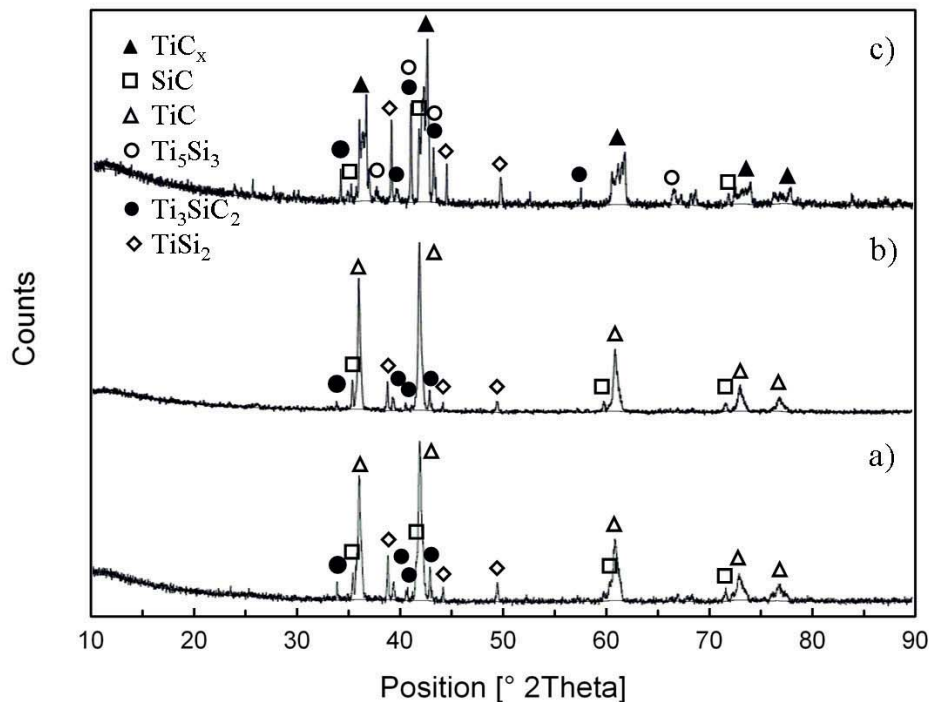


Abbildung 5.9: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der Zusammensetzung $\text{Ti:Si:C} = 3:1:2$ nach einer achtstündigen Auslagerung bei 1350°C unter Vakuum mit a) Petrolkoks (PC40), b) Graphit (GSI45) und c) aus dem bei 1000°C pyrolysierten Phenolharz resultierenden Kohlenstoff (PhC) als Kohlenstoffquelle.

Kohlenstoffquelle (Abbildung 5.9 c)) bildete sich nichtstöchiometrisches TiC_x als Hauptphase. Siliziumkarbid, die MAX-Phase Ti_3SiC_2 und die Titansilizide Ti_5Si_3 und TiSi_2 wurden als Nebenphasen detektiert. Im Vergleich zu den Proben mit Petrolkoks und Graphit als Kohlenstoffquellen ist der Anteil der MAX-Phase Ti_3SiC_2 mit phenolharzbasiertem Kohlenstoff höher, so dass mehr Nebenpeaks sichtbar sind. Allerdings ist die Vorstufe der MAX-Phase, das Titansilizid Ti_5Si_3 , noch nicht vollständig zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 abgereagert, so dass die Reaktionen zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 mit Phenolharzkohlenstoff als Kohlenstoffquelle noch nicht vollständig abgeschlossen sind.

Auch in den lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen nach achtstündiger Auslagerung bei 1350°C unter Vakuum zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Proben mit dem Petrolkoks PC40 und dem graphitischen GSI45 als Kohlenstoffquelle (Abbildung 5.10 a) und b)). Bei beiden Gefügebildern erkennbar sind Netzwerke bestehend aus Titankarbid ($x \leq 1$),

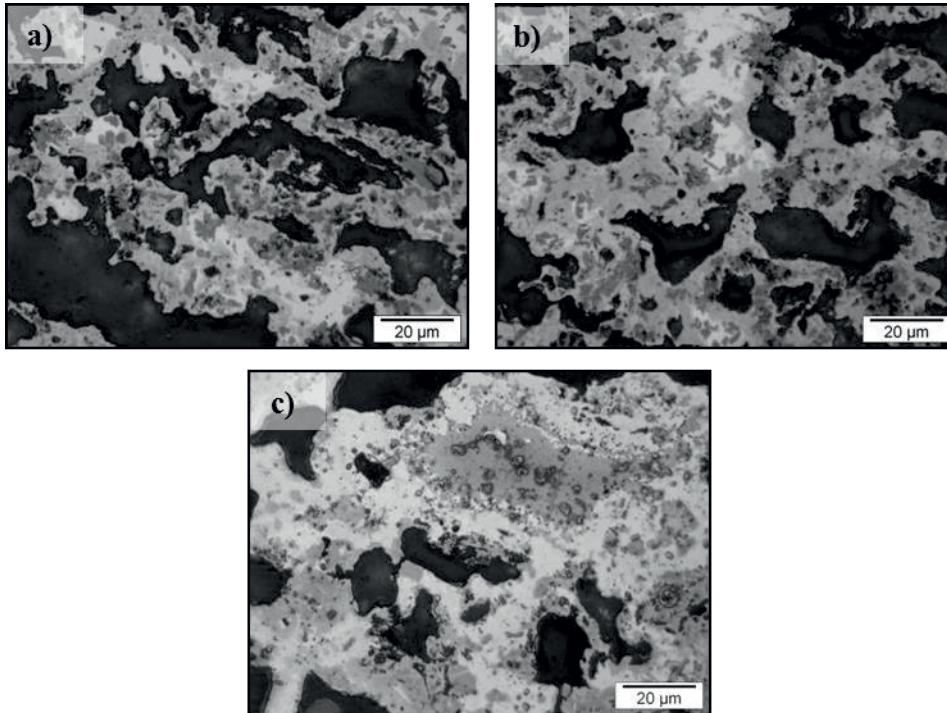


Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Presskörper mit der Zusammensetzung $\text{Ti}:\text{Si}:\text{C} = 3:1:2$ nach achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum mit a) Petrolkoks (PC40), b) Graphit (GSI45) und c) aus dem bei 1000 °C pyrolysierten Phenolharz resultierenden Kohlenstoff (PhC) als Kohlenstoffquelle (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC_x ($x \leq 1$): hellgrau, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3$: weiß).

Siliziumkarbid, der MAX-Phase Ti_3SiC_2 und dem Titandisilizid TiSi_2 . Das Gefüge der Probe, in der pyrolysiertes Phenolharz (PhC) als Kohlenstoffquelle eingemischt wurde (Abbildung 5.10 c)), unterscheidet sich dagegen sehr deutlich von den beiden vorhergehenden. Während sich bei den ersten beiden Proben ein Netzwerk ausgebildet hat, das das Vorliegen der ursprünglichen pulverförmigen Komponenten nicht mehr erkennen ließ, existiert in der Probe mit Phenolharzkohlenstoff als Kohlenstoffquelle ein Netzwerk mit sehr großen Bereichen aus TiC_x ($x \leq 1$), das aus dem ursprünglich eingemischten Titankarbid resultiert. Um dieses TiC_x bildeten sich die Titansilizide Ti_5Si_3 und TiSi_2 sowie die MAX-Phase Ti_3SiC_2 aus, durchsetzt von Titankarbid. Die in der röntgenographischen Messung detektierten Titansilizide Ti_5Si_3 und TiSi_2 sind in den lichtmikroskopischen Gefügebildern nicht von der MAX-Phase Ti_3SiC_2 unterscheidbar. So ist auch aus den Mikrostrukturaufnahmen in Abbildung 5.10 ersichtlich, dass es keine Unterschiede zwischen PC40 und GSI45 als Kohlenstoffquelle gibt, die Reaktivität von PhC aber geringer ist. Die längere Reaktionsdauer ist abhängig von der Partikelgröße der Kohlenstoffquellen. Während Petrolkoks und Graphit mittlere Korngrößen d_{50} von $14\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $18,3\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, beträgt die Korngröße des phenolharzbasierten Kohlenstoffs maximal $63\text{ }\mu\text{m}$. Da die Reaktion an der Oberfläche

stattfindet, läuft sie mit größerer Korngröße langsamer ab, da das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis kleiner ist.

Der höchste Ti_3SiC_2 -Gehalt wurde mit phenolharzbasiertem Kohlenstoff erzielt. Aus diesem Grund wird keine zusätzliche Kohlenstoffquelle (Graphit oder amorpher Kohlenstoff) in der Verbundwerkstoffmatrix für die MAX-Phasenbildung benötigt.

5.1.4. Siliziuminfiltration in Titan-Kohlenstoff-Körper

Um die MAX-Phasenbildung während der Flüssigsilizierung zu untersuchen, wurden für Reaktivitätsuntersuchungen Presskörper aus Titan und Phenolharz mit einem Ti:C-Verhältnis nach der Pyrolyse von 3:2 hergestellt. Dieses Verhältnis entspricht dem Ti:C-Verhältnis in der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Die Presslinge wurden anschließend mit Silizium bei 1600 °C unter Vakuum infiltriert und vier bzw. acht Stunden bei 1350 °C ausgelagert.

Die röntgenographischen Messungen zeigen (Abbildung 5.11), dass nach vierstündiger

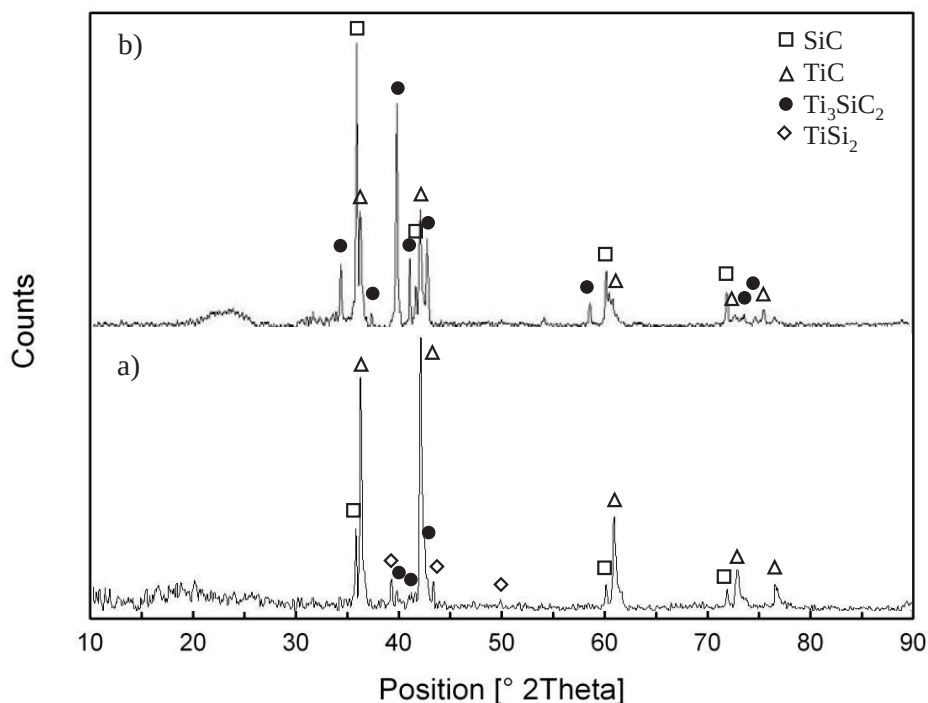


Abbildung 5.11: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der Zusammensetzung Ti:C = 3:2 mol nach Infiltration mit Silizium bei 1600 °C und darauffolgender Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum für a) vier Stunden und b) acht Stunden.



Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum ($< 0,2$ mbar) als Hauptphase Titankarbid vorlag. Das infiltrierte Silizium reagierte mit dem Titan und Kohlenstoff des Presskörpers zu Siliziumkarbid, Titandisilizid TiSi_2 und der MAX-Phase Ti_3SiC_2 .

Nach achtstündiger Auslagerung bildeten sich als Hauptphasen Siliziumkarbid und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Der Anteil an Titankarbid nahm deutlich ab.

Die erste Teilreaktion, nämlich die Reaktion von Titan und Kohlenstoff zu Titankarbid, ist vollständig abgeschlossen, da kein Titan mehr detektierbar war. Ebenfalls ist das Titansilizid Ti_5Si_3 – die Vorstufe zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 – nicht detektierbar, so dass sich dieses vollständig zu Ti_3SiC_2 umsetzte. Durch die Verlängerung der Haltedauer wurde der Gehalt an Ti_3SiC_2 von 4 auf 38 Gew.-% gesteigert, da die Atome längere Diffusionswege zurücklegen konnten und sich somit mehr Ti_5Si_3 bilden konnte, dass zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagierte. Gleichzeitig nahm auch der Gehalt an Titankarbid von 67 auf 28 Gew.-% ab.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine Siliziuminfiltration unter Vakuum $< 0,2$ mbar in offenporöse Titan-Kohlenstoffkörper bei 1350 °C zur Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 führt. Die Verlängerung der Auslagerungsdauer auf acht Stunden ist der vierstündigen vorzuziehen, da dadurch der Anteil der MAX-Phase Ti_3SiC_2 gesteigert werden konnte. Somit sind die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.1.1 bis 5.1.3 auch auf die Siliziuminfiltration mit anschließender Auslagerung übertragbar.

5.1.5. Substitution von Titan durch Titankarbid

Die Herstellung von CFK-Körpern, der erste Schritt in der Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe, findet an Luft statt. Da Titan dabei oxidieren würde, wurde untersucht, ob die Reaktion zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 auch mit Titankarbid als titanhaltiges Edukt abläuft. Der erste Schritt in der Reaktionskette ausgehend von den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff besteht in der Bildung von Titankarbid. Dies spricht für einen Einsatz von Titankarbid als Edukt. Des Weiteren hat Titankarbid den Vorteil, dass es große strukturelle Ähnlichkeit mit der MAX-Phase Ti_3SiC_2 aufweist und eine sterische Hinderung somit ausgeschlossen ist. Da der Benetzungswinkel von schmelzflüssigem Silizium auf Titankarbid mit 32° dem von Silizium auf Kohlenstoff sehr ähnlich ist [Kat00, Yin10], sind auch bei

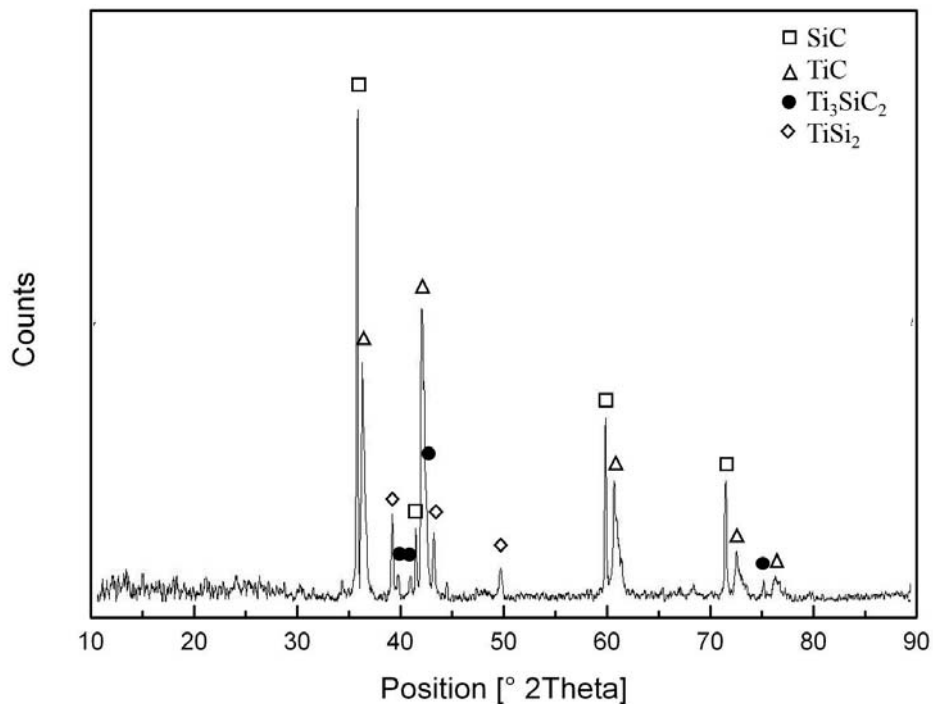


Abbildung 5.12: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der molaren Zusammensetzung TiC:C = 3:2 mol nach Infiltration mit Silizium bei 1600 °C und darauffolgender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum.

Vorkörpern bestehend aus Kohlenstoff und Titankarbid die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Benetzung durch die Siliziumschmelze erfüllt.

Abbildung 5.12 zeigt das Diffraktogramm nach der Siliziuminfiltration in Titankarbid-Kohlenstoff-Vorkörper und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum. Als Hauptphase bildete sich Siliziumkarbid, das durch die Reaktion von infiltriertem Silizium mit dem Kohlenstoff entstand. Nichtreagiertes Titankarbid, das Titandisilizid TiSi_2 und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 liegen als koexistierende Phasen vor. Obwohl kein Titan sondern Titankarbid als Ausgangsstoff in die Presslinge eingemischt wurde, wurde nicht-kohlenstoffhaltiges Titandisilizid detektiert, so dass weiterer Kohlenstoff aus Titankarbid für eine Reaktion mit Silizium zur Verfügung stand. Der Anteil an der MAX-Phase Ti_3SiC_2 ist nach der Infiltration von Silizium in Titankarbid-Kohlenstoff-Presslinge sehr gering. Grund dafür ist die unzureichende Infiltration der Tabletten, da die Porosität so hoch war, dass das auf den Pressling angehäuften Silizium nicht ausreichte. Eine

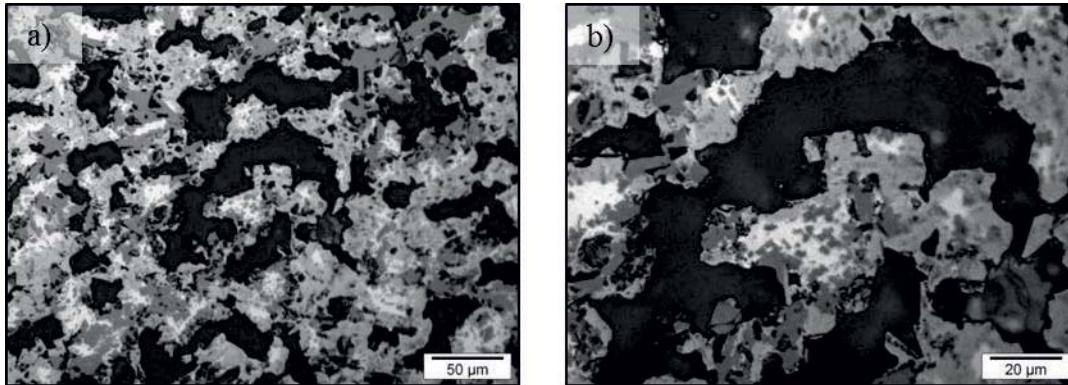


Abbildung 5.13: Mikrostruktur der TiC-C-Presskörper nach der Siliziuminfiltration bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C; a) Übersichtsaufnahme und b) Detailaufnahme der vollständig infiltrierten Bereiche (C (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC_x ($x \leq 1$): hellgrau, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiSi}_2$: weiß).

Siliziumzugabe über eine Pufferplatte war nicht möglich, da dies zu einer Zerstörung der Presslinge führte. In Abbildung 5.13 ist ersichtlich, dass in vollständig infiltrierten Bereichen der Anteil der MAX-Phase höher ist als in der XRD-Messung der gesamten Probe.

Obwohl der Anteil an der MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der gesamten Probe nicht groß ist, konnte gezeigt werden, dass durch eine Siliziuminfiltration in Titankarbid-Kohlenstoff-Körper die MAX-Phase Ti_3SiC_2 erzeugt werden kann. Der Anteil der MAX-Phase ist in den vollständig infiltrierten Bereichen der Probe höher als der in der gesamten Probe gemessene Anteil. Somit ist eine Bildung der MAX-Phase in der Verbundwerkstoffmatrix im LSI-Prozess bei 1350 °C und achtstündiger Auslagerung unter Vakuum möglich.

5.1.6. Schlussfolgerungen für die MAX-Phasenbildung in Verbundwerkstoffen

In den Reaktivitätsuntersuchungen zeigte sich, dass die beste Bildungsbedingung für Ti_3SiC_2 unter Vakuum eine achtstündige Auslagerung bei 1350 °C ist. Allerdings liegt sowohl die Schmelztemperatur für Silizium mit $T_{m,\text{Si}} = 1412$ °C [Fal92], als auch die Schmelztemperatur von Titan mit $T_{m,\text{Ti}} = 1610$ °C [Fal92-2] deutlich über der Bildungstemperatur der MAX-Phase. Auch Titan-Silizium-Legierungen weisen keinen niedrigeren Schmelzpunkt auf, so dass ein Infiltrationsschritt mit gleichzeitig ablaufender Reaktion wie bei der Herstellung von C/C-SiC nicht möglich ist. Als Lösungsansatz wird ein zweistufiger Prozess verfolgt, der die beiden Schritte Infiltration und Reaktion, die beim LSI-Prozess zeitgleich ablaufen, trennt (Abbildung 5.14). Zunächst wird bei 1600 °C schmelzflüssiges Silizium in das offene

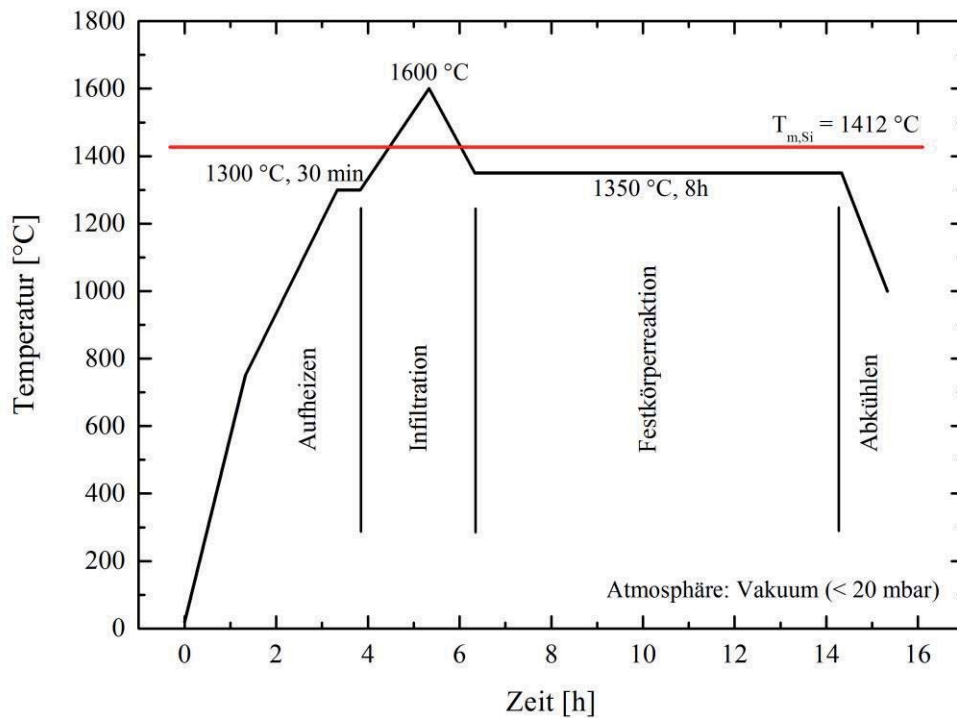


Abbildung 5.14: Schema des zweistufigen LSI-Prozesses mit Trennung des Infiltrationsschrittes vom Festkörperreaktionsschritt zur Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 .

Porensystem des Vorkörpers infiltriert und anschließend auf 1350 °C abgekühlt, so dass sich während einer achtstündigen Haltezeit die MAX-Phase Ti_3SiC_2 bilden kann. Da ausschließlich Silizium in den Vorkörper infiltriert wird, muss der Vorkörper modifiziert werden. Dies bedeutet, dass die zur Bildung von Ti_3SiC_2 benötigte Titanquelle bereits vor der Silizierung in den Vorkörper eingebracht wird. Da Titan sehr schnell mit Luftsauerstoff zu Titandioxid reagiert, die Herstellung der CFK-Preformen jedoch an Luft erfolgt, wird Titankarbid in die Matrix des Vorkörpers eingebracht, da die Reaktion zur MAX-Phase über die Bildung von Titankarbid abläuft. In Reaktivitätsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass auch mit Titankarbid die MAX-Phase Ti_3SiC_2 nach der Siliziuminfiltration und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C gebildet werden konnte (Kapitel 5.1.5).



5.2. Phänomenologische Beschreibung der Rissentstehung während der Pyrolyse

Durch die Überführung des Phenolharzes in Kohlenstoff während der Pyrolyse und der damit einhergehenden Schrumpfung entstehen Risse im Verbundwerkstoff. Durch diese Risse wird in der nachfolgenden Silizierung schmelzflüssiges Silizium in den Verbundwerkstoff infiltriert. Deshalb muss dieses Rissystem offenporös und die Risse miteinander verbunden sein. Für die MAX-Phasenbildung von Ti_3SiC_2 müssen die in das Phenolharz eingemischten Titankarbidpartikel an den Rissoberflächen liegen, so dass sie mit dem Silizium reagieren können. Um Voraussagen über die Bildung der Risse im Material treffen zu können, wurden Modelle der Rissentstehung in den Harzmischungen ohne Faserverstärkung und darauf aufbauend in faserverstärkten Verbundwerkstoffen entwickelt.

5.2.1. Thermisches Verhalten der Einzelkomponenten

Um Modelle von der Rissentstehung in Reinmatrixproben und Verbundwerkstoffen erstellen zu können, wurde das thermische Verhalten des Phenolharzes Bakelite® PF 6109 FP, des Titankarbids und der C-Fasern HTA40 untersucht.

In Abbildung 5.15 sind die thermogravimetrische Analyse und die Dilatometermessung des vernetzten Phenolharzes Bakelite® PF 6109 FP sowie die thermogravimetrische Analyse des Titankarbids abgebildet. Das Harz wurde vor beiden Messungen in einem Warmpressprozess bei 170 °C vernetzt, da das pulverförmige Phenolharz während des Vernetzungsvorganges ohne Druckbeaufschlagung, wie während der TGA-Messung, sehr stark schäumen würde. Während dieser Vernetzung verlor das Harz bereits 2,0 % seiner ursprünglichen Masse. Für eine Dilatometermessung wurde eine Phenolharzprobe benötigt, die nicht mehr aufschmilzt und möglichst porenfrei ist. Aus diesem Grund kam auch für die Messung der thermischen Längenänderung des Harzes eine bei 170 °C vernetzte Phenolharzprobe zum Einsatz.

Die TGA-Messung zeigt einen geringen Abfall der Kurve ab 175 °C, der bis 360 °C bereits zu einem Massenverlust von 5,3 % führte. Diese Massenabnahme ist auf den Abschluss der Vernetzung und Härtung des Phenolharzes durch Reaktion mit dem Härter Hexamethylentetramin (Hexa) und einer damit verbundenen Abspaltung von Ammoniak zurückzuführen [Ehr97, Hol68]. Danach schließt sich der größte Massenverlust in der Hauptpyrolyse bis zu einer Temperatur von 800 °C an. Dieser verläuft zweistufig und resultiert in einem Massenverlust von 37,1 %. Innerhalb dieser Temperaturspanne findet die

thermische Zersetzung des Phenolharzes zu amorphem Kohlenstoff, die Carbonisierung, unter Abspaltung von kurzkettigen Reaktionsprodukten wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Methan, Phenol u. a. statt [Sch88]. Eine weitere Temperaturerhöhung bis 1000 °C führt zu einem sehr geringen weiteren Masseverlust (0,6 %), in dem leichte Elemente wie Wasserstoff abgespalten wurden (Dehydrierung). Wird der Massenverlust des Phenolharzes bei der vorhergehenden Vernetzung bis 170 °C ebenfalls berücksichtigt, beträgt der Gesamtmasseverlust 45,0 %.

Die Messung der Längenänderung des Harzes zeichnet sich im Temperaturbereich bis 475 °C durch eine Ausdehnung des polymeren Phenolharzes aus. Gleichzeitig wirkt dieser Ausdehnung die Massenabnahme auf Grund der dreidimensionalen Vernetzung des Phenolharzes mit Hexa unter Abspaltung von Ammoniak entgegen. Im Bereich zwischen 360 °C und 475 °C ist trotz einer sehr großen Massenabnahme, die auf die beginnende Carbonisierung des Harzes zurückzuführen ist, eine weitere Ausdehnung des Harzes zu verzeichnen. Außerdem hat sich durch die Abspaltung gasförmiger Produkte bereits ein offenes Rissssystem gebildet, über das die Reaktionsprodukte entweichen konnten, ohne dass

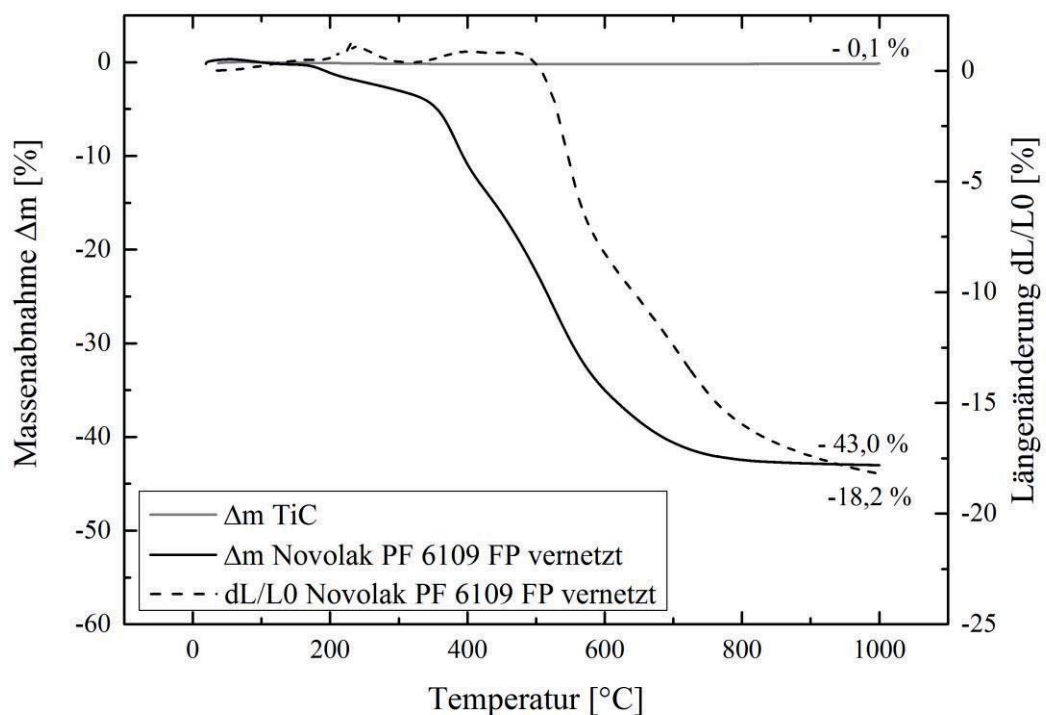


Abbildung 5.15: Thermisches Verhalten des Phenolharzes Bakelite® PF 6109 FP und des Titankarbid.

sie eine Schwindung der Probe zur Folge hatten [Sch05]. Erst ab 475 °C trat eine sehr starke, irreversible Schrumpfung der Probe auf, die auf die thermische Zersetzung des Phenolharzes zu amorphem Kohlenstoff zurückzuführen ist. Diese Schwindung verlief zweistufig bis zu einer Temperatur von 1000 °C. Obwohl der Massenverlust ab 800 °C nur sehr gering war (- 0,6 %), schrumpfte die Probe weiterhin. Diese Schrumpfung resultiert aus der Abspaltung von Wasserstoff, dessen Masse nur sehr gering ist, und der anschließenden Defektheilung, um einen möglichst geringen Energiezustand einzunehmen [Sch07-2].

Titankarbid war während der TGA-Messung inert und stabil und reagierte bis 1000 °C nicht mit der Atmosphäre. Die geringe Massenabnahme von 0,1 % kann auf die Messgenauigkeit der Thermowaage zurückgeführt werden.

Das thermische Verhalten der Kohlenstofffaser HTA40 wurde mittels einer TGA-Messung untersucht (Abbildung 5.16). Die Zersetzung der Epoxidharzschlichte, die vom Hersteller auf die Fasern aufgebracht wurde, fand unter Abspaltung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bis 410 °C statt, was in einem Massenverlust von 1,3 % resultierte. Dies stimmt mit den Herstellerangaben überein, die einen Schlichteauftrag von ca. 1,3 % angeben [Toh06].

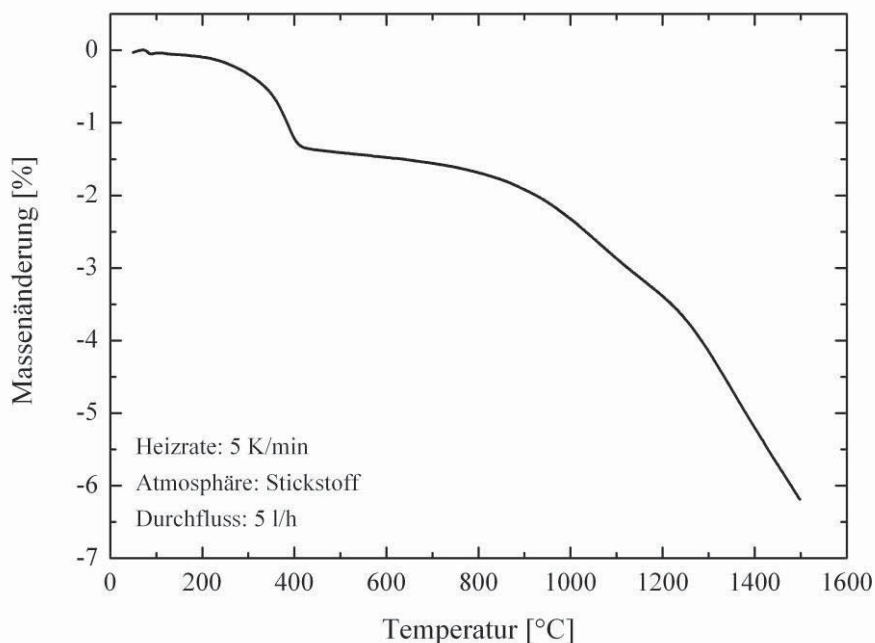


Abbildung 5.16: Massenänderung der Kohlenstofffaser HTA40 3k in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 5.2: Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten im Verbundwerkstoff.

		Wärmeausdehnungskoeffizient [*10 ⁻⁶ /K]	
Phenolharz	(20-200 °C)	36	
TiC	(20-1000 °C)	7,8	[Pie96]
amorpher Kohlenstoff in der Kornebene	(0-100 °C)	2,2	[Cow67]
amorpher Kohlenstoff quer zum Korn	(100-1000 °C)	3,2	[Cow67]
C-Faser parallel zur Faserachse	(150-1000 °C)	1,35	[Lee93]
C-Faser senkrecht zur Faserachse		13	[Lee93]

Zwischen 410 °C und 800 °C bleibt die Masse der Kohlenstofffasern nahezu konstant, während ab ca. 800 °C ein stetiger Massenverlust der Fasern auftritt, der auf die Degradation der Fasern schließen lässt.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten des Verbundwerkstoffes sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Der Ausdehnungskoeffizient des polymeren Phenolharzes ist um den Faktor 4,5 höher als das in das Harz eingemischte Titankarbid. Ist die Pyrolyse des Phenolharzes abgeschlossen und liegt es als amorpher Kohlenstoff vor, beträgt sein Wärmeausdehnungskoeffizient 2,2 bzw. 3,2 * 10⁻⁶/K, also um den Faktor 3,5 bzw. 2,5 niedriger als der des Titankarbids. Die Kohlenstofffasern weisen eine hohe Anisotropie auf, da die Fasern verstreckt wurden und die Kohlenstofflagen dadurch ausgerichtet wurden. Während die Fasern parallel zu ihrer Achse mit zunehmender Temperatur eine leichte Dehnung aufweisen ($\alpha = 1,35 * 10^{-6}/K$), beträgt die Dehnung senkrecht zu ihrer Achse das Zehnfache ($\alpha = 13 * 10^{-6}/K$).

5.2.2. Rissentstehung in Matrixproben

In diesem Kapitel wird die Rissentstehung an Matrixproben ohne Faserverstärkung beschrieben. Darauf aufbauend wird im folgenden Kapitel die Rissentstehung der Faserverbundwerkstoffe während der Pyrolyse beschrieben.

Bevor die Rissentstehung während der Pyrolyse betrachtet wird, ist es notwendig, einen Blick auf die Spannungszustände während des Warmpressens und Temperns zu werfen. Das

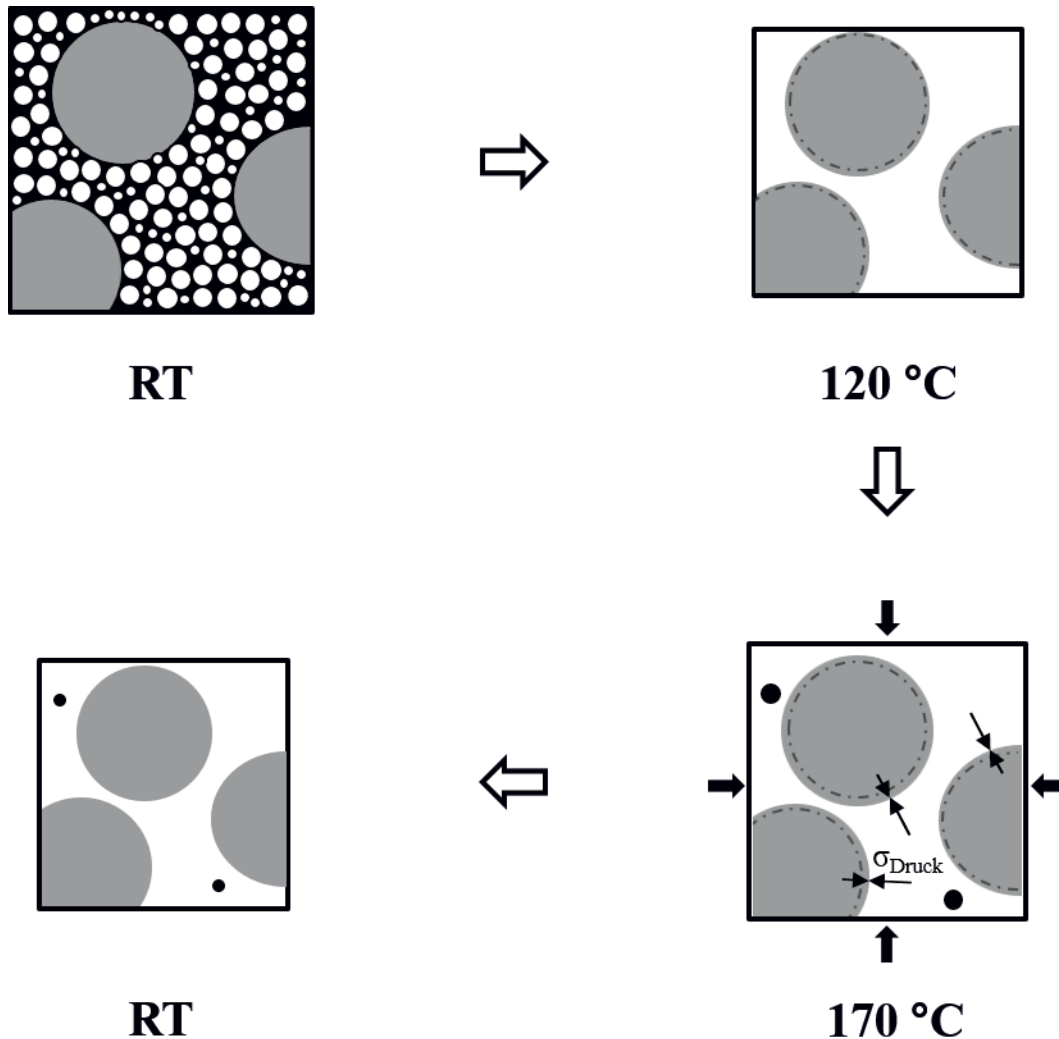


Abbildung 5.17: Phänomenologische Beschreibung einer Matrixprobe bestehend aus Phenolharz und Titankarbid während des Warmpressens bei 170 °C an Luft (weiß: Phenolharz, grau: TiC, schwarz: Poren/Luft).

Warmpressen der Proben bis 170 °C ist für die Matrixprobe, bestehend aus Phenolharz und Titankarbid, in Abbildung 5.17 dargestellt. Das pulverförmige Phenolharz wird mit dem Titankarbidpulver homogen vermischt, in ein Gesenk gefüllt und mit diesem erwärmt. Bei ca. 60 °C erweicht das Phenolharz, bei 120 °C tritt die Vernetzung des Phenolharzes ein. Zu Beginn der Vernetzung wird Druck auf das Gesenk aufgebracht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 170 °C vernetzt das Phenolharz, gleichzeitig dehnen sich das Phenolharz und die Titankarbidpartikel thermisch aus. Durch die Druckbeaufschlagung auf das Gesenk wird die Ausdehnung der Probe behindert, weshalb innerhalb der Probe Druckspannungen auftreten. Auf Grund der Abspaltung von Ammoniak entstehen erste Poren innerhalb des Phenolharzes. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur sind das vernetzte Phenolharz, das



Titankarbid und auch die Poren geschrumpft, die Abmessungen der Probe haben abgenommen. Wegen des größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten von Phenolharz gegenüber Titankarbid ist das Phenolharz auf die Titankarbidpartikel aufgeschrumpft, es liegen keine Risse an der Grenzfläche vor.

Die mit kleinsten Poren behaftete Probe wurde in einem Tempersschritt auf 250 °C aufgeheizt und für acht Stunden ausgelagert (ohne Abbildung). Auf Grund der langen Haltezeit konnte die Probe relaxieren, so dass keine Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten in der Probe vorliegen. Die thermische Ausdehnung der Gase in den bereits bestehenden Poren ließen das Porenwachstum voranschreiten. Die weiter verlaufende Abspaltung von Ammoniak durch die dreidimensionale Vernetzung des Phenolharzes führte zu einer Zunahme der Poren in der Probe auf Grund von lokalen Spannungen innerhalb des Harzes.

Risse entstehen in der Pyrolyse bis 1000 °C (Abbildung 5.18), also während der Zersetzung des Phenolharzes zu Kohlenstoff in Folge der Matrixschwindung. Eine uniaxiale Druckbeaufschlagung soll Delaminationen im Verbundwerkstoff verhindern. Durch die lange Haltezeit bei 250 °C in der Temperung ist die dreidimensionale Vernetzung des Harzes abgeschlossen, was in der Pyrolyse bis 360 °C ausschließlich eine thermische Ausdehnung der einzelnen Komponenten zur Folge hat (Abbildung 5.15). Die Ausdehnung der Gase in den Poren führt zu einem weiteren Porenwachstum. Bei der Temperaturerhöhung auf 1000 °C laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab: die thermische Ausdehnung der Probe bis 1000 °C und die Umsetzung des Phenolharzes zu Kohlenstoff. Die Ausdehnung der Komponenten führt zu einer Volumenvergrößerung der Probe, was mit einem Wachstum der vorhandenen Poren auf Grund der Ausdehnung der darin befindlichen Gase verbunden ist. Diesem Teilschritt wirkt die Degradation des Phenolharzes entgegen. Im Temperaturbereich zwischen 360 °C und 800 °C zersetzt sich das Phenolharz. Die dreidimensional bestehenden Verbindungen zwischen den Phenolketten brechen auf, es bilden sich gasförmige Reaktionsprodukte wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Methan, Phenol u. a [Sch88]. Die Phenolringe sind stabil, so dass sie den resultierenden amorphen Kohlenstoffrückstand bilden. Der Massenverlust in diesem Temperaturbereich beträgt 37,1 % (Abbildung 5.15). Die Degradation des Phenolharzes resultiert in einer starken Schrumpfung des

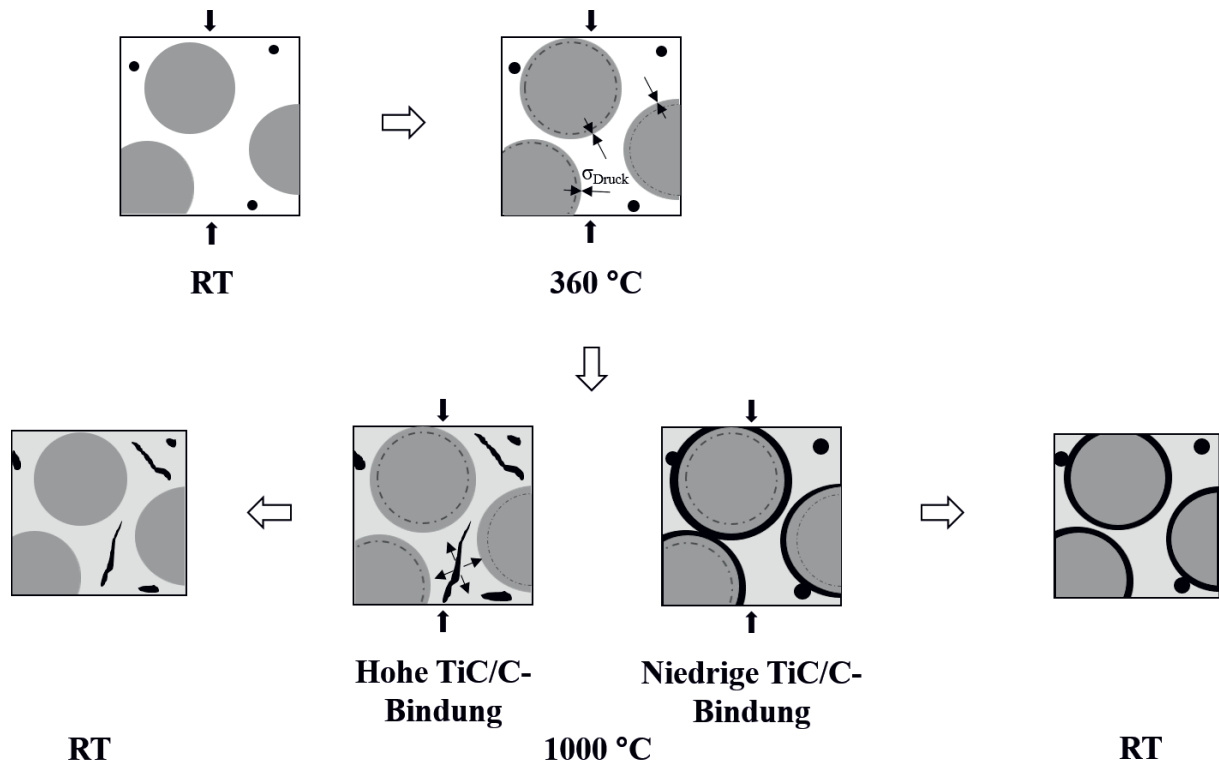


Abbildung 5.18: Phänomenologische Beschreibung einer Matrixprobe bestehend aus Phenolharz (PH) und Titankarbid (TiC) während der Pyrolyse bei 1000 °C an Stickstoff (weiß: PH, hellgrau: C, dunkelgrau: TiC, schwarz: Poren/Risse).

Phenolharzes, die der thermischen Ausdehnung der Komponenten entgegenwirkt. Die Abkühlung auf Raumtemperatur hat eine Schrumpfung aller Komponenten in der Probe zur Folge, was auf Grund des größeren Ausdehnungskoeffizienten von Titankarbid im Vergleich zum Ausdehnungskoeffizienten von amorphen Kohlenstoff zu einer Rissbildung zwischen den Titankarbidpartikeln und der Kohlenstoffmatrix bei schlechter Anbindung oder zu Rissen auf Grund von Zugspannungen in der Kohlenstoffmatrix bei starker Anbindung der Titankarbidpartikel an die Kohlenstoffmatrix führt.

5.2.3. Rissentstehung in Verbundwerkstoffen

Wie Tabelle 5.2 zeigt, unterscheiden sich die Ausdehnungskoeffizienten der Kohlenstofffaser parallel und senkrecht zur Faserachse stark. Aus diesem Grund weist ein mit 2D-C-Fasergewebe verstärkter Verbundwerkstoff anisotrope Eigenschaften auf. Eine schematische Skizze eines solchen Verbundwerkstoffs ist in Abbildung 5.19 dargestellt.

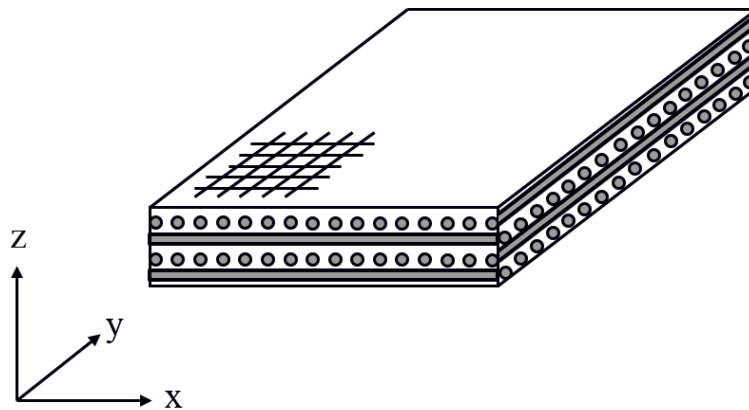


Abbildung 5.19: Schematische Skizze eines 2-D-Faserverstärkten Verbundwerkstoffs.

Zunächst wird der Verbundwerkstoff nach dem Warmpressen betrachtet (Abbildung 5.20). Durch die Abspaltung von Ammoniak als Folge der Vernetzung bilden sich erste Poren in harzreichen Bereichen. Nach dem Warmpressen bei 170 °C ist das Phenolharz so stark vernetzt, dass der Verbundwerkstoff formstabil vorliegt. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur schwinden das Phenolharz, die Fasern und die Titankarbidpartikel ebenso wie die entstandenen Mikroporen. Durch den größeren Ausdehnungskoeffizienten des Phenolharzes gegenüber den Titankarbidpartikeln und den Fasern schrumpft das Harz auf diese auf, so dass keine Rissbildung an den Grenzflächen entsteht.

Um eine vollständige Vernetzung des Phenolharzes zu erreichen, schließt sich nach dem Warmpressen ein Temperschritt an (ohne Abbildung). Die thermische Ausdehnung der Gase

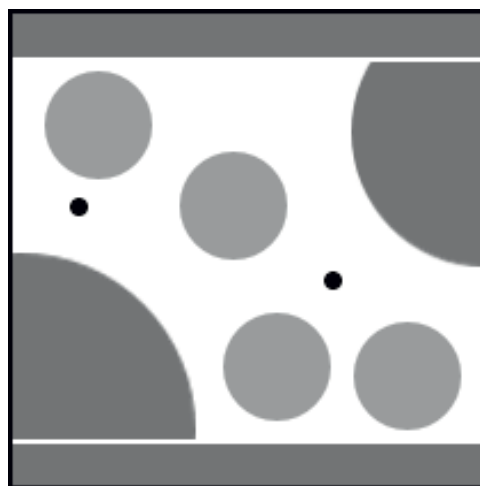


Abbildung 5.20: Skizze eines vernetzten faserverstärkten Verbundwerkstoffes mit gefüllter Matrix nach dem Warmpressen bei 170 °C (weiß: Phenolharzmatrix, grau: TiC, dunkelgrau: Fasern, schwarz: Poren).



in den bereits bestehenden Poren ließen das Porenwachstum auf Grund des wachsenden Gasdrucks voranschreiten. Die weiter verlaufende Abspaltung von Ammoniak durch die dreidimensionale Vernetzung des Phenolharzes führte zu einer Zunahme der Poren in der Probe innerhalb des Harzes. Die dreidimensionale Vernetzung des Phenolharzes ist nach dem Tempersschritt vollständig abgeschlossen.

Die sich anschließende Pyrolyse führt zur Carbonisierung des Phenolharzes. Die thermische Ausdehnung im Verbundwerkstoff wird durch die Fasern in x-/y-Richtung behindert, so dass im Gegensatz zur Matrixprobe bereits beim Aufheizen auf 350 °C thermische Spannungen in x-/y-Richtung entstehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1000 °C erfolgen gleichzeitig die thermische Ausdehnung des Verbundwerkstoffes und die Umwandlung des Phenolharzes zu Kohlenstoff. Durch die thermische Ausdehnung der Matrix und der Fasern erfolgt eine weitere Spannungserhöhung in der Matrix des Verbundwerkstoffes, da die Fasern in x-/y-Richtung dieser Ausdehnung entgegenwirken. Gleichzeitig steigt der Gasdruck innerhalb der entstandenen Poren und Risse. Die Degradation des Phenolharzes führt zur Carbonisierung der Matrix. Die dreidimensional vernetzte Struktur des Phenolharzes bricht auf, die stabilen Phenolringe bilden den resultierenden Matrixkohlenstoff, während die Polymerketten und -brücken, die diese Ringe miteinander verbanden, als gasförmigen Reaktionsprodukte wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Methan, Phenol u. a. [Sch88] abgespalten werden. Diese Abspaltung führt zu einer Schwindung des Phenolharzes von ca.

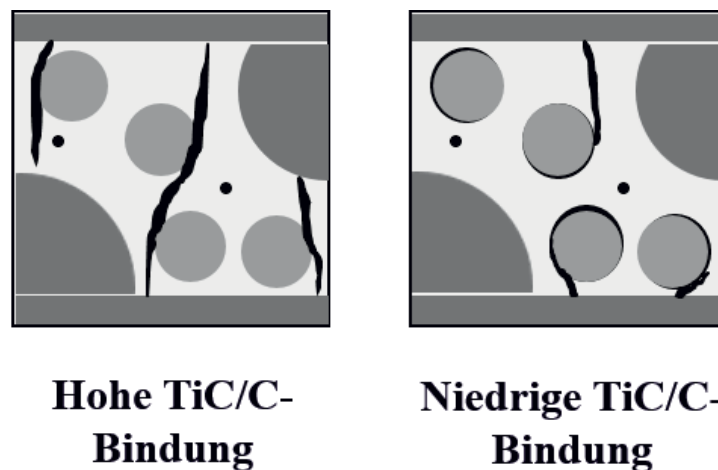


Abbildung 5.21: Skizze eines rissbehafteten faserverstärkten Verbundwerkstoffes mit gefüllter Matrix nach der Pyrolyse bei 1000 °C (hellgrau: Kohlenstoffmatrix, grau: TiC, dunkelgrau: Fasern, schwarz: Risse/Poren).



50 Vol.-%. Die Anbindung der Matrix an die Fasern ist so hoch, dass keine Ablösung der Fasern von der Matrix stattfindet. Somit werden Risse in der Matrix erzeugt, da die Schrumpfung durch die Fasern in x-/y-Richtung behindert ist (Tabelle 5.2) und somit Zugspannungen innerhalb der Matrixbereiche abgebaut werden. In Abhängigkeit von der Anbindung des Phenolharzes bzw. der Kohlenstoffmatrix an die Titankarbidpartikel entstehen zwei unterschiedliche Rissmuster (Abbildung 5.21). Bei einer hohen Anbindung bilden sich Risse in z-Richtung aus, die zu einer Segmentierung der Matrix führen. Die Titankarbidpartikel können zufällig an den Rissflanken liegen. Bei einer niedrigen Anbindung lösen sich die Titankarbidpartikel von dem Kohlenstoff ab, so dass ein Spalt an der Grenzfläche entsteht. Da die Schrumpfung des Phenolharzes 50 Vol.-% beträgt, findet auch in diesem Fall eine Segmentierung der Matrix statt. Die Risse laufen in die Grenzfläche zwischen Titankarbid und Kohlenstoff, da diese eine Schwächung der Matrix darstellt. Somit liegen die Titankarbidpartikel frei zugänglich an den Rissflanken vor. Eine schwache Titankarbid-Kohlenstoff-Anbindung ist deshalb vorzuziehen.

5.2.4. Modell zur Rissentstehung in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt

Da die Titankarbidpartikel in der Matrix einen Einfluss auf die Rissentstehung haben, wird ein Modell für die Rissentstehung in Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt bei schwacher Titankarbid-Kohlenstoff-Anbindung erstellt.

Bei einem Verbundwerkstoff mit ungefüllter Matrix, teilen die Risse die resultierende Kohlenstoffmatrix auf Grund der Matrixschrumpfung und der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Phenolharzes und der Kohlenstofffasern in x-/y- und z-Richtung in einzelne Segmente (Abbildung 5.22 a)). Die Risse verlaufen in z-Richtung, da die Matrixschwindung durch die Fasern in x-/y-Richtung behindert wird.

Wird ein geringer Gehalt an Titankarbidpartikel (10 Vol.-%) in die Phenolharzmatrix eingemischt, beeinflusst dies die Rissstruktur nicht, da der Abstand zwischen den Titankarbidpartikeln sehr groß ist. Während der Schwindung des Phenolharzes in der Pyrolyse treten Zugspannungen in der Matrix auf Grund der Schwindungsbehinderung der Fasern in x-/y-Richtung auf, so dass die Risse auch in diesem Fall in z-Richtung auftreten und die Matrix in einzelne Segmente teilen (Abbildung 5.22 b)). Die Titankarbidpartikel liegen statistisch verteilt vor. Wegen der Ablösung der Kohlenstoffmatrix von den

Titankarbidpartikeln und der daraus folgenden lokalen Matrixschwächung bilden sich die Risse entlang einiger Titankarbidpartikel.

Bei weiterer Erhöhung des Titankarbidgehalts auf 50 Vol.-% beeinflussen die Partikel die Rissbildung. In der Pyrolyse schrumpft der Kohlenstoff von den Titankarbidpartikeln ab, so dass Risse an den Kohlenstoff-Titankarbid-Grenzflächen entstehen. Trotzdem ist noch eine Überordnung der Risse in z-Richtung zu erkennen, die die Matrix in einzelne Segmente teilt (Abbildung 5.22 c)). Bei der Infiltration von schmelzflüssigem Silizium befindet sich ein Großteil der Titankarbidpartikel an der Rissoberfläche und ist somit für das Silizium zur Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 frei zugänglich.

Wird sehr viel Titankarbid in das Phenolharz eingemischt (80 Vol.-%), wird die Rissbildung hauptsächlich durch die Titankarbidpartikel beeinflusst. Die ersten Risse entstehen an den Kohlenstoff-Titankarbid-Grenzflächen. Bei weiterer Schrumpfung wachsen die Risse zwischen den einzelnen Partikeln und bilden ein Rissystem, das aus sehr vielen kleinen Rissen besteht, die zwischen den einzelnen Titankarbidpartikeln verlaufen. Diese Risse haben keine bevorzugte Richtung, so dass keine Überordnung der Risse mehr erkennbar ist (Abbildung 5.22 d)). Durch die große Anzahl kleiner Risse werden Spannungen innerhalb der Probe schnell abgebaut, so dass die Risse nicht zwangsläufig miteinander verbunden sind, da

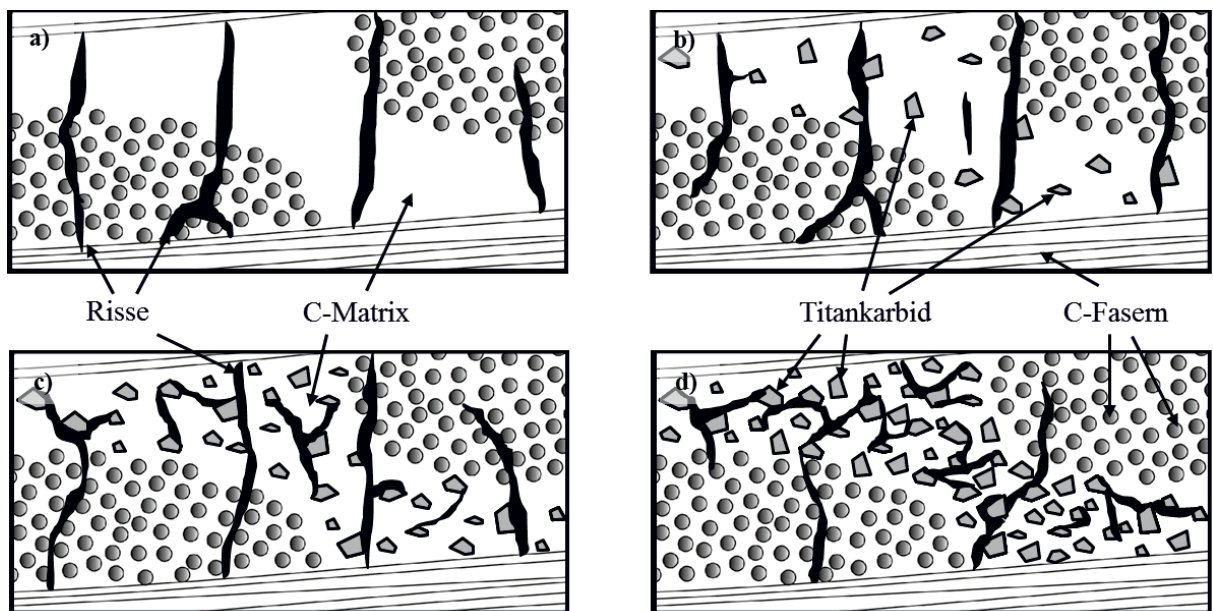


Abbildung 5.22: Rissentstehung im Verbundwerkstoff in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt nach der Pyrolyse bei 1000 °C an Stickstoff a) ohne Titankarbid, b) mit 10 Vol.-% Titankarbid c) mit 50 Vol.-% Titankarbid und d) mit 80 Vol.-% Titankarbid in der Matrixmischung.

ihr Wachstum bereits vorher stoppt. Das Rissssystem unterscheidet sich grundlegend von einem eines C/C-Körpers ohne Füllstoff mit einem offenporösen Rissssystem, das den gesamten Verbundwerkstoff durchzieht.

Für die MAX-Phasenbildung ist es unbedingt notwendig, dass sich die Titankarbidpartikel für die Siliziumschmelze frei zugänglich befinden. Somit ist ein Kompromiss zu finden zwischen einem offenen Rissssystem und einer möglichst hohen Titankarbidbeladung.

5.3. Herstellung von Matrixmischungen mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt

Um die thermischen Matriceigenschaften untersuchen zu können, wurden Matrixmischungen mit unterschiedlichen Gehalten an Titankarbid und Phenolharz hergestellt (Tabelle 5.3). Zu beachten ist, dass das Mischungsverhältnis auf den nach der Pyrolyse resultierenden Kohlenstoffrückstand bezogen ist. Dabei wurden sowohl phenolharzreiche als auch titankarbidreiche Mischungen hergestellt. Im Folgenden werden die Mischungen nach ihrem Volumengehalt an Titankarbid in der Matrixmischung benannt. Ausgehend von den gewählten Volumenanteilen wurden die Massenanteile für jede Mischung berechnet. Da sie für die Korrelation zwischen gemessenen und theoretischen Werten der thermischen Eigenschaften wichtig sind, sind diese ebenfalls in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Auflistung der hergestellten Matrixmischungen mit unterschiedlichen Titankarbidgehalten bezogen auf den aus dem Phenolharz resultierenden Kohlenstoffrückstand C.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	Massenverhältnis TiC : C*
10	1 : 3,4
25	1 : 1,1
40	1 : 0,6
50	1 : 0,4
60	1 : 0,25
75	1 : 0,1

* aus Phenolharz resultierender Kohlenstoff



5.3.1. Thermische Eigenschaften der Matrixmischungen

Für die einzelnen Mischungen wurden die Massenabnahmen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, da auch die Pyrolyse der Verbundwerkstoffe unter Stickstoff stattfindet. Die thermographimetrischen Analysen von Titankarbid und Phenolharz sind bereits in Kapitel 5.2.1 dargestellt (Abbildung 5.15) und beschrieben. Bis 1000 °C weist das Phenolharz einen Masseverlust von 45,0 % auf, während Titankarbid 0,1 % seiner Masse verliert, was auf die Messgenauigkeit der Apparatur zurückzuführen ist.

Die Massenänderungen der verschiedenen Matrixmischungen aus Phenolharz und Titankarbid während der Pyrolyse bis 1000 °C in Stickstoffatmosphäre sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Alle Proben wurden bei 170 °C vorvernetzt. Die Massenabnahme bis 360 °C liegt im dreidimensionalen Vernetzen des enthaltenen Phenolharzes begründet. Die Pyrolyse des Phenolharzes verlief im Temperaturbereich von 360 °C bis 800 °C bei allen Matrixmischungen in zwei Stufen, was auch schon beim reinen Phenolharz festgestellt

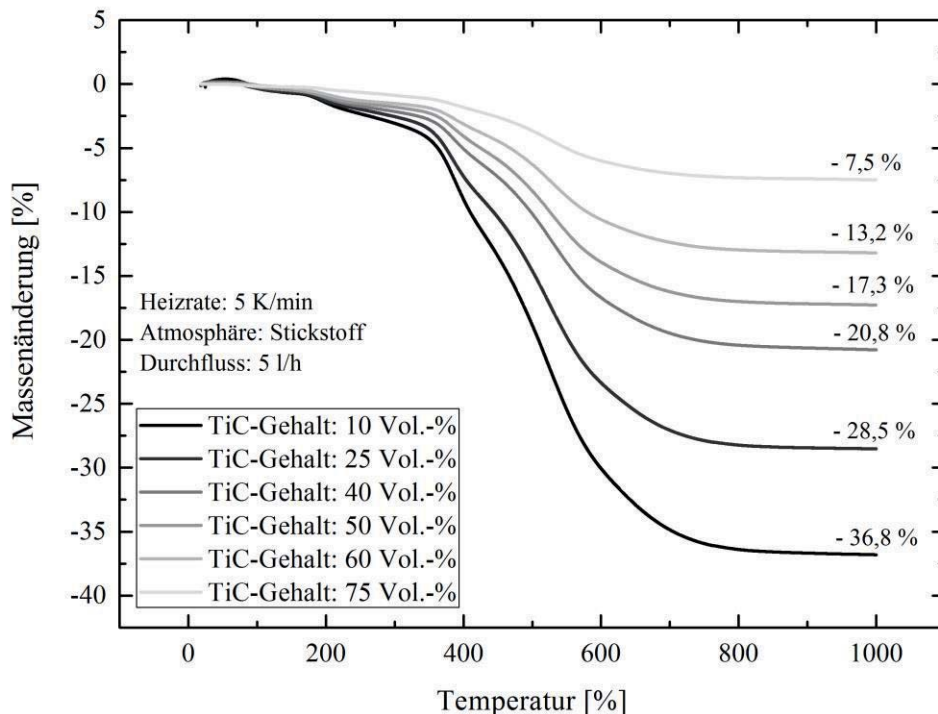


Abbildung 5.23: Massenänderungen der bei 170 °C vorvernetzten Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt bis 1000 °C unter Stickstoff.

werden konnte. Die Massenabnahme ist in Abhängigkeit vom Phenolharzgehalt im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 800 °C beendet. Dabei ist zu beobachten, dass die Abspaltung der gasförmigen Pyrolysegase früher beendet war, je weniger Phenolharz die Matrixmischung enthielt. Die Massenabnahmen der Matrixmischungen betrugen während der Pyrolyse bis 1000 °C zwischen 7,5 % bei der Probe mit dem höchsten Titankarbidgehalt bis 36,8 % bei der Probe mit dem höchsten Phenolharzgehalt.

In Abbildung 5.24 ist die zeitliche Ableitung der Massenabnahmen in Abhängigkeit von der Temperatur für die vorvernetzten Matrixmischungen mit unterschiedlichen Titankarbidgehalten gezeigt. Aus ihr wird ersichtlich, dass die Massenänderungen für alle Matrixmischungen in den gleichen Temperaturbereichen abliefen. Sowohl die Starttemperaturen, als auch die größten Massenänderungen, die in Abbildung 5.24 durch das Peakmaximum gekennzeichnet sind, und die Endtemperaturen der Massenabnahmen liegen bei den gleichen Temperaturen. Daraus lässt sich schließen, dass keine Reaktionen zwischen dem Phenolharz und dem Titankarbid stattfanden.

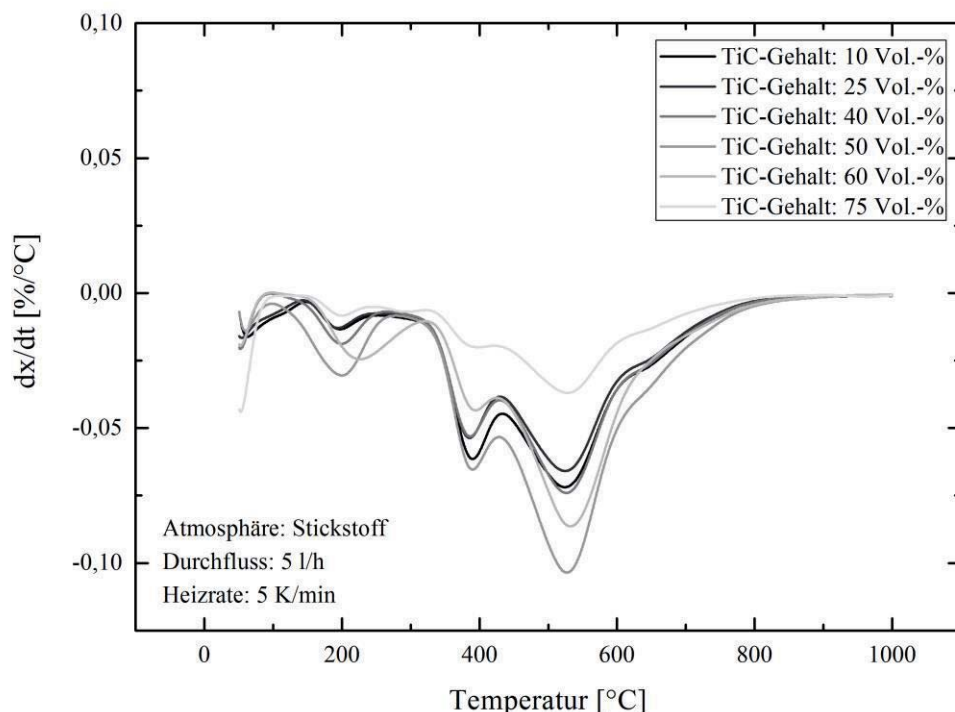


Abbildung 5.24: Zeitliche Ableitung der thermogravimetrischen Messungen der bei 170 °C vorvernetzten Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt bis 1000 °C unter Stickstoff.



Während der Vorvernetzung bis 170 °C wurden für alle Matrixmischungen die Massenänderungen gemessen. Diese sind mit den Massenänderungen der Proben während der vollständigen Vernetzung und des Pyrolysevorgangs sowie der daraus resultierenden Gesamtmassenänderung in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die Gesamtmassenänderung betrug zwischen -39,3 % für die Probe mit dem höchsten Phenolharzgehalt (10 Vol.-% TiC) und -8,1 % für die Probe mit dem höchsten Titankarbidgehalt (75 Vol.-% TiC).

Um eine Aussage über die Massenverluste der einzelnen Mischungen treffen zu können, wurden für alle Mischungsverhältnisse die Massenverluste aus den Messwerten des reinen Phenolharzes und des reinen Titankarbids berechnet und diese mit den gemessenen Werten verglichen (Abbildung 5.25). Dabei fällt auf, dass es zwar bei allen Matrixmischungen zu Abweichungen zwischen den aus reinem Phenolharz und Titankarbid berechneten Massenabnahmen für jede Matrixmischung und den in den TGA-Messungen ermittelten tatsächlichen Massenverlusten jeder Matrixmischung kommt. Die Abweichungen liegen zwischen -1,2 und +4,7 % (Tabelle 5.5). Die größte Differenz weist die Probe mit dem geringsten Phenolharzgehalt auf (75 Vol.-% TiC), da dort die Massenabnahme am geringsten ist (8,1 %) und somit eine kleine absolute Abweichung zu einer großen prozentualen Abweichung führt. Auch bei der Probe mit einem Titankarbidanteil von 40 Vol.-% ist die Abweichung mit 3,9 % relativ hoch, während alle anderen Proben nur geringe Differenzen

Tabelle 5.4: Massenänderungen der Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt während des Vorvernetzens bis 170 °C, des anschließenden Pyrolysevorgangs bis 1000 °C und die resultierende Gesamtmassenänderung.

Anteil TiC	Massenänderung während des	Massenänderung der vorvernetzten	Gesamtmassenänderung
	Vorvernetzens bis 170 °C	Mischung bis 1000 °C	$\Delta m(\text{RT}-1000^\circ\text{C})$
[Vol.-%]	$\Delta m(\text{RT}-170^\circ\text{C})$ [%]	$\Delta m(170^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C})$ [%]	[%]
10	-2,5	-36,8	-39,3
25	-2,1	-28,5	-30,6
40	-1,5	-20,8	-22,3
50	-1,1	-17,3	-18,4
60	-0,8	-13,2	-14,0
75	-0,6	-7,5	-8,1

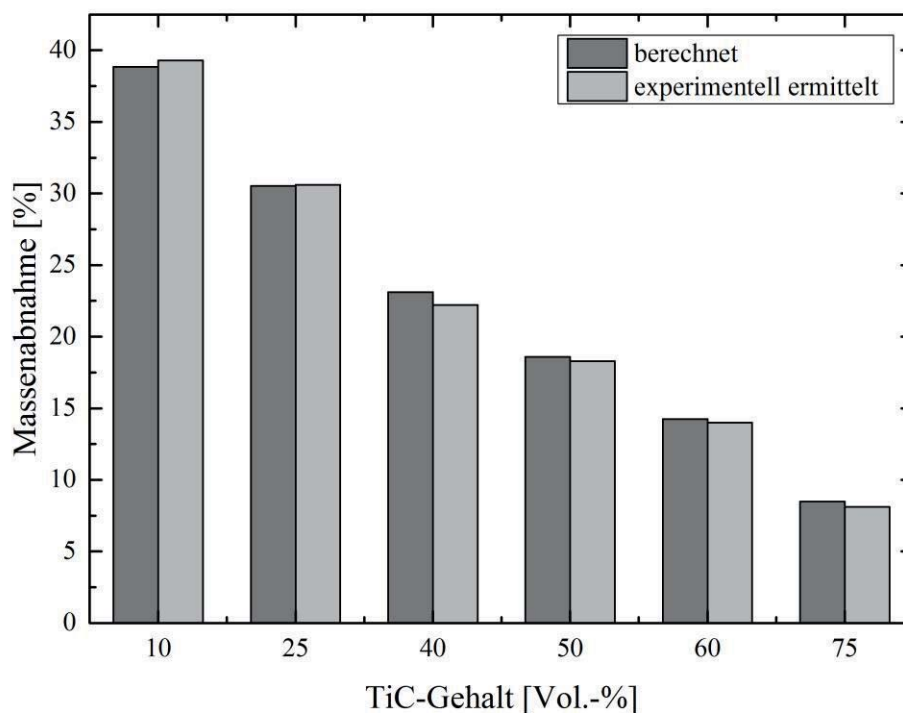


Abbildung 5.25: Vergleich der aus den reinen Komponenten berechneten und den in der TGA-Messung experimentell ermittelten Massenverluste der Matrixmischungen mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 5.5: Vergleich der aus den Reinkomponenten berechneten und in der TGA gemessenen Massenverluste der Matrixmischungen bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	Berechneter Massenverlust [%]	Experimentell ermittelter Massenverlust [%]	Prozentuale Abweichung [%]
10	38,8	39,3	-1,2
25	30,5	30,6	-0,3
40	23,1	22,3	3,9
50	18,6	18,4	1,6
60	14,2	14,0	1,7
75	8,5	8,1	4,7



zwischen den experimentell ermittelten und den aus den Massenabnahmen der reinen Komponenten berechneten Werten aufweisen. Die Abweichungen können auf die Genauigkeit der Messapparatur oder auf die Probenentnahme zurückgeführt werden. Da hier kein systematischer Fehler angenommen werden kann, lässt sich hier noch einmal bestätigen, dass das Phenolharz keine Reaktion mit dem Titankarbid eingeht.

In Abbildung 5.26 sind die linearen Längenänderungen der Matrixproben bestehend aus Phenolharz und vermischt mit 25 Vol.-% und 60 Vol.-% Titankarbid in Abhängigkeit von der Temperatur während des Pyrolyseverlaufs bis 1500 °C dargestellt. Bis 470 °C zeigen die Proben eine reversible Längenausdehnung auf Grund der thermischen Ausdehnung der Komponenten. Ab 470 °C schrumpfen alle Proben sehr stark. Je mehr Phenolharz die Probe enthält, desto steiler fällt der Kurvenverlauf der Schrumpfung aus, da mehr Pyrolysegase abgespalten wurden und die Schrumpfung des Phenolharzes einen größeren Einfluss hat. Ab ca. 800 °C flacht der Kurvenverlauf bei allen drei Proben ab, die Schrumpfung ist allerdings erst bei ca. 1200 °C vollständig abgeschlossen. Dies ist auf die Abspaltung von Stickstoff und

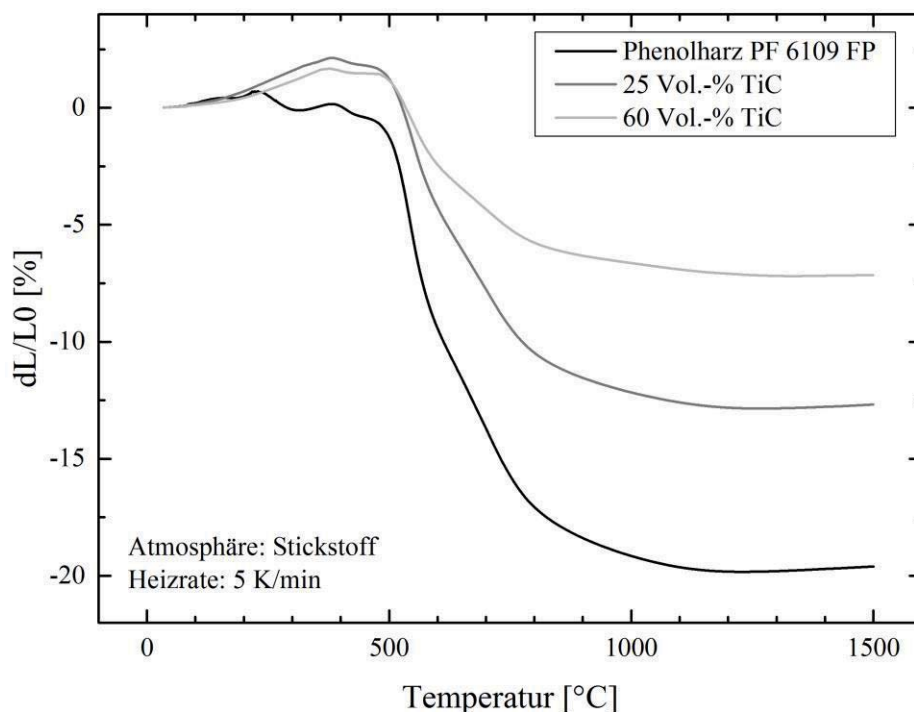


Abbildung 5.26: Lineare Dehnungsmessungen im Dilatometer von vorvernetzten Phenolharzproben mit 0 Vol.-%, 25 Vol.-% und 60 Vol.-% Titankarbid während des Pyrolyseverlaufs.

Wasserstoff und die Defektheilung, also auf Umlagerungsprozesse, zurückzuführen, um den günstigsten Energiezustand zu erreichen. Ab 1200 °C sind diese Umlagerungsprozesse abgeschlossen, sowohl der resultierende Kohlenstoff als auch das Titankarbid dehnen sich aus.

Werden die TG-Messungen und die Dilatometermessungen der Proben gegenübergestellt (Abbildung 5.27), zeigt sich, dass zunächst eine Massenabnahme in Folge der dreidimensionalen Vernetzung des Phenolharzes stattfindet. Gleichzeitig dehnt sich die polymere Probe aus. Obwohl ab 360 °C die dreidimensionale Vernetzung des Harzes abgeschlossen war und die Pyrolyse mit einem starken Massenverlust auf Grund der Abspaltung flüchtiger Zersetzungsprodukte auftrat, dehnten sich die Proben bis zu einer Temperatur von 470 °C weiter aus. Erst ab einer Temperatur von 470 °C erfolgte eine starke Schrumpfung der Proben. Während die zweistufige Massenabnahme bei 800 °C abgeschlossen war, lief die Längenänderung erst bei ca. 1200 °C in ein Plateau. Ab 1200 °C ist die Pyrolyse vollständig abgeschlossen. Zwischen der Reinharzprobe ohne Titankarbid und

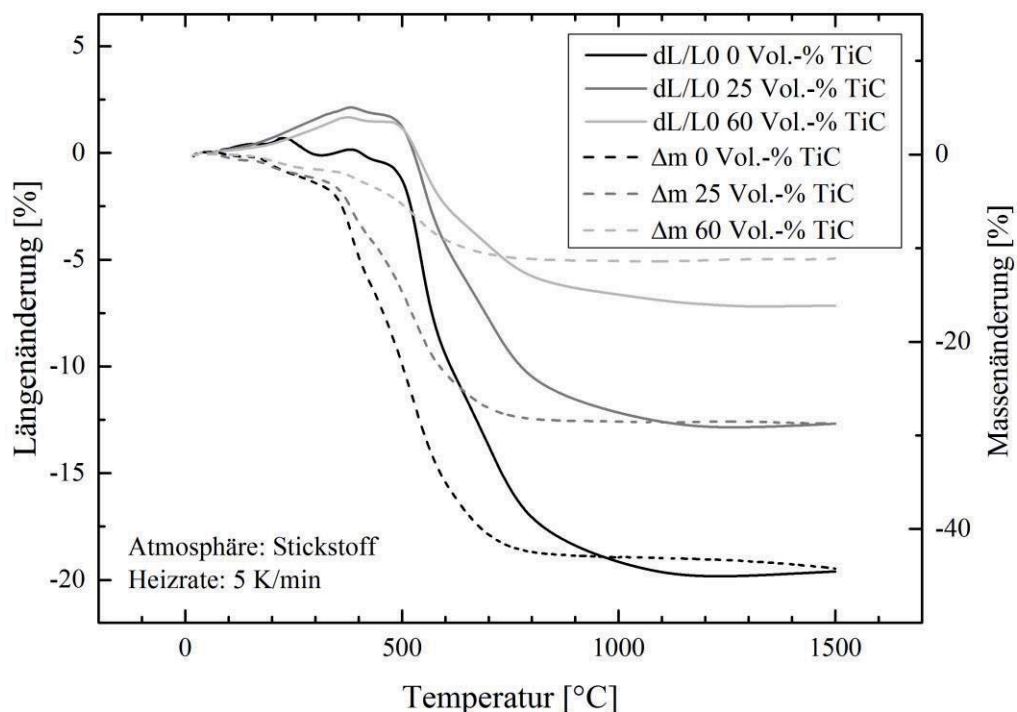


Abbildung 5.27: Korrelation der TGA-Messungen und der Dilatometermessungen in Abhängigkeit von der Temperatur von reinem Phenolharz und gefüllten Matrixproben mit 25 und 60 Vol.-% Titankarbid unter Stickstoff.



den beiden Mischungen aus Phenolharz und Titankarbid bestanden keine Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsstarttemperaturen. Je mehr Harz allerdings eine Probe aufwies, desto mehr Pyrolysegase entwichen aus der Probe, was zur Folge hatte, dass der Entgasungsprozess länger dauerte und deshalb erst bei höheren Temperaturen abgeschlossen war. Bis 360 °C erfolgte ein Massenverlust von 2,1 % bis 3,9 %. Dieser ist auf die vollständige Vernetzung des Phenolharzes zurückzuführen. Zwar bildeten sich erste Risse aus, dennoch dehnten sich die Matrixproben auf Grund thermischer Ausdehnungen aus. Ab 360 °C trat ein starker Masseverlust bis 800 °C auf, der die Pyrolyse des Phenolharzes darstellt. Durch erste Risse konnten die Pyrolysegase entweichen. Die irreversible Schrumpfung des Phenolharzes begann ab 470 °C. Auf die Hauptpyrolyse bis 800 °C folgte die Abspaltung von leichtem Wasserstoff (Dehydrierung), so dass die Schrumpfung der Matrixproben erst bei 1200 °C beendet war.

5.3.2. Mikrostruktur

Die Mikrostrukturen der Probenmischungen aus Phenolharz und Titankarbid nach der Vernetzung und Härtung bei 250 °C sind in Abbildung 5.28 abgebildet. Dabei sind zwei Mischungen mit unterschiedlichem Gehalt an TiC (25 Vol.-% in Abbildung 5.28 a) und 60 Vol.-% in Abbildung 5.28b)) dargestellt. Bei beiden Proben ist ersichtlich, dass das Titankarbid homogen in der Phenolharzmatrix verteilt vorliegt. Trotz des Aufschmelzens des Phenolharzes und der ca. 3,5-fachen Dichte des Titankarbids sank dieses nicht ab, sondern blieb gleichmäßig im Harz eingebettet. Einerseits ist dies auf die hohe Viskosität des geschmolzenen Phenolharzes zurückzuführen, andererseits steigt die Viskosität der Matrixproben mit zunehmendem Füllstoffgehalt [Rav11]. Die durch das Vernetzen des Harzes entstandenen Gase erzeugten Poren. Diese liegen gleichmäßig in der Probe verteilt vor – sowohl in harzreicheren Bereichen (Abbildung 5.28 a)) als auch zwischen den Titankarbidkörnern (Abbildung 5.28 b)). Wurde der Gasdruck in diesen Poren zu groß, bildeten sich ausgehend von den Poren Risse, durch die die Gase entweichen konnten. Beide Proben sind nur von wenigen, dafür sehr großen Rissen durchzogen.

In der Pyrolyse bis 1000 °C wurde das Phenolharz in Kohlenstoff umgewandelt. In Abbildung 5.29 sind die Mikrostrukturen der beiden Matrixmischungen gezeigt. Durch die Umwandlung

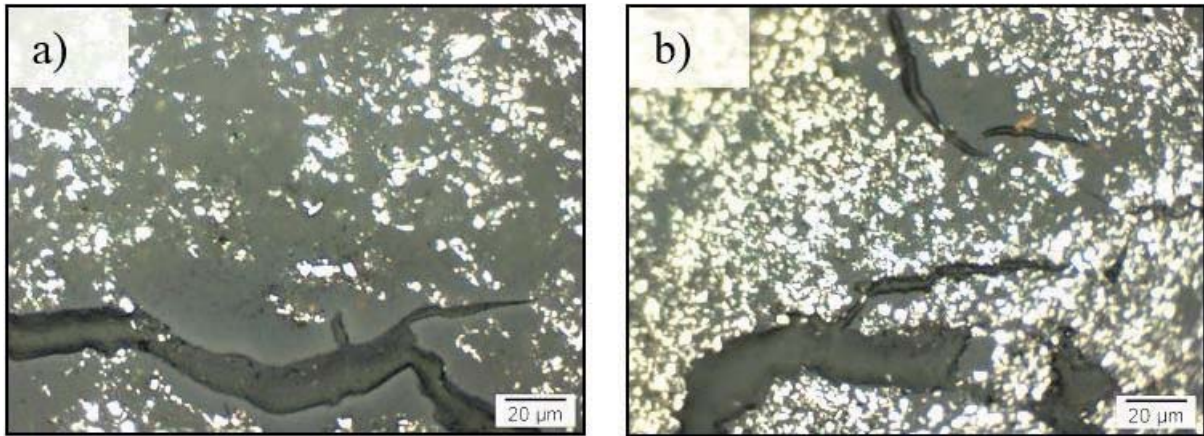


Abbildung 5.28: Gefügeaufnahmen von bei 250 °C getemperten Matrixproben mit einem Titankarbidanteil von a) 25 Vol.-% und b) 60 Vol.-% (Phenolharz: dunkelgrau, Titankarbid: weiß, Risse/Poren: schwarz).

des Phenolharzes in Kohlenstoff und die dadurch erfolgte Abspaltung der Pyrolysegase nahm die Porosität in beiden Proben zu. Sowohl die Anzahl der Poren als auch deren Größe stiegen stark an. In Abbildung 5.29 a) lässt sich auf Grund des niedrigeren Titankarbidgehalts (25 Vol.-%) sehr gut erkennen, dass sich in kohlenstoffreichen Bereichen keine Poren vorliegen. Die Poren befinden sich in unmittelbarer Nähe zu den Titankarbidpartikeln, größere Kohlenstoffbereiche ohne Titankarbidpartikel sind porenfrei. Bei der Probe mit dem Titankarbidanteil von 60 Vol.-% entstanden in Folge des geringeren Anteils an Phenolharz zwar weniger Pyrolysegase, trotzdem weist sie viele Poren auf (Abbildung 5.29 b)). Einerseits waren bereits viele Poren nach der Härtung in der Matrixmischung vorhanden (Abbildung 5.28 b)), da sich die Titankarbidpartikel gegenseitig abstützten und die Zwickel

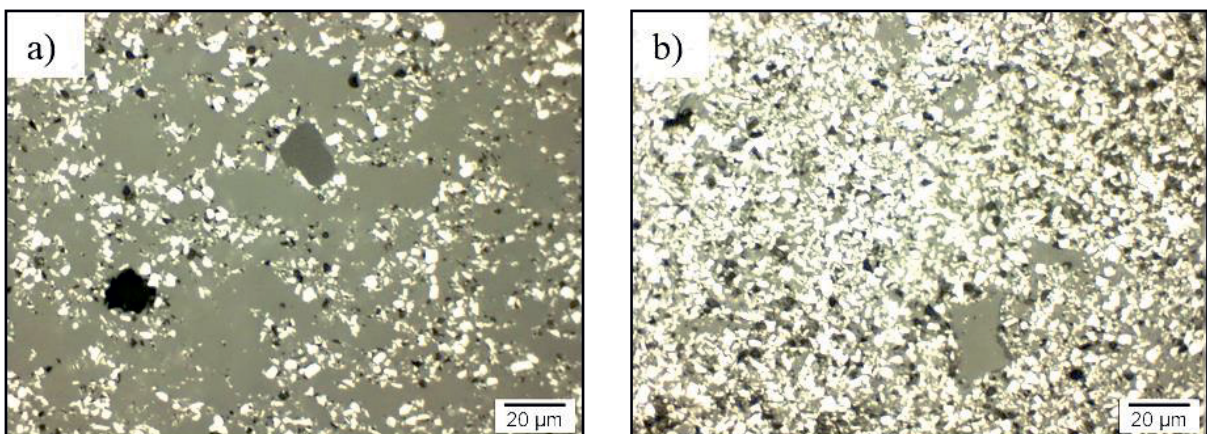


Abbildung 5.29: Gefügeaufnahmen von bei 1000 °C pyrolysierten Matrixproben mit einem Titankarbidanteil von a) 25 Vol.-% und b) 60 Vol.-% (Kohlenstoff: hellgrau, Titankarbid: weiß, Risse/Poren: schwarz).



nicht vollständig durch das Harz gefüllt wurden. Andererseits war die Schrumpfung der Phenolharzmatrix während der Pyrolyse Grund für die Bildung der Poren. Auch bei dieser Zusammensetzung wird deutlich, dass sich die Poren in unmittelbarer Nähe zu den Titankarbidpartikeln bildeten. Auch wenn die Anzahl der Poren hoch ist, hat sich ohne Faserverstärkung kein offenporöses Netzwerk aus Poren ausgebildet.

Aus den Gefügebildern wird ersichtlich, dass die Anbindung der Kohlenstoffmatrix an die Titankarbidpartikel schwach ist, so dass sich die Poren und Risse an den Titankarbidpartikeln bilden. Für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit MAX-Phasenhaltiger Matrix lässt sich folgern, dass die Porosität mit zunehmendem Titankarbidanteil steigt. Die Poren entstehen zwischen den Titankarbidpartikeln, so dass bei genügend großem Risswachstum das infiltrierte Silizium mit Titankarbid reagieren kann. Um ein offenporöses Netzwerk zu erzeugen, ist der Einsatz von Fasern mit ihrer anisotropen Ausdehnung notwendig.

5.4. Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen mit MAX-Phasenhaltiger Matrix

Der folgende Teil der Arbeit wurde in drei Unterkapitel gegliedert. Das erste handelt von der Herstellung der CFK-Körper, in deren Matrix Phenolharz und Titankarbid eingebracht wurden, um später die MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der Silizierung bilden zu können. Unterschiedliche Titankarbidgehalte in den Matrixmischungen zwischen 0 und 75 Vol.-% wurden realisiert, um zwischen Rissbildung und Titankarbidgehalt den besten Kompromiss zu finden.

Das zweite Unterkapitel thematisiert die Pyrolyse der CFK-Körper, in der sich das Phenolharz unter Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte in amorphen Kohlenstoff zersetzt, wobei die Rissstruktur ausgebildet und in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt untersucht wurde.

Der dritte Teil der Verbundwerkstoffherstellung behandelt die Silizierung der pyrolysierten Proben. Nach der Infiltration der Proben mit schmelzflüssigem Silizium bei 1600 °C schloss sich eine achtstündige Auslagerung bei 1350 °C für die MAX-Phasenbildung von Ti_3SiC_2 an. An den C/C-SiC- Ti_3SiC_2 -Proben wurden Biegeversuche zwischen Raumtemperatur und 1200 °C durchgeführt und miteinander verglichen.

5.4.1. CFK-Herstellung

Für die Matrix der Verbundwerkstoffe wurde Phenolharz mit unterschiedlichen Gehalten an Titankarbid gemischt. Die Titankarbidanteile lagen zwischen 0 und 75 Vol.-% bezogen auf den Kohlenstoffrückstand des Phenolharzes. Tabelle 5.6 listet die unterschiedlichen Matrixmischungen auf, nach denen auch die Verbundwerkstoffe benannt wurden, sowie die Faservolumengehalte der CFK-Körper. Die Faservolumengehalte liegen zwischen $48,6 \pm 1,3 \%$ und $52,3 \pm 1,7 \%$ für die Verbundwerkstoffe mit 0 bis 60 Vol.-% TiC. Die Schwankungen im Faservolumengehalt sind auf die manuelle Laminierung der einzelnen Lagen zurückzuführen. Der Faservolumengehalt der Probe mit einem Titankarbidgehalt von 75 Vol.-% ist verglichen mit den restlichen Faservolumengehalten mit 41,9 % sehr gering. Dies liegt im hohen Titankarbidgehalt begründet, der dafür sorgt, dass sich die einzelnen Titankarbidkörner gegeneinander abstützen und keine weitere Verdichtung des Verbundwerkstoffes zulassen. Außerdem stieg die Viskosität des aufgeschmolzenen Phenolharzes mit zunehmendem Füllstoffgehalt an [Rav11], so dass die Faserbündel schlechter infiltriert werden konnten, was ebenfalls in einer größeren Plattendicke resultierte. In Abbildung 5.30 sind die Rohdichte, die scheinbare Dichte sowie die offene Porosität für alle CFK-Verbundwerkstoffe dargestellt. Die scheinbare Dichte beschreibt die Dichte des Materials ohne offene Poren. Sie nimmt mit zunehmendem Titankarbidgehalt fast linear zu, was bei annähernd gleichen Faservolumengehalten auf keine oder gleiche Werte der

Tabelle 5.6: Mittelwerte und Standardabweichungen der Faservolumengehalte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im CFK-Zustand.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	Faservolumengehalt [%]
0	$49,5 \pm 2,6$
10	50,4
25	$52,3 \pm 1,7$
40	$52,2 \pm 0,7$
50	$50,7 \pm 1,0$
60	$48,6 \pm 1,3$
75	41,9

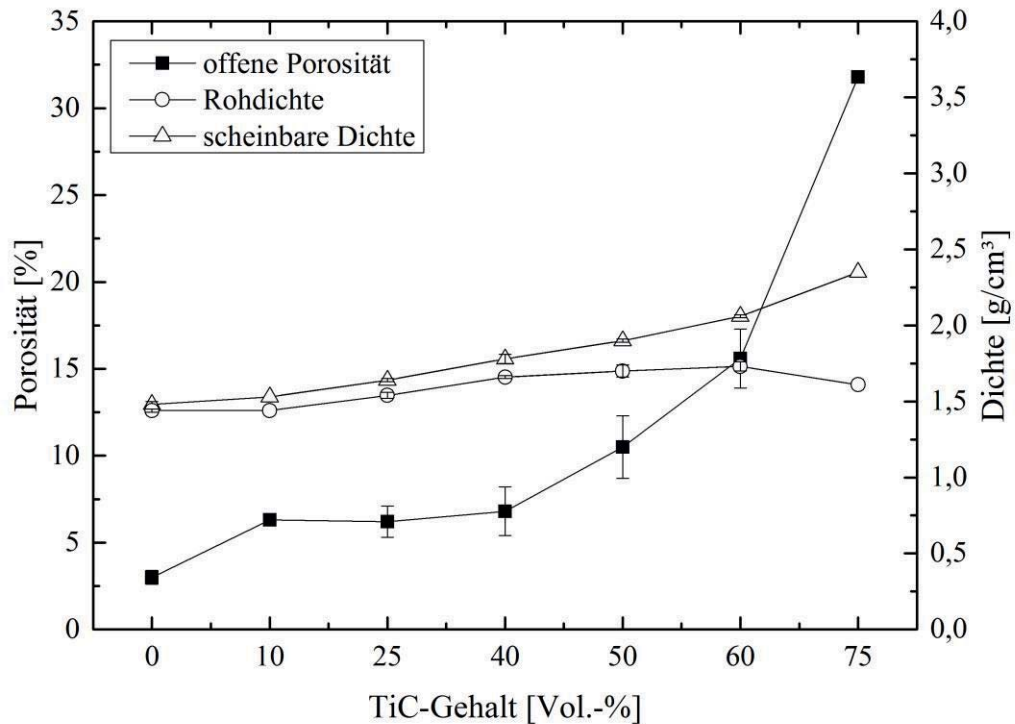


Abbildung 5.30: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffproben mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im CFK-Zustand nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

geschlossenen Porosität zurückzuführen ist.

Die Rohdichte dagegen berücksichtigt neben dem Material auch die Gesamtporosität des Bauteils. Bis zu einem Titankarbidgehalt von 60 Vol.-% steigt sie bis auf $1,73 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ an und fällt bei 75 Vol.-% Titankarbid auf $1,61 \text{ g/cm}^3$. Die offene Porosität bei der Probe ohne Titankarbid ist mit $3,0 \pm 0,04 \%$ sehr gering und wird durch Zugabe von geringen Mengen Titankarbid bis 40 Vol.-% verdoppelt. Mit weiterer Erhöhung des Titankarbidanteils steigt die offene Porosität sprunghaft an, bis sie bei 75 Vol.-% einen Wert von 31,8 % erreicht. Der Phenolharzanteil ist zu gering, um die Faserbündel vollständig zu infiltrieren und die Porosität zwischen den Titankarbidpartikeln zu füllen. Durch Korrelation der scheinbaren Dichte mit der offenen Porosität lässt sich der Kurvenverlauf der Rohdichte erklären. Die Werte der offenen Porosität, der Roh- und der scheinbaren Dichte sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Die Mikrostrukturaufnahmen der CFK-Körper nach der Temperung bei 250 °C an Luft sind in zwei verschiedenen Vergrößerungen in Abbildung 5.31 dargestellt. Die

Tabelle 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie der offenen Porosität der Verbundwerkstoffe mit TiC-haltiger Matrix im CFK-Zustand nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	scheinbare Dichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	offene Porosität [%]
0	1,48 ± 0,02	1,44 ± 0,01	3,0 ± 0,4
10	1,53	1,44	6,3
25	1,64 ± 0,01	1,54 ± 0,02	6,2 ± 0,9
40	1,78 ± 0,03	1,66 ± 0,01	6,8 ± 1,4
50	1,90 ± 0,01	1,70 ± 0,04	10,5 ± 1,8
60	2,06 ± 0,01	1,73 ± 0,03	15,6 ± 1,7
75	2,35	1,61	31,8

Kohlenstofffaserbündel sind in und senkrecht zur Abbildungsebene zu sehen und durch die Matrix getrennt. Die Faserbündel wurden durch das Phenolharz nicht vollständig infiltriert. Bis zu einem Titankarbidanteil von 25 Vol.-% sind in der Mitte der Faserbündel uninfiltrierte Bereiche erkennbar, während bei Proben mit höherem Titankarbidanteil auch in den Randbereichen der Faserbündel Poren vorliegen.

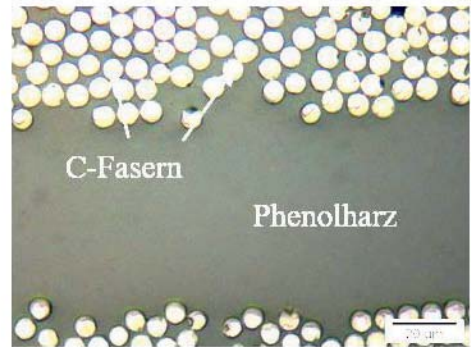
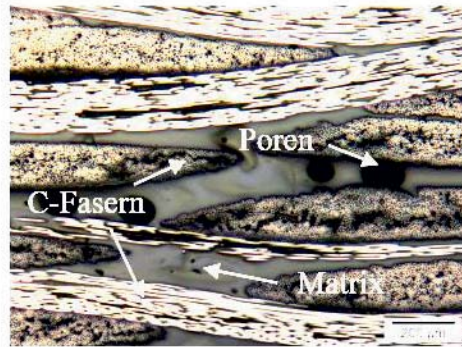
Die Titankarbidpartikel liegen gleichmäßig verteilt ohne Agglomeratbildung in den unverstärkten Matrixbereichen vor.

In den Matrixbereichen liegen sehr große Poren vor, deren Größe und Anzahl mit zunehmendem Titankarbidgehalt abnehmen. In diesen Poren sammelten sich die Gase auf Grund von Vernetzungsreaktionen, während das Phenolharz noch gelartig vorlag und die Gase sehr einfach diffundieren konnten [DeM03]. Je höher der Phenolharzgehalt war, desto mehr Vernetzungsgase entstanden, was sich auf die Größe und Anzahl der Poren auswirkte. Abgesehen von den großen Poren liegen in den Matrixbereichen kleine Poren vor. Sie entstanden, als das Phenolharz bereits durch die voranschreitende Vernetzung fest war. Diese Poren befinden sich im Harz, ohne in Kontakt zu den Titankarbidpartikeln zu stehen.

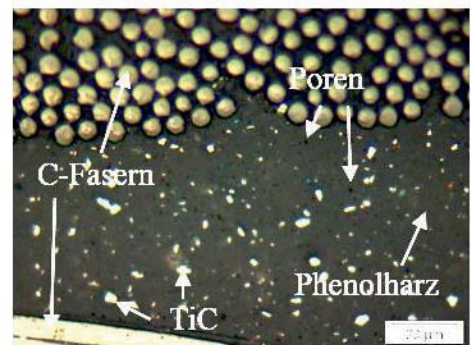
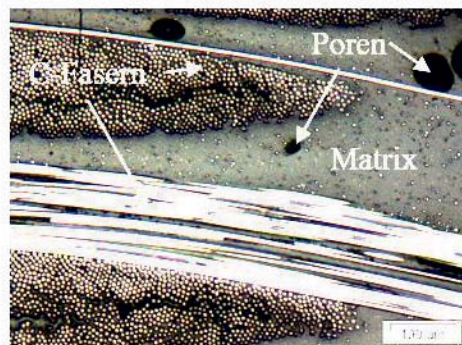
Mit zunehmendem Titankarbidanteil nahm die Anzahl der kleinen Poren zu, obwohl weniger Phenolharz zur Verfügung stand und somit auch weniger Vernetzungsgase abgespalten

Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

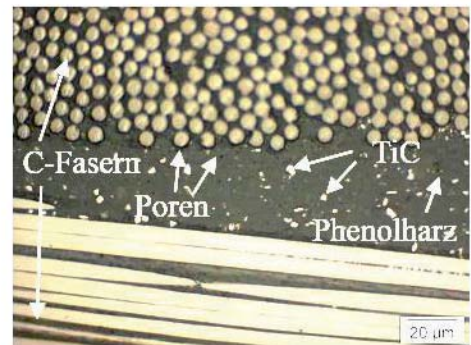
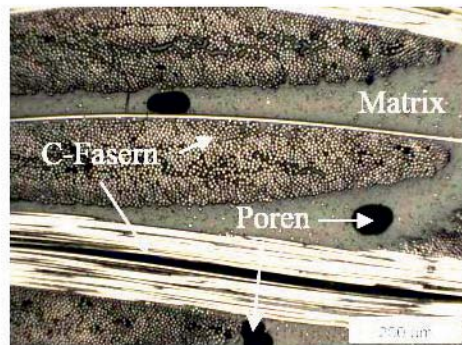
0



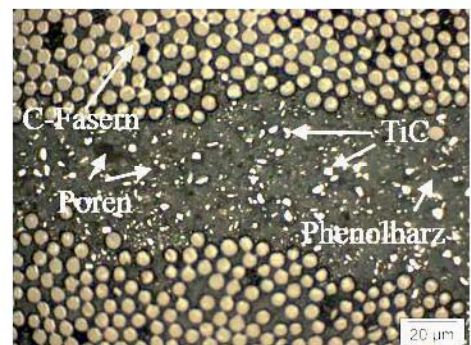
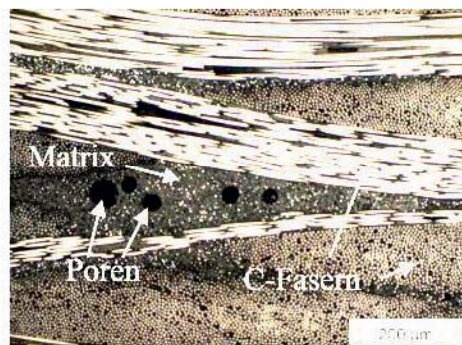
10



25

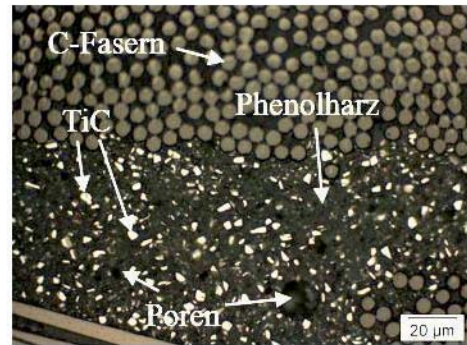
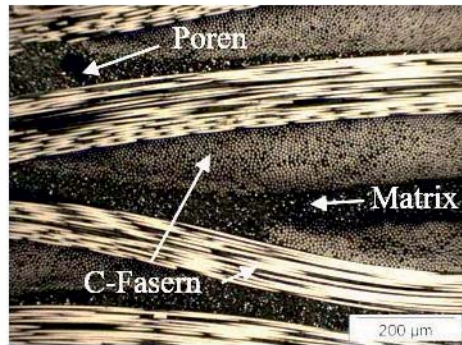


40

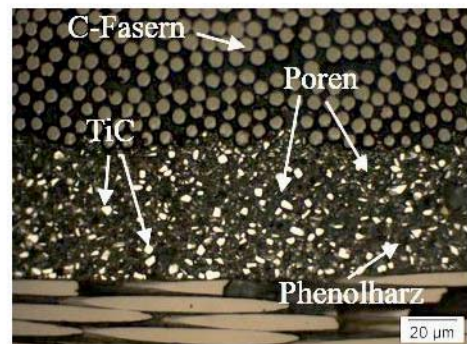
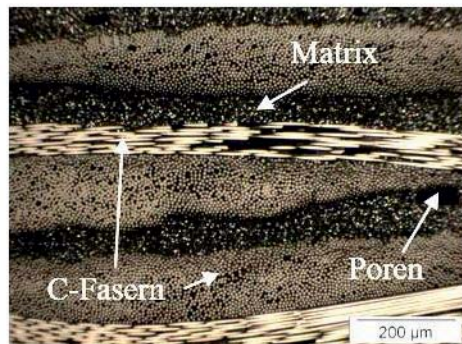


Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

50



60



75

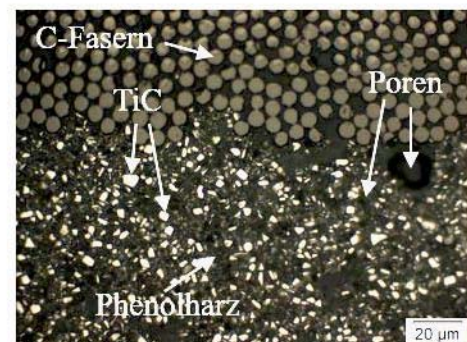
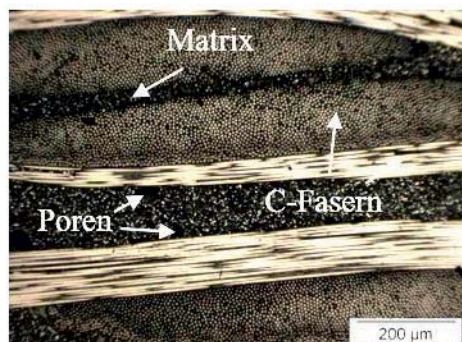


Abbildung 5.31: Mikrostrukturaufnahmen von CFK-Proben mit unterschiedlichem Titankarbidanteil nach der Temperung bei 250 °C an Luft.

wurden. Allerdings stützen sich die Titankarbidpartikel gegenseitig ab und verhindern eine weitere Verdichtung (60 und 75 Vol.-% TiC), so dass der Phenolharzgehalt nicht mehr ausreicht, die Poren zwischen den Titankarbidpartikeln und innerhalb der Faserbündel vollständig zu füllen.

5.4.2. Pyrolyse der CFK-Körper

Während der Pyrolyse der CFK-Körper wurde das Phenolharz durch Carbonisierung zu amorphem Kohlenstoff zersetzt, der mit Titankarbid die Matrix bildet (C/C-TiC). Die damit

einhergehende Schrumpfung und die gasförmigen Pyrolyseprodukte hinterlassen ein Rissystem in der Matrix, durch das in der anschließenden Silizierung schmelzflüssiges Silizium infiltriert wird. Die Hauptpyrolyse findet in einem Bereich zwischen 360 °C und 800 °C statt. Über 800 °C erfolgen neben der Dehydrierung Umlagerungsprozesse, in denen sich die Kohlenstoffatome energetisch günstiger anordnen.

Die Pyrolyse der Verbundwerkstoffe kann an Hand von Dilatometermessungen nachvollzogen werden. In z-Richtung (Abbildung 5.19) zeigten die warmgepressten Verbundwerkstoffe auf Grund der Ausdehnung des polymeren Phenolharzes, des Titankarbid und der Kohlenstofffasern bis 370 °C eine Ausdehnung (Abbildung 5.32). Bedingt durch die einsetzende Pyrolyse des Phenolharzes trat über 370 °C eine Schrumpfung der Verbundwerkstoffe auf. Ab 550 °C dehnten sich die Verbundwerkstoffe wieder aus durch die thermische Dehnung der Kohlenstofffasern und der Matrix. Dies zeigt, dass bis 550 °C eine Segmentierung der Matrix stattgefunden und sich ein offenes Rissystem gebildet hat. Durch dieses konnten noch entstehende Pyrolysegase abtransportiert werden, ohne eine weitere

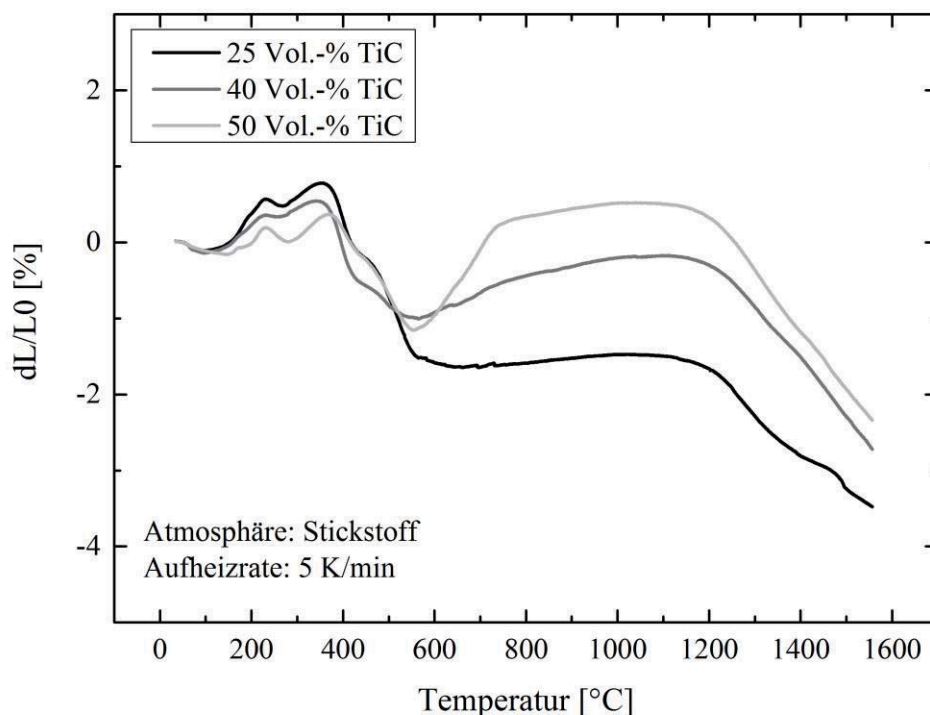


Abbildung 5.32: Dilatometermessungen der CFK-Proben in z-Richtung während der Pyrolyse bis 1550 °C.

Schwindung des Verbundwerkstoffes zur Folge zu haben. Ab 750 °C erreichte die Längenänderung der Verbundwerkstoffe ein Plateau. Die weitere Ausdehnung des Kohlenstoffs, des Titankarbid und der Fasern wurde von den Rissen, die sich in der Pyrolyse ausgebildet haben, kompensiert und führten somit zu keiner weiteren Längenänderung. Ab 1170 °C setzte die Faserdegradation ein, die zu einer weiteren Schrumpfung der Verbundwerkstoffe führte. Bei der Längenänderung in z-Richtung der Verbundwerkstoffe war die maximale Schwindung bei der Probe mit dem höchsten Phenolharzanteil (25 Vol.-% TiC) am größten. Umgekehrt war die maximale Ausdehnung am höchsten bei der Probe mit dem größten Titankarbidanteil (50 Vol.-% TiC), da dieses sich ausdehnte und der Schwindung des Phenolharzes entgegenwirkte.

In Abbildung 5.33 ist die Korrelation von Massenänderung und Längenänderung des Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix mit den Ursachen und Auswirkungen dargestellt. Obwohl die Vernetzung und Härtung des Phenolharzes ab 60 °C mit einem Massenverlust auf Grund der Abspaltung von Reaktionsgasen einhergeht,

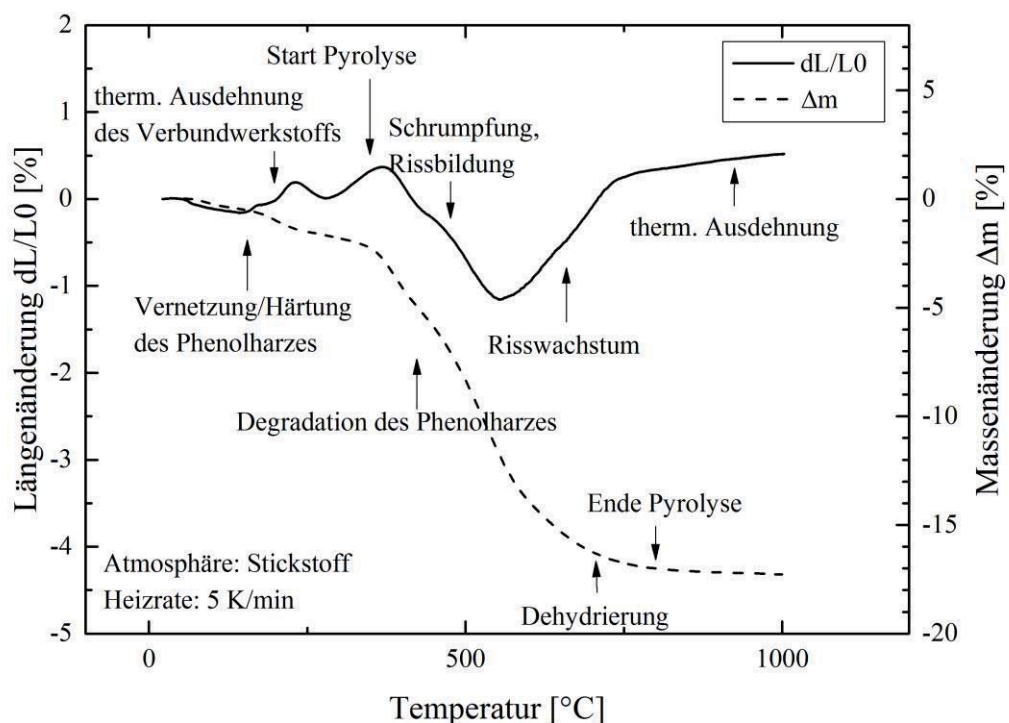


Abbildung 5.33: Korrelation von Längenänderung und Massenänderung beschriftet mit den Ursachen und Auswirkungen am Beispiel des Verbundwerkstoffs mit einem Titankarbidgehalt von 50 Vol.-% in der pyrolysierten Matrix.



dehnt sich der polymere Verbundwerkstoff aus. Die Umwandlung vom CFK- in einen C/C-TiC-Körper während der Pyrolyse resultiert in einer irreversiblen Schrumpfung. Diese geht mit einer Rissbildung einher, durch die die Pyrolysegase entweichen können. Obwohl die Massenabnahme bei 550 °C noch nicht beendet ist, dehnt sich der Verbundwerkstoff aus. Dies deutet darauf hin, dass sich in der Matrix genug Risse gebildet haben, so dass die Gase entweichen können ohne eine weitere Schwindung zur Folge zu haben. Mit dem Pyrolyseende ist die Massenabnahme abgeschlossen, der Verbundwerkstoff dehnt sich auf Grund der thermischen Ausdehnung der Komponenten aus.

Die Roh- und scheinbare Dichte sowie die offene Porosität nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C sind in Abbildung 5.34 dargestellt. Die scheinbare Dichte der Verbundwerkstoffe steigt mit zunehmendem Titankarbidgehalt von $1,59 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ auf $2,51 \text{ g/cm}^3$. Die Rohdichte steigt dagegen nur bis zu einem Titankarbidgehalt von 60 Vol.-% auf $1,76 \text{ g/cm}^3$. Bei einem Titankarbidgehalt von 75 Vol.-% fällt sie auf $1,52 \text{ Vol.-%}$, was auf eine deutliche Zunahme der Porosität zurückzuführen ist. Die Porositäten steigen auf Werte nach der

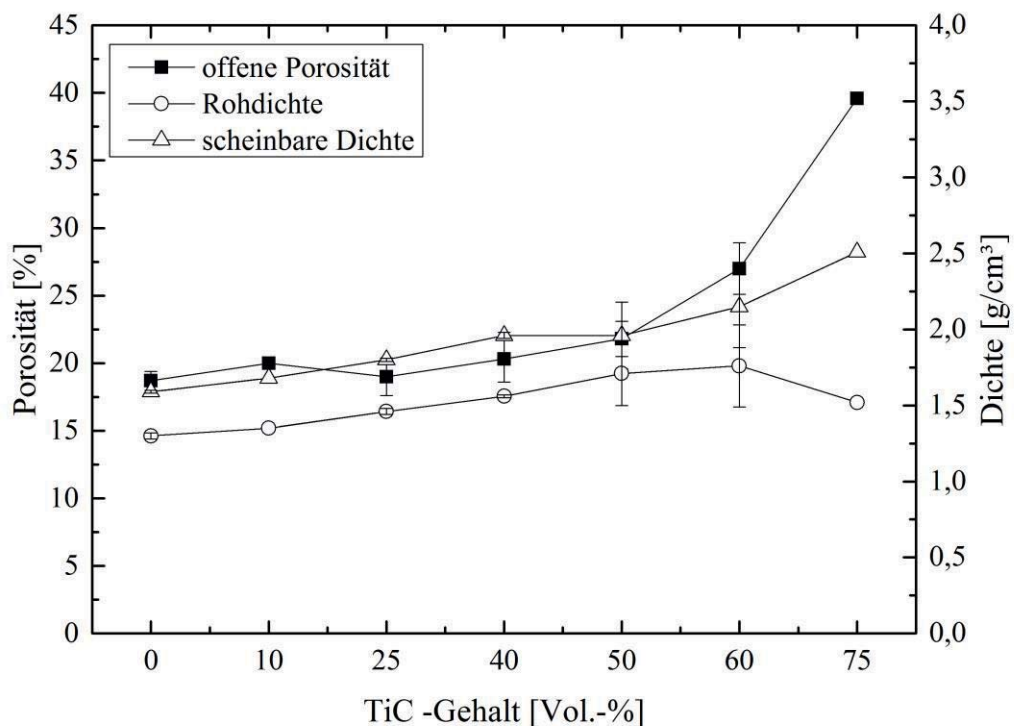


Abbildung 5.34: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im C/C-Zustand nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

Nachpyrolyse zwischen 18,7 % bis 39,6 %. Die Werte liegen bis zu einem Titankarbidgehalt von 50 Vol.-% auf vergleichbarem Niveau. Sie unterliegen nur kleinen Schwankungen, die aber unabhängig vom Titankarbidgehalt in der Matrixmischung sind. Erst ab einem Titankarbidgehalt von 60 Vol.-% steigt die Porosität im Verbundwerkstoff bis auf 39,6 % bei einem Titankarbidanteil von 75 Vol.-% an.

Vergleicht man die offene Porosität im CFK-Zustand nach dem Tempern bei 250 °C an Luft mit der im C/C(-TiC)-Zustand nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C im Vakuum, ist die Porosität bei allen Verbundwerkstoffproben auf Grund der Umwandlung des Phenolharzes zu Kohlenstoff unter Abspaltung von gasförmigen Reaktionsprodukten gestiegen (Abbildung 5.35). Der Verbundwerkstoff ohne Füllstoff weist eine Erhöhung der offenen Porosität um 523 % auf. Die prozentuale Änderung der offenen Porosität nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab, bis der Verbundwerkstoff mit 75 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix eine Erhöhung um 25 % zeigt. Ursache für den geringen Anstieg ist die hohe offene Porosität nach der Temperung bei 250 °C. Bereits im CFK-Zustand hat sich ein sehr poröser

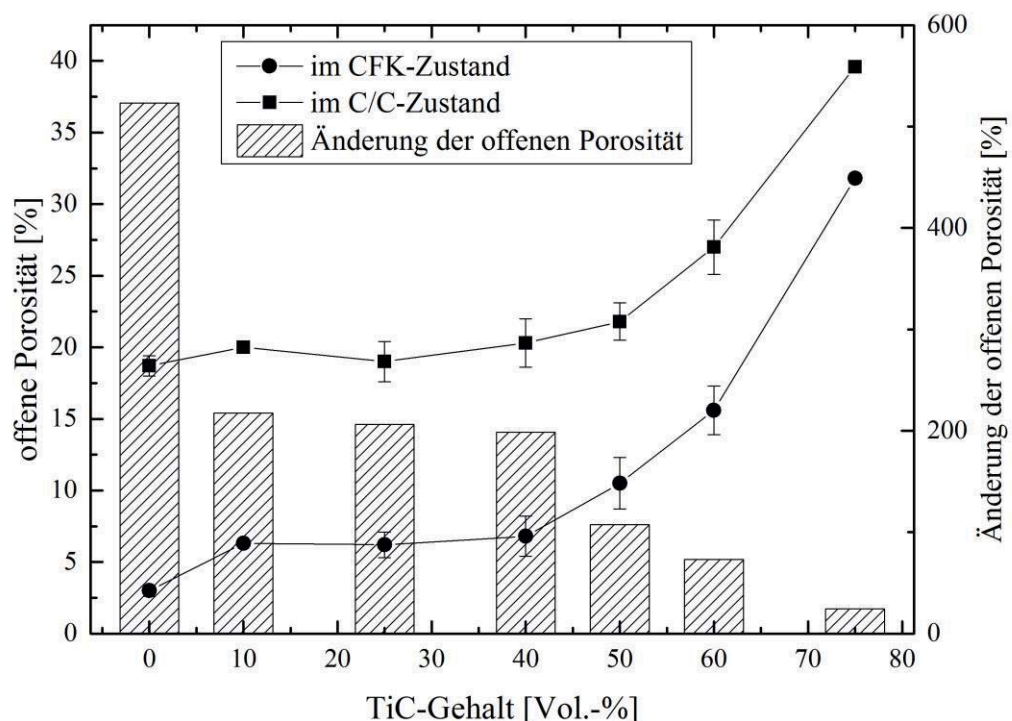


Abbildung 5.35: Vergleich der im CFK- und C/C(-TiC)-Zustand der nach der Immersionsmethode (DIN EN 623-2) gemessenen offenen Porosität und deren prozentuale Änderung.



Körper gebildet, durch dessen Risse die Pyrolysegase entweichen können, ohne erst ein Rissystem bilden zu müssen. Dennoch steigt die offene Porosität, da die Carbonisierung eine Schrumpfung des Phenolharzes bewirkt.

Die Werte der offenen Porosität, sowie der scheinbaren und Rohdichte sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

Abbildung 5.36 zeigt die Mikrostrukturen der Verbundwerkstoffe nach der Nachpyrolyse in Abhängigkeit ihres Titankarbidgehalts in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Im Verbundwerkstoff ohne titankarbidhaltige Matrix wurde die Matrix nach der Pyrolyse durch die Risse in einzelne Segmente geteilt. Diese verlaufen in z-Richtung auf Grund der Schwindungsbehinderung in x-/y-Richtung (Abbildung 5.19) durch die Fasern.

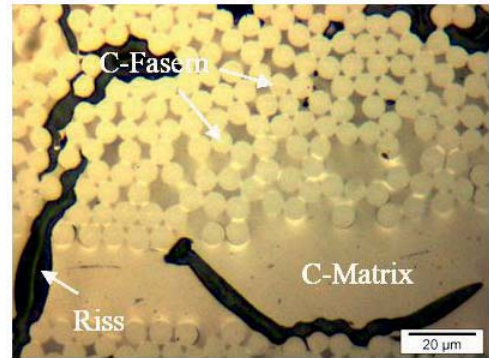
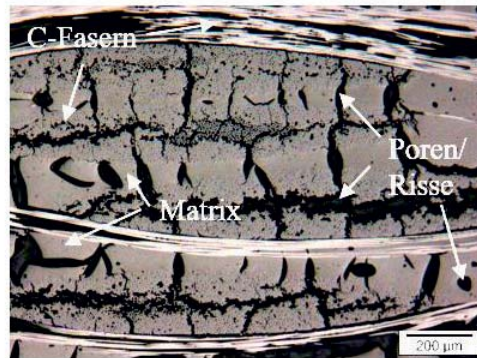
Bei den Proben mit den Titankarbidgehalten 10 Vol.-% und 25 Vol.-% ist das offene Rissystem und die Segmentierung der Matrix deutlich erkennbar. Allerdings verlaufen die Risse nicht nur in z-Richtung, sondern auch in x-Richtung innerhalb der Faserbündel. Dies ist in der unvollständigen Faserbündelinfiltration während des Warmpressens begründet. In der Pyrolyse wird das Faserbündel auf Grund der schrumpfenden Matrix mittig auseinandergezogen, so dass die Fasern nicht mehr vor einem Angriff durch das Silizium in der Silizierung geschützt sind. Die Matrixbereiche dieser Verbundwerkstoffe sind in einzelne Segmente geteilt. In ihnen existieren viele kleine Poren,

Tabelle 5.8: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie offener Porosität von C/C-TiC-Proben nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

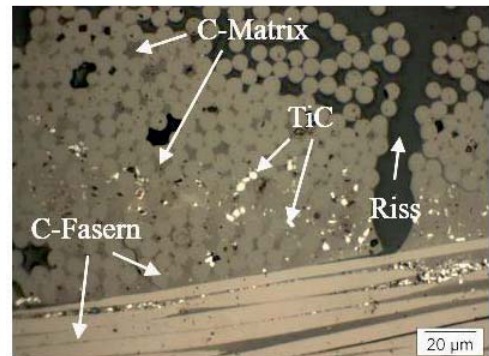
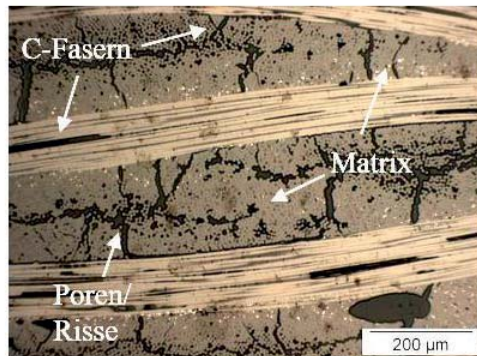
Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	scheinbare Dichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	offene Porosität [%]
0	1,59 ± 0,01	1,30 ± 0,02	18,7 ± 0,7
10	1,68	1,35	20,0
25	1,80 ± 0,01	1,46 ± 0,02	19,0 ± 1,4
40	1,96 ± 0,02	1,56 ± 0,01	20,3 ± 1,7
50	1,96 ± 0,22	1,71 ± 0,21	21,8 ± 1,3
60	2,15 ± 0,27	1,76 ± 0,27	27,0 ± 1,9
75	2,51	1,52	39,6

Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

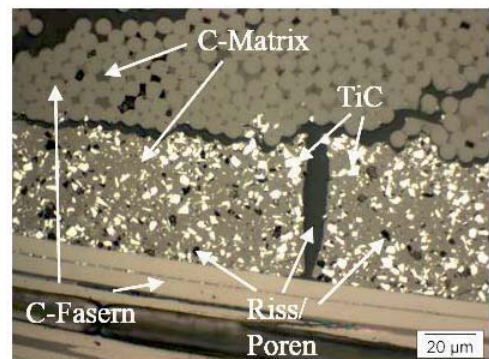
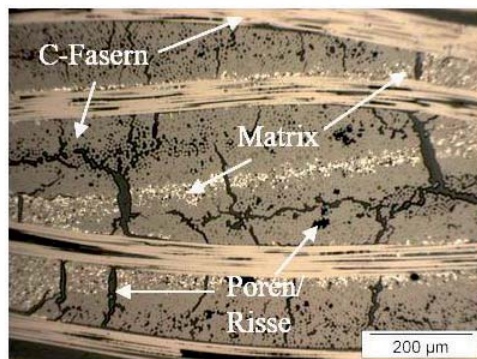
0



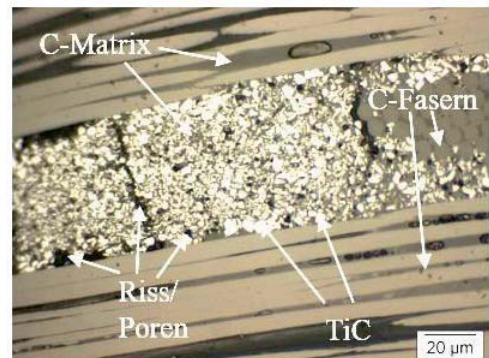
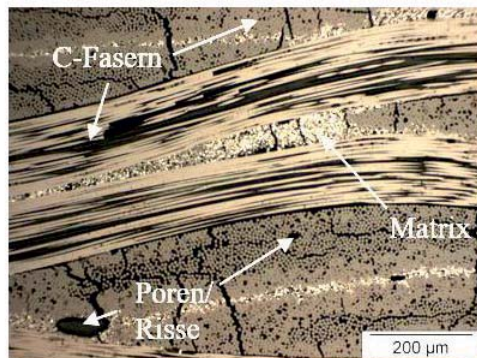
10



25

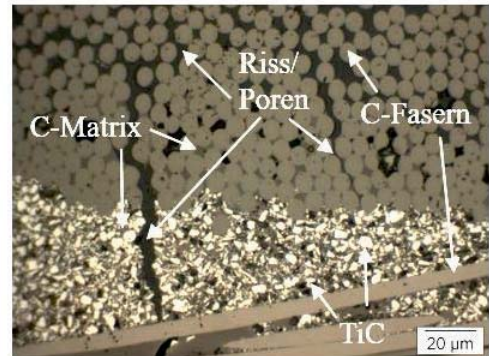
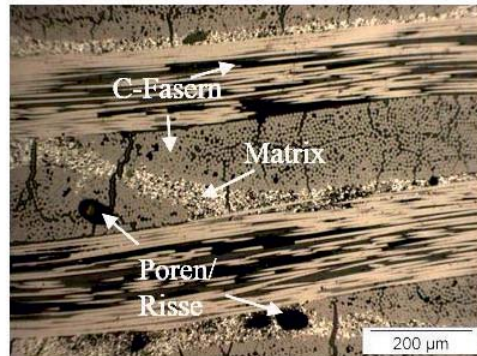


40

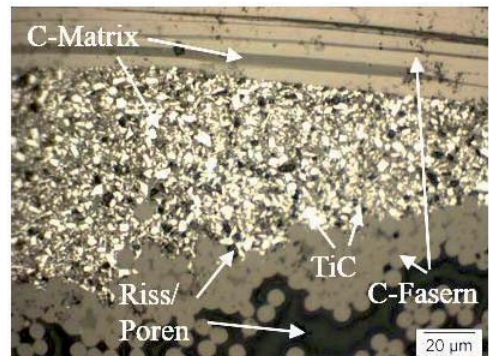
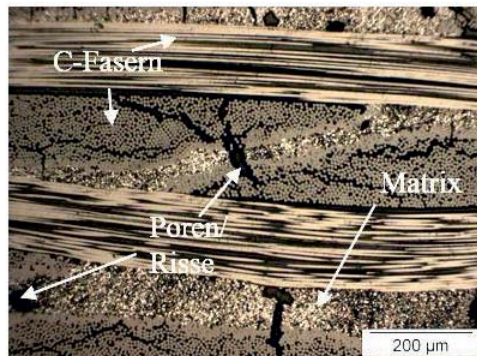


Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

50



60



75

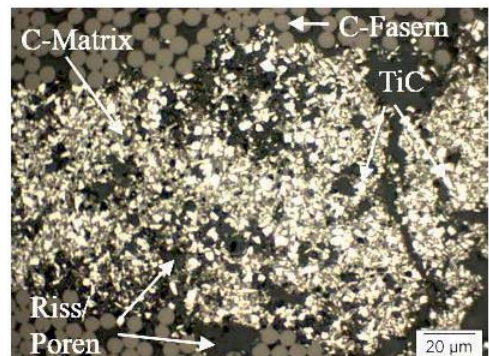
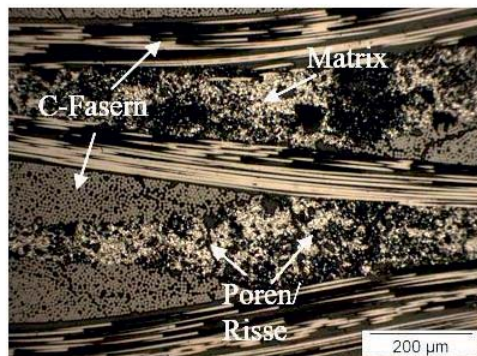


Abbildung 5.36: Mikrostrukturaufnahmen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum.

die aber nicht mit dem offenen Rissssystem verbunden sind. Nur einzelne Titankarbidkörner liegen an den Rissflanken des offenen Porensystems und stehen so einer Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 zur Verfügung.

Bei der Matrixzusammensetzung mit 40 Vol.-% Titankarbid nimmt die Segmentierung der Matrix, wie sie bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen erwünscht ist, ab, dafür nimmt die Porenbildung zwischen den Titankarbidpartikeln deutlich zu. Dies führt dazu, dass mehr Titankarbidpartikel in Kontakt zum offenen Rissssystem stehen. Mit weiter steigendem Titankarbidgehalt in der Matrix (50 Vol.-% und 60 Vol.-%) liegen beide Riss- und



Porenmuster im Verbundwerkstoff vor, wobei die Porosität in den Matrixbereichen ansteigt, während die Segmentierung der Matrix mit zunehmendem Titankarbidanteil immer schwächer ausgeprägt ist. Dadurch gelangen mehr Titankarbidpartikel an die Oberfläche des offenen Porensystems, so dass sie in der Silizierung mit dem schmelzflüssigen Silizium zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagieren können. Durch den abnehmenden Phenolharzgehalt und die unvollständige Faserbündelinfiltration konnte ein Aufreißen der Faserbündel nicht vermieden werden, so dass kein Schutz vor einer Umsetzung der Fasern zu Siliziumkarbid in der Silizierung vorliegt.

Bei 75 Vol.-% Titankarbid in der Matrix ist der Titankarbidgehalt bereits so hoch, dass die Matrix nicht mehr in einzelne Segmente geteilt wurde. Dafür ist die gesamte Matrix des Verbundwerkstoffes von Poren und Rissen durchsetzt, so dass die Siliziumschmelze bei der Silizierung die Matrix vollständig infiltrieren und in direkten Kontakt zu den Titankarbidpartikeln kommen kann. Somit ist eine große Umsetzung der Titankarbidpartikel zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 zu erwarten. Allerdings muss auch mit einer Umsetzung der Kohlenstofffasern zu SiC gerechnet werden, da diese kaum von Phenolharz infiltriert wurden und somit nicht vor einem Siliziumangriff geschützt sind.

Wie in dem Modell in Kapitel 5.2.4 beschrieben, liegen nach der Pyrolyse vier unterschiedliche Rissmuster in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt vor. Die Segmentierung der Matrix ist am deutlichsten bei dem Verbundwerkstoff ohne Titankarbid. Bei sehr niedrigen Füllstoffgehalten (10 Vol.-% und 25 Vol.-% TiC) bilden die Segmentierungsrisse das offene Risssystem. Die kleinen, zwischen den Titankarbidpartikeln liegenden Poren sind nicht mit diesen verbunden. Durch die fehlende offene Porosität innerhalb der Matrixsegmente liegt nur ein geringer Anteil des Titankarbids an den Oberflächen des offenen Risssystems, so dass ein Großteil des Füllstoffes nicht mit der Siliziumschmelze reagieren kann. Mit steigender Beladung der Matrix (40 Vol.-%, 50 Vol.-% und 60 Vol.-% TiC) tritt die Segmentierung in den Hintergrund, dafür steigt die Porosität innerhalb der Matrixbereiche deutlich an. Die Titankarbidpartikel sind zunehmend durch ein offenes Porensystem miteinander verbunden, so dass die Siliziumschmelze mit ihnen reagieren kann. Bei sehr hohem Füllstoffgehalt (75 Vol.-% TiC) erfolgt keine Segmentierung. Die Porosität in der Matrix ist durch viele kleine, miteinander verbundene Poren und Risse gekennzeichnet, die eine Reaktion des Titankarbids mit der Siliziumschmelze zulassen.



5.4.3. Silizierung der C/C-TiC-Körper

Der dritte Schritt zur Herstellung nichtoxidischer keramischer Verbundwerkstoffe mit MAX-Phasenhaltiger Matrix über den LSI-Prozess ist die Siliziumschmelzinfiltration der pyrolysierten C/C-TiC-Körper. Dabei wurde zunächst bei 1600 °C das schmelzflüssige Silizium in das offene Rissystem der Verbundwerkstoffe unter Vakuum $< 0,2$ mbar infiltriert. Direkt anschließend folgte eine achtstündige Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum, bei der die MAX-Phase Ti_3SiC_2 aus dem Kohlenstoff und dem Titankarbid der Matrix und dem infiltrierten Silizium gebildet wurde.

Die Werte der offenen Porosität sowie der scheinbaren und Rohdichte der Verbundwerkstoffe nach der Silizierung und Auslagerung sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Die offene Porosität betrug zwischen $2,7 \pm 0,6$ % und $6,8 \pm 1,9$ %. Der Verbundwerkstoff ohne Füllstoff in der Matrix wurde nahezu vollständig infiltriert. Die Verbundwerkstoffe, in die Titankarbid als

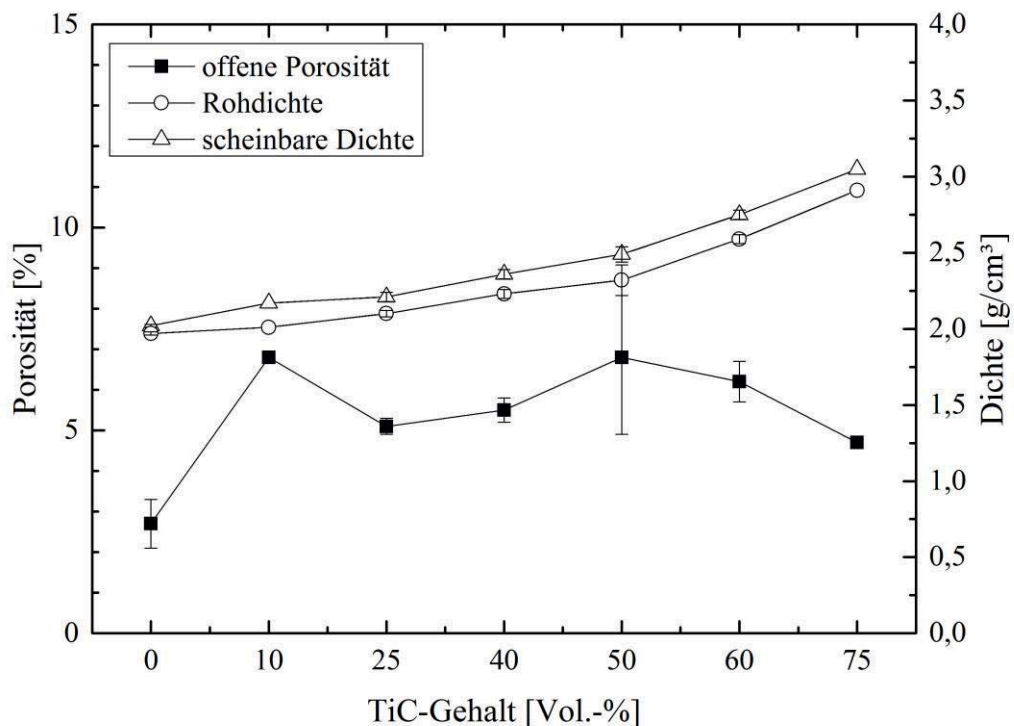


Abbildung 5.37: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

reaktiver Füllstoff eingebracht wurde, weisen dagegen eine bis zu zweieinhalb Mal so hohe offene Porosität auf trotz der guten Benetzung des Matrixkohlenstoffs und Titankarbid durch das schmelzflüssige Silizium. Die Restporosität beruht auf Risse, die auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen. Sowohl die scheinbare Dichte als auch die Rohdichte nehmen mit zunehmendem Füllstoffgehalt zu, was auf die hohen Dichten der titanhaltigen Phasen zurückzuführen ist (Abbildung 5.37). Die scheinbare Dichte liegt zwischen $2,02 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ und $3,05 \text{ g/cm}^3$ und die Rohdichte beträgt zwischen $1,97 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ und $2,91 \text{ g/cm}^3$.

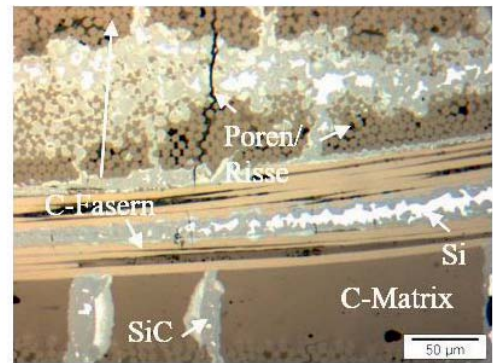
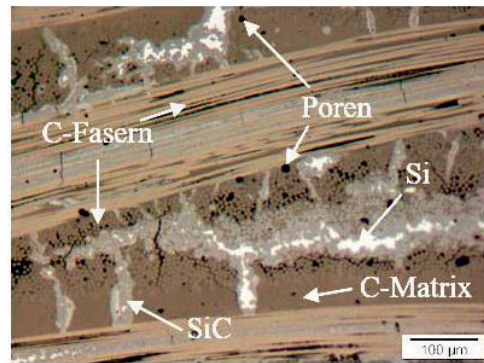
Die Mikrostrukturen der Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Bei den Zusammensetzungen mit 0 Vol.-%, 10 Vol.-% und 25 Vol.-% Titankarbid sind die großen Risse, die die Matrix während der Pyrolyse in einzelne Segmente teilte, mit Silizium gefüllt worden. An den Phasengrenzen zwischen dem schmelzflüssigen Silizium und der Kohlenstoffmatrix wie auch den Kohlenstofffasern hat sich Siliziumkarbid gebildet. Auf Grund der langsamen Diffusion der Siliziumatome durch die Siliziumkarbidschicht und der hohen Kapillardurchmesser kam die Siliziumkarbidbildung zum Stoppen, so dass sich noch Restsilizium in den Kapillaren befindet. Eine Folge der unvollständigen Infiltration der Faserbündel mit Phenolharz während des Warmpressens ist

Tabelle 5.9: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie offener Porosität der Verbundwerkstoffe mit MAX-phaseshaltiger Matrix nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).

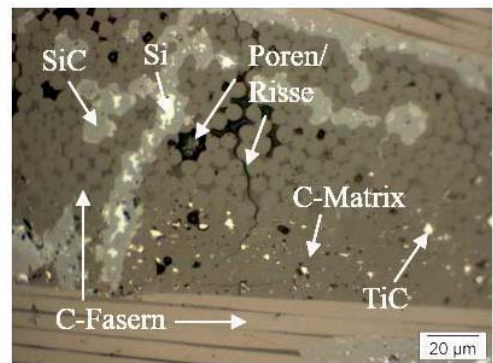
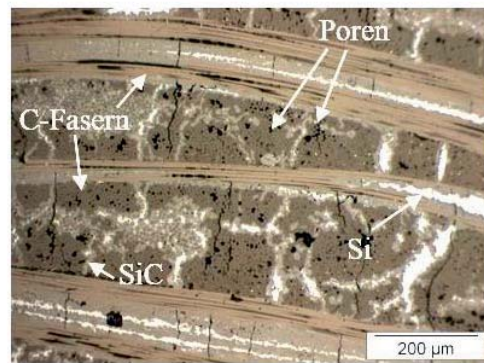
Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	scheinbare Dichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	offene Porosität [%]
0	$2,02 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,6$
10	2,17	2,01	6,8
25	$2,21 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,02$	$5,1 \pm 0,2$
40	$2,36 \pm 0,03$	$2,23 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,3$
50	$2,49 \pm 0,05$	$2,32 \pm 0,10$	$6,8 \pm 1,9$
60	$2,75 \pm 0,03$	$2,59 \pm 0,03$	$6,2 \pm 0,5$
75	3,05	2,91	4,7

Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

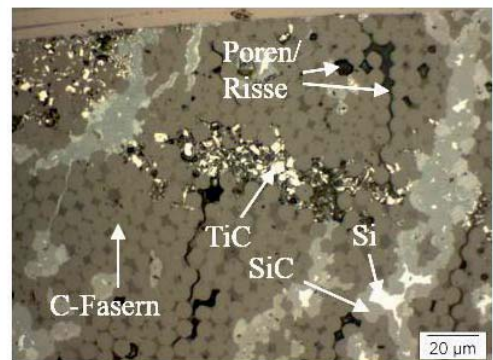
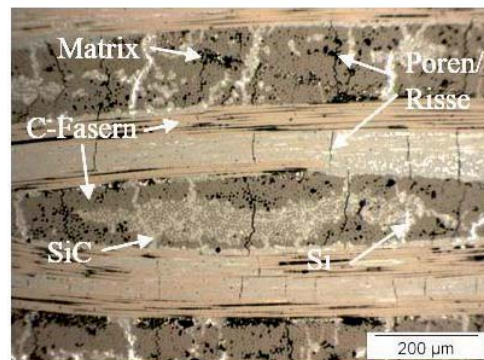
0



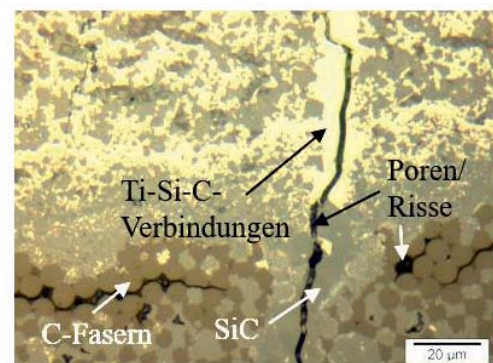
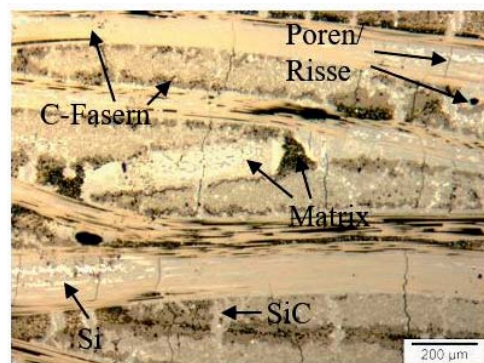
10



25

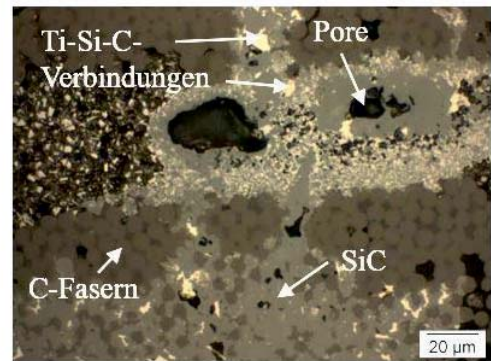
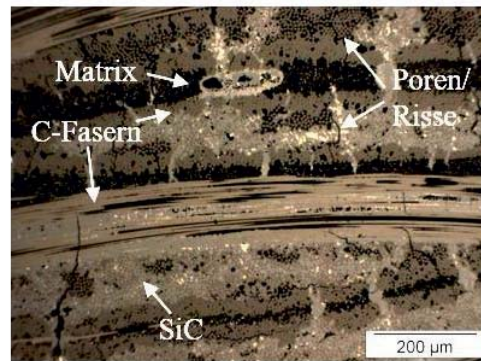


40

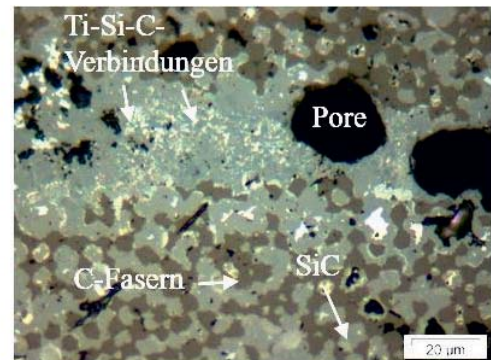
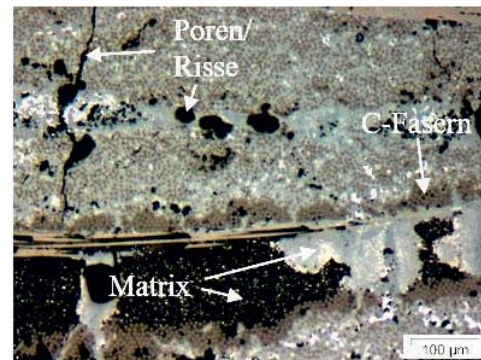


Matrix-
anteil TiC
[Vol.-%]

50



60



75

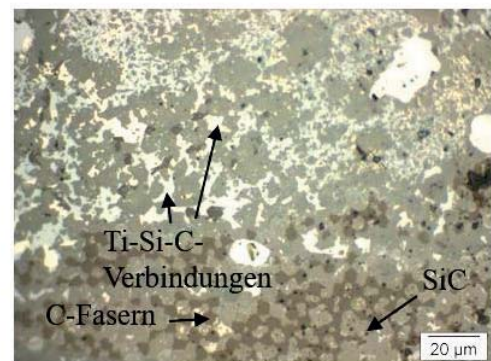
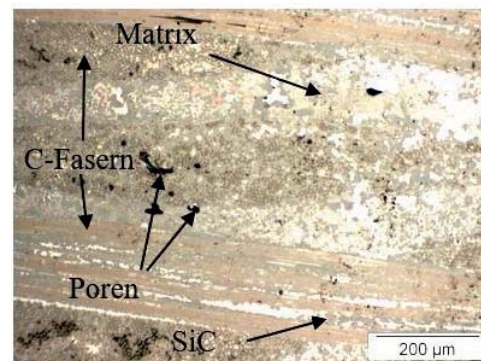


Abbildung 5.38: Mikrostrukturaufnahmen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum.

der Angriff der Kohlenstofffasern durch das Silizium und eine teilweise Umsetzung der Fasern zu Siliziumkarbid. Die Bildung der MAX-Phase Ti_3SiC_2 war bei den beiden Zusammensetzungen mit Titankarbid (10 Vol.-% TiC und 25 Vol.-% TiC) nur an den Rissoberflächen möglich, da die Matrix nicht porös genug war, damit das schmelzflüssige Silizium in diese eindringen und mit dem Titankarbid innerhalb der Segmente reagieren konnte.



Bei der Matrix mit 40 Vol.-% und 50 Vol.-% Titankarbid sieht man einerseits die Füllung des offenen Risssystems mit Silizium und andererseits die Infiltration des Siliziums in die den großen Rissen naheliegenden Matrixbereiche. Außerdem ist zu erkennen, dass nur Fasern, die durch die Phenolharzinfiltration während des Warmpressprozesses geschützt wurden, die Silizierung unbeschadet überstanden. Fasern, die nicht von der Kohlenstoffmatrix umgeben waren, wurden durch das Silizium zu Siliziumkarbid umgesetzt und können somit nicht mehr zu einer Verstärkung des Verbundwerkstoffes beitragen. Das Silizium, das in die einzelnen Matrixsegmente eintrat, konnte mit dem sich dort befindenden Titankarbid reagieren und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 ausbilden. Die Siliziumschmelze konnte die Matrixsegmente nicht vollständig infiltrieren, da die Porosität innerhalb der Segmente vorwiegend geschlossen bzw. die Porenkanäle zugewachsen waren. Somit konnte ein großer Teil des Titankarbids nicht mit dem Silizium reagieren.

Auf Grund des hohen Füllstoffgehalts war die Viskosität der Matrixmischung für eine Faserbündelinfiltration bei einem Titankarbidanteil von 60 Vol.-% bereits zu hoch. Deshalb konnten die Fasern nicht vor einem Siliziumangriff geschützt werden und wurden zu Siliziumkarbid umgesetzt. In den Matrixbereichen dagegen ist zwar die Porosität sehr hoch, trotzdem wurden nur die großen Risse innerhalb der Matrix mit Silizium infiltriert. Die Poren zwischen den einzelnen Titankarbidkörnern wurden nicht gefüllt, so dass ein Großteil des Füllstoffes nicht mit der Siliziumschmelze reagieren konnte.

In der Mikrostruktur der C/C-TiC-Körper mit 75 Vol.-% Titankarbid konnte kein übergeordnetes Risssystem wie bei Verbundwerkstoffen ohne Füllstoffen ausgemacht werden. Dafür zeigte die Matrix eine sehr hohe Porosität, so dass die Titankarbidkörner gut durch die Siliziumschmelze zu erreichen waren. Nach der Silizierung zeigte sich, dass der Phenolharzgehalt zu niedrig war, um die Faserbündel zu infiltrieren, so dass sie ohne Schutz von der Siliziumschmelze angegriffen wurden und nahezu komplett zu Siliziumkarbid umgesetzt wurden. Eine Verstärkungswirkung der Fasern für den Verbundwerkstoff liegt so nicht mehr vor. Allerdings konnte die gesamte Matrix durch die Siliziumschmelze infiltriert werden. In den Matrixbereichen sind in der Mikrostruktur keine Titankarbidkörnern mehr sichtbar. Sie reagierten mit der Siliziumschmelze.

In den Mikrostrukturaufnahmen lässt sich erkennen, dass ein Kompromiss geschlossen werden muss zwischen einem Risssystem, dass porös genug ist, so dass das schmelzflüssige Silizium in Kontakt zu den Titankarbidpartikeln gelangen kann, um die MAX-Phase Ti_3SiC_2

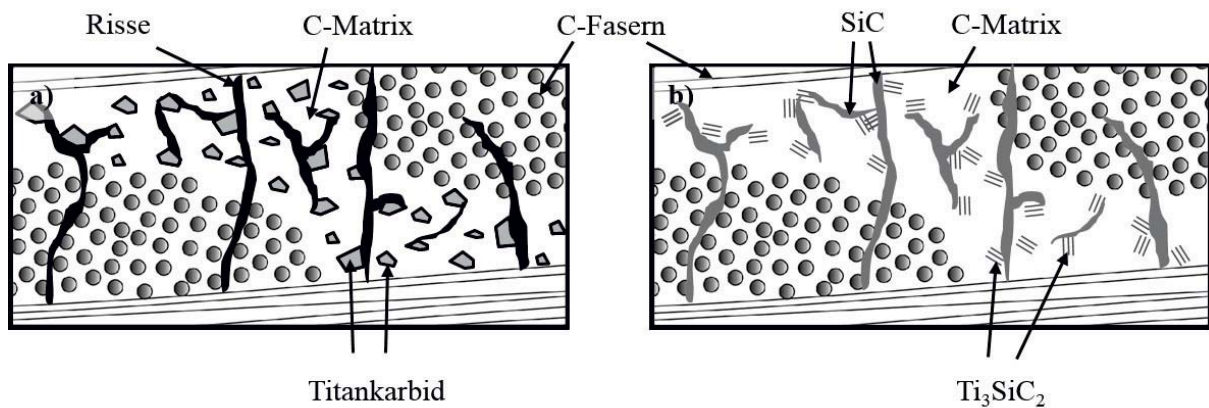


Abbildung 5.39: Skizze eines Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% TiC in der Matrix a) nach der Pyrolyse und b) nach der Silizierung und Auslagerung.

bilden zu können, und einem Rissystem, das die Faserbündel genügend vor einem Angriff des Siliziums schützt, so dass die verstärkende Wirkung bestehen bleibt. Je mehr Titankarbidpartikel in die Matrix eingebracht werden, desto poröser wird diese. Allerdings geschieht dies auf Kosten des Faserschutzes. Einen Kompromiss stellt eine Matrix mit 50 Vol.-% Titankarbid dar. Eine Skizze eines solchen Verbundwerkstoffs ist nach der Pyrolyse und nach der Silizierung in Abbildung 5.39 dargestellt.

In Abbildung 5.40 sind die röntgenographischen Messungen der Proben mit Titankarbidanteilen von 25 Vol.-%, 60 Vol.-% und 75 Vol.-% dargestellt. Als Hauptphase hat sich bei allen drei Proben Siliziumkarbid aus der Siliziumschmelze und dem Kohlenstoff aus der Matrix und den Fasern gebildet. Da in jedem Diffraktogramm Titankarbid nachweisbar ist, reagierte nur ein Teil des Titankarbids zu dem Titandisilid TiSi_2 und der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Als weitere koexistierende Phase ist Restsilizium in allen Proben nachweisbar. Auch Sha [Sha11] zeigte, dass bei der Siliziuminfiltration in poröse TiC/Ti-Körper abhängig von der Infiltrationslänge des Siliziums neben der MAX-Phase Ti_3SiC_2 weitere Nebenphasen wie SiC, TiSi_2 , Ti_5Si_3 , Ti_8C_5 und TiC gebildet wurden.

Bereits bei einem Titankarbidanteil von 25 Vol.-% bildeten sich ca. 10 Gew.-% Ti_3SiC_2 im Verbundwerkstoff. Bei weiterer Erhöhung des Titankarbidanteils steigt der Anteil an Ti_3SiC_2 nicht weiter an, obwohl ausgehend von der Mikrostruktur mehr Titankarbid für eine Reaktion mit der Siliziumschmelze zur Verfügung stand. Ein Grund dafür kann das Zuwachsen der Risse durch SiC sein, so dass nicht alle Risse vollständig infiltriert und das Titankarbid nicht umgesetzt werden konnte.

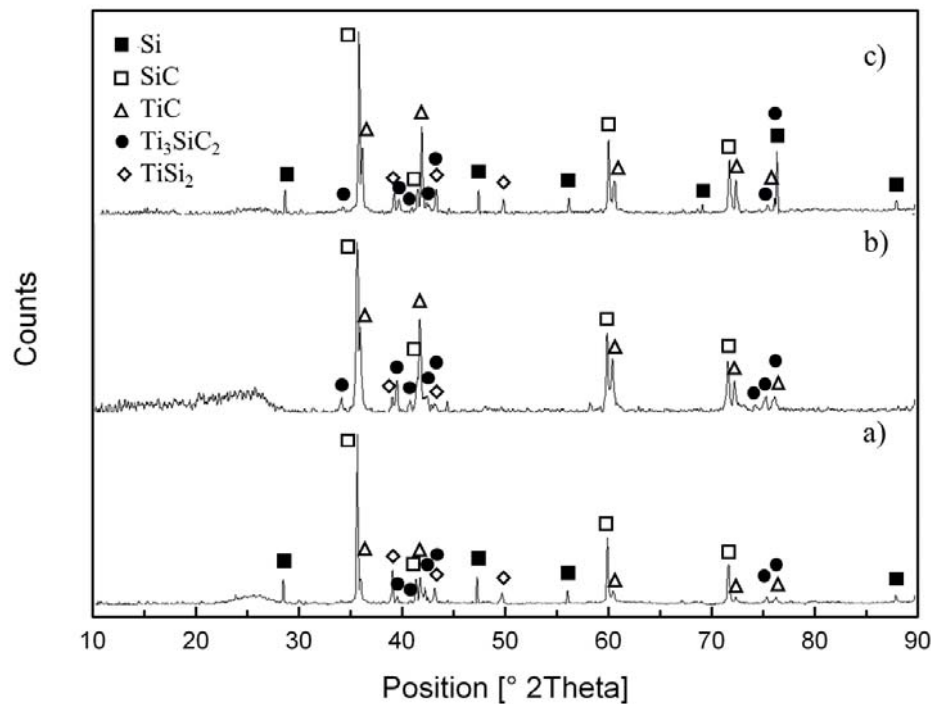


Abbildung 5.40: XRD-Messungen der Proben mit a) 25 Vol.-%, b) 60 Vol.-% und c) 75 Vol.-% Titankarbid nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender Auslagerung für acht Stunden bei 1350 °C im Vakuum.

Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass es möglich ist, die MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der Matrix von faserverstärkten Verbundwerkstoffen zu bilden, indem in die Preformmatrix Titankarbid als Füllstoff gemischt wird und dieses in der Silizierung mit angepasstem Temperaturprogramm mit Silizium zu Ti_3SiC_2 reagiert. Dabei sind allerdings die MAX-Phasengehalte gering, so dass zu untersuchen ist, ob es einen Einfluss auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes ausübt.

5.4.4. Biegefestigkeit

Obwohl nur geringe Mengen (ca. 10 Gew.-%) an der MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der Matrix der Verbundwerkstoffe gebildet wurden und neben Siliziumkarbid und nicht umgesetztem Titankarbid auch Titansilizide entstanden, wurde untersucht, ob die MAX-Phase einen Einfluss auf das mechanische Verhalten der Verbundwerkstoffe aufweist. Yin et. al [Yin10]

konnte mit nur 4 Vol.-% Ti_3SiC_2 im Verbundwerkstoff eine Steigerung der Biegefestigkeit von 165 ± 30 MPa auf 200 ± 15 MPa erzielen.

Der folgende Abschnitt ist in zwei Teile unterteilt: Zunächst wurde die 3-Punkt-Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt in der Matrix bei Raumtemperatur untersucht. Anschließend wurden die Biegefestigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Diese werden im zweiten Abschnitt diskutiert.

Abhängigkeit vom Titankarbid-Gehalt

Um den Einfluss der MAX-Phase Ti_3SiC_2 in Abhängigkeit des Titankarbidgehalts auf die Biegefestigkeit zu untersuchen, wurde die 3-Punkt-Biegung mit 60 mm Auflagerabstand und 1 mm/min Prüfgeschwindigkeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gemittelten Biegespannungen σ_b und Bruchdehnungen ε sind mit den Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Matrixzusammensetzung in Tabelle 5.10 aufgelistet und in Abbildung 5.41 graphisch dargestellt. Die mittlere Biegespannung und Bruchdehnung der C/C-SiC-Probe ohne titankarbidhaltige Matrix beträgt 132 ± 6 MPa und liegt im selben Bereich wie die Proben mit 25 Vol.-% und 50 Vol.-% Titankarbid in der Matrix (132 ± 19 MPa bzw. 129 ± 31 MPa). Bei diesen Matrixzusammensetzungen zeigt sich kein Einfluss der MAX-Phase Ti_3SiC_2 . Betrachtet man die Mikrostrukturen dieser Proben (Abbildung 5.38), so ist bei allen die Überstruktur eines Rissystems ähnlich dem der Proben ohne Titankarbid erkennbar. Zwar nimmt die Porosität der Matrix mit zunehmendem

Tabelle 5.10: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen und Bruchdehnungen (3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3) der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei Raumtemperatur an Luft. 60 mm Auflagerabstand, 1 mm/min Prüfgeschwindigkeit, mind. drei gültige Messungen pro Probencharge.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	Biegespannung σ_b [MPa]	Bruchdehnung ε [%]
0	132 ± 6	$0,34 \pm 0,03$
25	132 ± 19	$0,35 \pm 0,03$
50	129 ± 31	$0,34 \pm 0,06$
75	63 ± 12	$0,07 \pm 0,00$

Titankarbidgehalt zu und die Faserbündel werden nicht mehr vollständig vor einem Siliziumangriff geschützt. Das schmelzflüssige Silizium infiltrierte aber nur die großen Risse und konnte die dünnen Porenkanäle innerhalb der Matrix nicht füllen, so dass in einem Teil der Matrix auch nach der Silizierung die Porosität bestehen blieb. Der Anteil an der MAX-Phase ist sehr gering und wirkt sich nicht auf das mechanische Verhalten der Verbundwerkstoffe aus. Wird der Titankarbidanteil so hoch gewählt, dass eine poröse Matrix vorliegt, aber kein übergeordnetes Rissmuster mehr erkennbar ist, so wird bei einer Siliziuminfiltration der gesamte Verbundwerkstoff infiltriert. Es liegt kein Faserschutz durch die Matrix vor, so dass die Kohlenstofffasern zu Siliziumkarbid umgesetzt werden (Abbildung 5.38) und keine Verstärkungswirkung von ihnen ausgehen kann. Aus diesem Grund nehmen die Biegespannung und die Bruchdehnung beim Verbundwerkstoff mit 75 Vol.-% Titankarbid in starkem Maße ab.

Dies wird auch in Abbildung 5.42 deutlich. Alle Verbundwerkstoffe weisen ein sprödes Bruchverhalten auf. Allerdings führt diese Sprödigkeit nicht zu einem katastrophalen

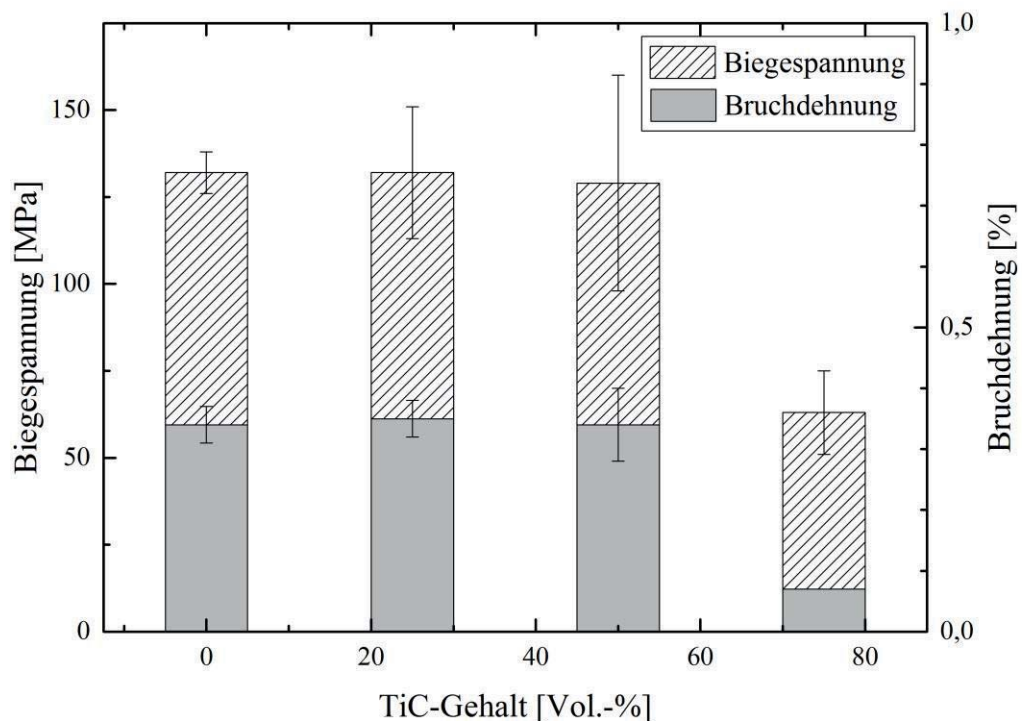


Abbildung 5.41: Biegespannungen und Bruchdehnungen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Matrixmischungen nach 3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3 (Auflagerabstand: 60 mm, Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min).

Versagen mit Bruch. Die Biegestäbchen weisen eine geringe Restfestigkeit auf. Sowohl die aufgenommene Energie als auch die Bruchdehnung sind miteinander vergleichbar. Es zeigt sich, dass der geringe Anteil der MAX-Phase nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in den Verbundwerkstoffen führt.

In Abbildung 5.43 ist die Bruchfläche des Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix nach der Silizierung bei 1600 °C und achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum dargestellt. Wie das Konzept für nichtoxidische keramische Verbundwerkstoffe zur Steigerung der Schadenstoleranz vorgibt, weist der Verbundwerkstoff einen Faser-Pullout auf (Abbildung 5.43 a)). Dies ist möglich, da die Fasern nicht durch das Silizium angegriffen wurden, sondern intakt in der Matrix vorlagen. In der Matrix reagierten das Titankarbid und der Kohlenstoff mit dem infiltrierten Silizium zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 , das als geschichtete Partikel in der Verbundwerkstoffmatrix vorliegt (Abbildung 5.43 b)).

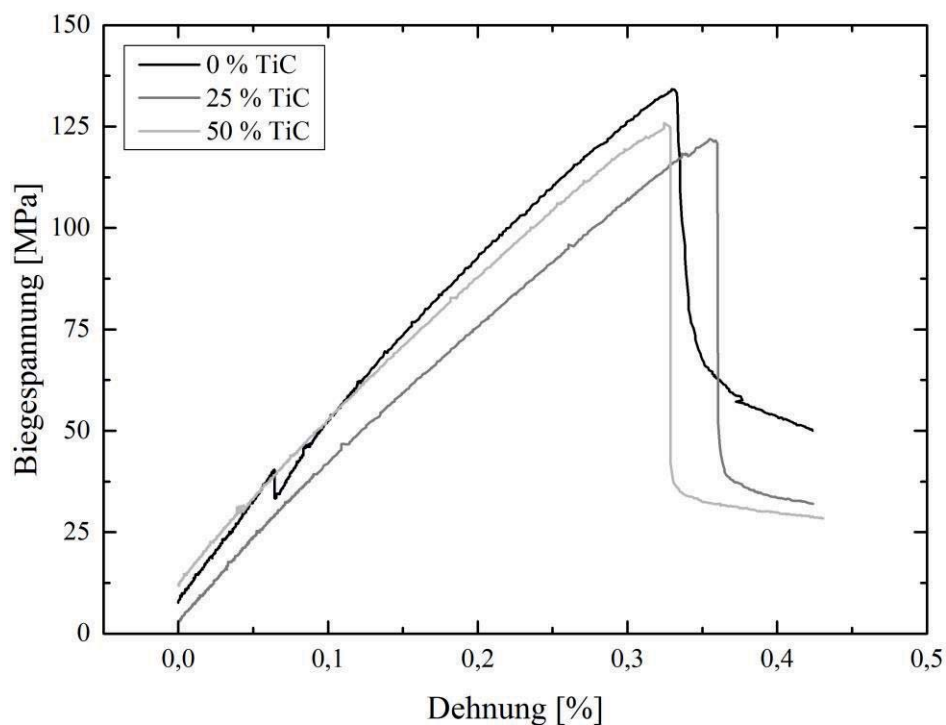


Abbildung 5.42: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für je eine Messung der Verbundwerkstoffe mit 0 Vol.-%, 25 Vol.-% und 50 Vol.-% Titankarbid (3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3; Auflagerabstand: 60 mm, Prüfungsgeschwindigkeit: 1 mm/min).

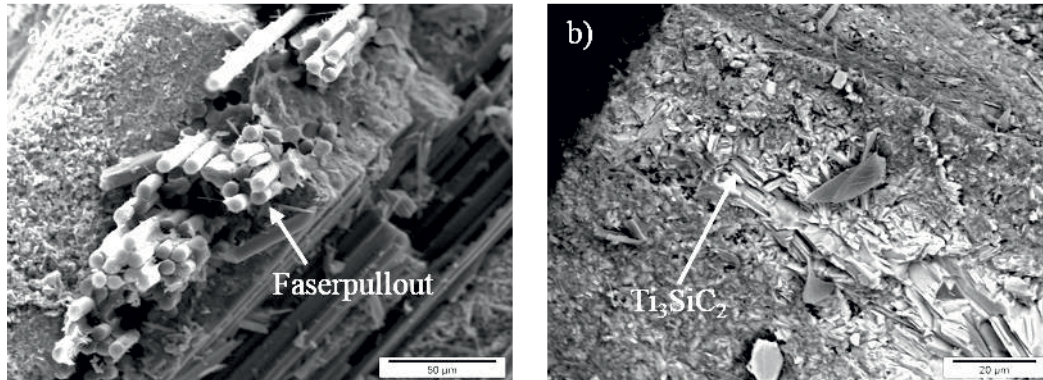


Abbildung 5.43: Bruchfläche des Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum; a) Faserpullout und b) MAX-Phase Ti_3SiC_2 in der Matrix. Prüfung erfolgte unter RT.

Abhängigkeit von der Prüftemperatur

Um die Biegefestigkeiten bei höheren Temperaturen ermitteln zu können, wurden Hochtemperaturuntersuchungen unter Argon durchgeführt. Die gemittelten Biegespannungen σ_b sind in Tabelle 5.11 aufgelistet und in Abbildung 5.44 dargestellt.

Die C/C-SiC-Probe ohne Titankarbid zeigt bei 800 °C eine deutliche Zunahme der Biegespannung, die bei 1200 °C nochmals stieg. Diese ist auf das Schließen der Risse, die durch das Abkühlen nach der Silizierung auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen entstanden, zurückzuführen.

Diese Steigerung zeigt sich ebenfalls in den Verbundwerkstoffen mit 60 und 75 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix. Sie ist ebenfalls auf das Schließen von Rissen beim Aufheizen auf Prüftemperatur zurückzuführen. Allerdings ist auch hier ersichtlich, dass die beiden Proben mit dem höchsten Titankarbidgehalt die niedrigsten Biegespannungen aufweisen. Dies ist auf die in der Silizierung umgesetzten Faserbündel zurückzuführen, die nicht mehr zur Verstärkung des Verbundwerkstoffes beitragen können. Nur beim Verbundwerkstoff mit einem Titankarbidanteil in der Matrix von 25 Vol.-% folgt auf eine Prüftemperaturerhöhung keine Steigerung der Biegespannung. Wie in Abbildung 5.38 ersichtlich, ist die Matrix mit kleinen Poren behaftet, aber die Porosität ist nicht hoch genug für eine vollständige Siliziuminfiltration. Deshalb besteht in der silizierten Verbundwerkstoffprobe eine hohe geschlossene Porosität, die auch während der Probenausdehnung bei höherer Temperatur nicht geschlossen werden kann und somit als

Tabelle 5.11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen (3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3) der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei unterschiedlichen Temperaturen unter Argon. 60 mm Auflagerabstand, 0,2 mm/min Prüfgeschwindigkeit, mind. drei gültige Messungen pro Probencharge.

Matrixanteil TiC nach der Pyrolyse [Vol.-%]	Biegespannung σ_b bei		
	RT [MPa]	800 °C [MPa]	1200 °C [MPa]
0	132 ± 6	160 ± 3	177 ± 19
25	132 ± 19	133 ± 9	135 ± 13
60	59 ± 13	105 ± 19	124 ± 12
75	63 ± 12	96 ± 13	

Schwachstelle vorhanden bleibt. Aus diesem Grund bleibt die Biegespannung bei erhöhter Temperatur auf dem gleichen Niveau wie bei Raumtemperatur bestehen.

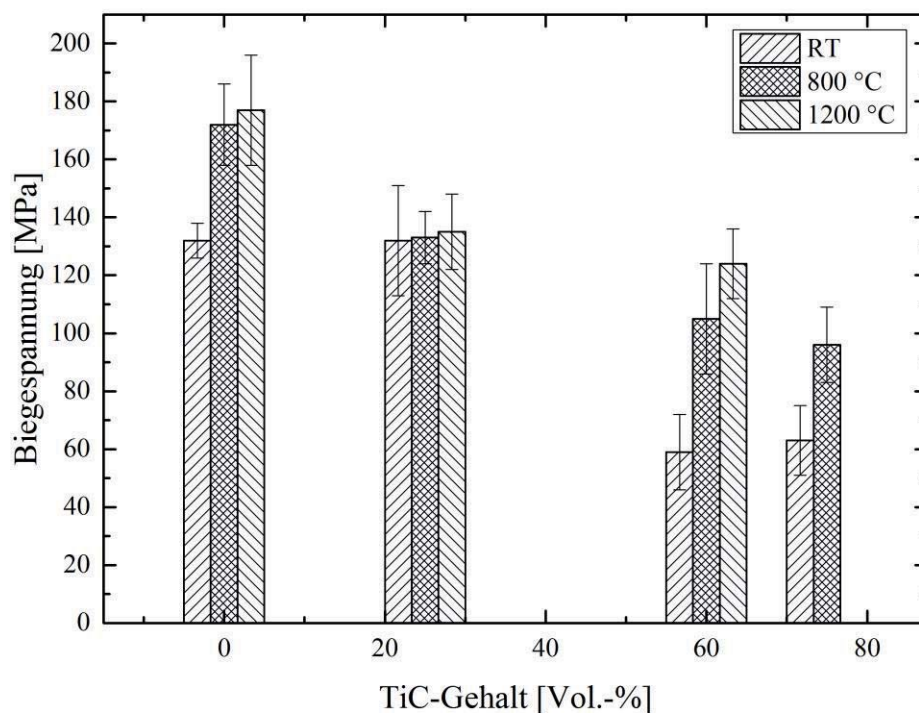


Abbildung 5.44: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlicher Matrix bei verschiedenen Prüftemperaturen nach 3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3 (Auflagerabstand: 60 mm, Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit bestand in der Herstellung eines C-faserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffes mit MAX-Phasen enthaltender Matrix. Als MAX-Phase wurde das Titansiliziumkarbid Ti_3SiC_2 ausgewählt, da sie die bestuntersuchte MAX-Phase darstellt. Die MAX-Phasenkörner sollten in der gesamten unverstärkten Matrix gleichmäßig verteilt vorliegen. Damit ein Riss möglichst oft in die Gleitebenen der MAX-Phasenkörner umgelenkt und somit die Bruchzähigkeit des Verbundwerkstoffes erhöht werden kann, sollten die MAX-Phasenkörner ohne Vorzugsorientierung vorliegen. Um Faserschädigungen zu vermeiden, wurde die drucklose reaktive Schmelzinfiltration von Silizium (LSI-Verfahren) als Prozessroute gewählt. Die Bildung der MAX-Phase lief innerhalb der Matrix über eine in situ-Reaktion nach der Siliziumschmelzinfiltration ab. Dazu war es erforderlich, die zu infiltrierende Preform zu modifizieren und einen Herstellungsprozess mit geeignetem Temperatur-Zeit-Programm zu entwickeln.

In Reaktivitätsuntersuchungen wurden die Bildungsbedingungen der MAX-Phase untersucht. Es wurden uniaxial gepresste Formkörper aus den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff in dem für die MAX-Phase Ti_3SiC_2 stöchiometrischen Verhältnis hergestellt. Bereits bei 1000 °C bildete sich unter Argon aus Titan und Kohlenstoff Titankarbid, das bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1300 °C im Vakuum nach vier Stunden Reaktionsdauer zur MAX-Phasen-Vorstufe Ti_5Si_3 und anschließend zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagierte. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1350 °C war die Reaktion zu Ti_3SiC_2 nach vier Stunden abgeschlossen, es konnte kein Ti_5Si_3 mehr detektiert werden. Ab 1400 °C begann die Zersetzung der metastabilen MAX-Phase zu Titankarbid und Siliziumkarbid.

Allerdings lag nach der vierstündigen Auslagerung bei 1350 °C noch ein großer Anteil an Titankarbid TiC_x ($x < 1$) vor. Eine Verdoppelung der Auslagerungsdauer auf acht Stunden bewirkte eine Erhöhung des Ti_3SiC_2 -Anteils bei gleichzeitiger Verringerung des TiC_x -Anteils. Durch die Verlängerung der Auslagerungsdauer wird die Diffusion von Siliziumatomen durch die dicker werdende Ti_3SiC_2 -Schicht zu den TiC_x -Bereichen ermöglicht, was zu einer weiteren Bildung der MAX-Phase führt.

Da der Kohlenstoff in der Verbundwerkstoffmatrix aus pyrolysiertem Phenolharz resultiert, wurde untersucht, ob dieser reaktiv genug ist, um zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 zu reagieren oder ob eine zusätzliche Kohlenstoffquelle wie Graphit oder Petrolkoks eingemischt werden muss.



XRD und lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich die MAX-Phase Ti_3SiC_2 mit allen drei Kohlenstoffquellen bildet. Zwischen Graphit und Petrolkoks als Kohlenstoffquellen zeigten sich hinsichtlich der Reaktivität keine Unterschiede, während die Reaktivität auf Grund der größeren Korngröße des pyrolysierten Phenolharzes im Vergleich zu Graphit und Petrolkoks geringer war und neben der MAX-Phase Ti_3SiC_2 auch die MAX-Phasenvorstufe Ti_5Si_3 noch detektiert werden konnte. Dennoch war der Anteil an der MAX-Phase bei der Verwendung von pyrolysiertem Phenolharz am höchsten, so dass keine zusätzliche Kohlenstoffquelle in die Verbundwerkstoffmatrix eingemischt wurde.

Nach den Reaktivitätsuntersuchungen wurden als Bildungsbedingungen für die MAX-Phase Ti_3SiC_2 eine achtstündige Haltezeit bei 1350 °C festgesetzt. Als Kohlenstoffquelle wurde das pyrolysierte Phenolharz verwendet.

Da die Bildungstemperatur der MAX-Phase Ti_3SiC_2 (1350 °C) unter der Schmelztemperatur von Silizium (1412 °C) liegt, war es für die Herstellung von Verbundwerkstoffen erforderlich, die Preformen und das Temperatur-Zeit-Regime des LSI-Prozesses anzupassen. Zum Einsatz kamen Preformen bestehend aus einer kohlenstofffaserverstärkten Matrix aus Kohlenstoff und Titankarbid. Sie wurden bei 1600 °C unter Vakuum mit Silizium infiltriert und acht Stunden bei 1350 °C für die Bildung der MAX-Phase ausgelagert. Infiltrationsversuche von Silizium in Titankarbid-Kohlenstoff-Presskörper zeigten, dass die Bildung von Ti_3SiC_2 unter diesem Temperaturprogramm durchführbar ist.

Die Einmischung von Titankarbidpartikel in die Phenolharzmatrix des Verbundwerkstoffes beeinflusst die Rissbildung während der Pyrolyse. Deshalb wurden Modelle zur Rissbildung in Verbundwerkstoffen mit gefüllter Matrix während der Pyrolyse erstellt. Dabei ist das Rissmuster abhängig von der Beladung der Matrix. Es zeigten sich zwei unterschiedliche Rissmuster. Bei niedrigem Füllstoffgehalt (10 Vol.-% bezogen auf die pyrolysierte Matrix) wird die Matrix wie bei Verbundwerkstoffen ohne Füllstoff in einzelne Segmente geteilt. Die Risse breiten sich in z-Richtung aus auf Grund der Schwindungsbehinderung in x-/y-Richtung durch die Fasern. Bei sehr hohem Füllstoffgehalt (75 Vol.-%) bilden sich Risse in der Matrix aus, die die einzelnen Titankarbidpartikel verbinden. Eine Segmentierung der Matrix tritt wegen des Spannungsabbaus durch viele kleine Risse nicht auf. Wird eine mittlere Beladung der Matrix gewählt (50 Vol.-%), so befinden sich neben Segmentierungsrissen in z-Richtung auch viele Risse zwischen den Titankarbidpartikeln.



Für die Ti_3SiC_2 -Bildung in der Verbundwerkstoffmatrix wurden CFK-Körper mit gefüllter Matrix hergestellt. Dazu wurde Phenolharzpulver mit Titankarbidpulver vermischt und dieses abwechselnd mit 2D C-Fasergeweben in ein Gesenk laminiert. Es wurden unterschiedliche Titankarbid-Phenolharz-Verhältnisse realisiert. In der sich anschließenden Pyrolyse erfolgte die Carbonisierung des Phenolharzes und somit die Entstehung der Rissmuster in Folge der Matrixschwindung. Die Modelle zur Rissentstehung stimmten gut mit den tatsächlichen Rissmustern überein. Allerdings nahm mit abnehmendem Phenolharzgehalt die Faserbündelinfiltration ab, so dass die Fasern nicht mehr vor dem Angriff der Siliziumschmelze geschützt wurden. Nach der Silizierung bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ und der achtstündigen Auslagerung bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum zeigte sich, dass bei einer niedrigen Beladung der Matrix mit Titankarbid der Großteil des Füllstoffes nicht von der Siliziumschmelze erreicht wurde, so dass dort keine Umsetzung zu Ti_3SiC_2 stattfinden konnte. Bei mittleren Titankarbidgehalten konnte die Siliziumschmelze die großen Risse, die durch die Segmentierung entstanden, füllen und von diesen aus in die Matrixporosität eindringen, um mit dem Titankarbid zu reagieren. War der Titankarbidgehalt zu hoch, wurde zwar die gesamte Matrix auf Grund ihrer hohen Porosität durch die Siliziumschmelze infiltriert. Allerdings wurden auch die Kohlenstofffasern zu Siliziumkarbid umgesetzt, da diese nicht durch ummantelnden Kohlenstoff geschützt waren. Somit musste ein Kompromiss gefunden werden zwischen einem Titankarbidgehalt, der in einer möglichst hohen Umsetzung des Titankarbids mit Silizium resultiert, und einem Gehalt, bei dem der Faserschutz gewährleistet wird. Dieser wurde bei der Matrix mit 50 Vol.-% Titankarbid am besten umgesetzt. Als Hauptphase entstand Siliziumkarbid (50 Gew.-%), während als koexistierende Phasen nicht-reagiertes Titankarbid (35 Gew.-%), Titansilizid TiSi_2 (6 Gew.-%) und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 (9 Gew.-%) vorlagen. 3-Punkt-Biegeversuche bei Raumtemperatur und hohen Anwendungstemperaturen ($800\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$) wiesen keine Unterschiede zwischen C/C-SiC und Ti_3SiC_2 enthaltenden Verbundwerkstoffen auf.

Das Ziel dieser Arbeit, einen Verbundwerkstoff mit MAX-Phasen haltiger Matrix herzustellen, konnte erfolgreich umgesetzt werden.

In zukünftigen Arbeiten muss an der Erhöhung des MAX-Phasengehalts in der Verbundwerkstoffmatrix gearbeitet werden, um die Eigenschaften der MAX-Phase auf die des Verbundwerkstoffes übertragen zu können. Dies kann erreicht werden, indem für den



Verbundwerkstoff mit Phenolharz vorimprägnierte C-Fasergewebe (Prepregs) verwendet werden. So sind die Fasern auch bei hohen Titankarbidgehalten vor einem Siliziumangriff geschützt.

Ein weiteres Problem bestand darin, dass ein Teil der Titankarbidpartikel nicht für die Siliziumschmelze zugänglich war. Dem kann durch eine Oberflächenmodifizierung der Titankarbidpartikel entgegengewirkt werden. Durch eine schwächere Anbindung an die Kohlenstoffmatrix löst sich diese in der Pyrolyse von den Titankarbidpartikeln ab. Es entstehen Risse an den Grenzflächen zwischen Titankarbid und Kohlenstoff, die bei einer Infiltration mit schmelzflüssigem Silizium gefüllt werden können.

Ein anderer Lösungsansatz zur weiteren Duktilisierung des Verbundwerkstoffes besteht darin, ein Faserbündel-Pull-out zu bewirken, indem sich das Ti_3SiC_2 an der Grenzfläche zwischen Faserbündel und Matrix bildet. Dadurch wird ein Riss um das Faserbündel herumgelenkt, was zum Herausziehen des gesamten Bündels, nicht wie bisher von einzelnen Fasern, zur Folge hat. Dies kann erreicht werden, indem das Titankarbidpulver nicht in die unverstärkte Matrix eingebracht wird, sondern in die Matrix-Faser-Grenzfläche.

7. Summary and Outlook

The main objective of this work consisted in the fabrication of a carbon fiber reinforced ceramic matrix composite with MAX phase containing matrix. As MAX phase the titanium silicon carbide Ti_3SiC_2 was chosen, because of being the best investigated MAX phase. The MAX phase grains should evenly be distributed in the unreinforced matrix areas. Also, they have to be existent without preferred orientation, so the cracks can be deflected in the slip plains of the MAX phase as often as possible and therefore the fracture toughness of the composite can be improved. To avoid the damage of the fibers, the reactive melt infiltration of silicon (LSI) was chosen as processing route. The MAX phase was formed in the composite matrix in an in-situ reaction after the infiltration of the liquid silicon. Therefore, it was necessary to modify the composite preform and to develop a manufacturing process with an tailored temperature-time-program.

In reactivity investigations the conditions of the formation of the MAX phase were analyzed. Uniaxial pressed moulds are made from the elements titanium, silicon and carbon in the for the MAX phase Ti_3SiC_2 stoichiometric ratio. At 1000 °C titanium carbide was formed from titanium and carbon under argon atmosphere. With temperature increase to 1300 °C the intermediate phase Ti_5Si_3 was formed after four hours under vacuum conditions, that reacted with titanium carbide to the MAX phase Ti_3SiC_2 . After four hours annealing at 1350 °C the reaction to Ti_3SiC_2 was finished and there couldn't be detected any Ti_5Si_3 . At 1400 °C the decomposition of the metastable MAX phase Ti_3SiC_2 started and titanium carbide and silicon carbide were formed.

Though, after four hours annealing at 1350 °C there was detected a great amount of titanium carbide TiC_x ($x < 1$). A duplication of the annealing time to eight hours at 1350 °C results in an increase of the amount of Ti_3SiC_2 and in a simultaneous decrease of the amount of TiC_x . Because of the elongation of the annealing time to eight hours, the diffusion of the silicon atoms through the Ti_3SiC_2 layer to the TiC_x areas was possible. This leads to a further formation of the MAX phase Ti_3SiC_2 .

As the carbon in the matrix of the composites results from pyrolysed phenolic resin, it was of interest, if the reactivity of the pyrolysed phenolic resin is high enough to react to the MAX phase Ti_3SiC_2 . Otherwise an additional carbon source as graphite or petrol coke has to be mixed to the matrix. XRD measurements and micrographs showed, that the MAX phase

Ti_3SiC_2 was formed with every of the three carbon sources. There were no differences between graphite and petrol coke as carbon source concerning the reactivity. Whereas the reactivity of the pyrolysed phenolic resin was less because of bigger grains and besides the MAX phase Ti_3SiC_2 the intermediate phase Ti_5Si_3 could also be detected. Though, the amount of the MAX phase Ti_3SiC_2 was the highest with pyrolysed phenolic resin as carbon source. So, no additional carbon source has to be mixed into the matrix of the composites.

As result of the reactivity investigations the best formation conditions for the MAX phase Ti_3SiC_2 were an eight-hour annealing at 1350 °C. As carbon source the pyrolysed phenolic resin was used.

The formation temperature of the MAX phase Ti_3SiC_2 (1350 °C) is lower than the melting temperature of silicon (1412 °C). Therefore, for the formation of the composites it is necessary to modify the preforms and the time-temperature-program of the LSI process. Preforms consisting of a carbon reinforced matrix based on carbon and titanium carbide were manufactured. They were infiltrated with molten silicon at 1600 °C under vacuum conditions followed by an eight-hour annealing step at 1350 °C for the reaction of the MAX phase Ti_3SiC_2 . Infiltration of silicon into titanium carbide-carbon green compacts showed the feasibility of the formation of Ti_3SiC_2 under these conditions.

The addition of titanium carbide particles into the phenolic resin matrix of the composite influences the crack formation during the pyrolysis. For this reason, models of the crack formation in composites with filled matrix are developed. The crack system depends on the amount of filler in the matrix. There are formed two different crack patterns. If the amount of filler is low (10 vol. % based on the pyrolysed matrix), the matrix will be divided into segments like in composites without filler. The cracks run into z-direction due to the hindrance of the shrinkage in x-/y-direction because of the fibers. If the amount of filler is high (75 vol. %), small cracks will connect the single titanium carbide particles. A segmentation of the matrix doesn't occur because of the stress relaxation due to many small cracks. If the amount of the filler is between these both (50 vol. %), both crack patterns, the segmentation cracks and many small cracks between the titanium carbide particles, will exist. The manufacturing of composites with a MAX phase containing matrix included three steps. The first step was the fabrication of carbon fiber reinforced plastics with titanium carbide containing matrix. For that purpose phenolic resin was mixed with titanium carbide powder.



This mixture was laminated layer by layer with 2D carbon fiber fabrics. Different amounts of titanium carbide between 10 and 75 Vol.-% were realized. After warmpressing the carbon fiber laminate was pyrolysed. During the pyrolysis the carbonization of the phenolic resin occurred. Therefore, the crack patterns were generated due to the shrinkage of the phenolic resin. The models of the crack formation were in good agreement with the developed crack patterns in the composites. However, with decreasing amount of the phenolic resin the infiltration of the fiber bundles decreased, so the fibers weren't protected against a conversion to silicon carbide by the silicon melt. After the silicon infiltration at 1600 °C an eight-hour annealing followed at 1350 °C under vacuum conditions for the formation of the MAX phase Ti_3SiC_2 . If the amount of titanium carbide was low (10 and 25 vol.%), the silicon melt could only infiltrate the segmentation cracks and not reach the titanium carbide particles. Therefore, there couldn't take place a reaction to Ti_3SiC_2 . If the amount of titanium carbide was between 40 and 60 vol. %, the silicon melt infiltrated the segmentation cracks and the small cracks between the titanium carbide particles and reacted to Ti_3SiC_2 . If the content of titanium carbide was high (75 vol. %), the cracks between the titanium carbide particles in the matrix could be infiltrated. However, the carbon fibers also reacted with the liquid silicon, because they weren't protected by a carbon matrix.

Thus, there have to be an compromise between a high titanium carbide content, that results in a high Ti_3SiC_2 amount, and a filler content, that guaranteed a protection of the carbon fibers. This compromise was best realized with 50 vol. % titanium carbide. As main phase silicon carbide was formed (50 wt. %). As coexisting phases non-reacted titanium carbide (35 wt.%), the MAX phase Ti_3SiC_2 (9 wt. %) and titanium silicide TiSi_2 (6 wt.%) were existent. 3-point bending tests at room temperature and elevated temperatures (800 °C and 1200 °C) show no differences between C/C-SiC without titanium carbide and Ti_3SiC_2 containing composites.

The main objective of this work, to fabricate a composite with MAX phase containing matrix, could successfully be realized.

The aim of following research topics is the increasing of the MAX phase amount in the matrix of the composites, to transfer the properties of the MAX phase to the composite. This can be achieved by using preimpregnated carbon fiber fabrics (prepregs) for the reinforcement of the composite. Thus, the fibers are protected by a carbon matrix against the conversion by liquid silicon also at high amounts of titanium carbide in the matrix.

A further challenge exists in a formation of an open crack system, that connect the titanium carbide particles. By the modification of the surface of the titanium carbide particles, a weak bonding between the filler and the phenolic resin matrix can be realized. Therefore, during the pyrolysis the phenolic resin shrinks and a crack is formed in the titanium carbide-carbon interface. The molten silicon can infiltrate these cracks and reacts with titanium carbide to the MAX phase Ti_3SiC_2 .

Another approach to a further ductilization of the composite consists in a fiber bundle pullout. Therefore, the MAX phase is formed in the interface between the fiber bundle and the unreinforced matrix. A crack can be deflected in the slip planes of the MAX phases around the fiber bundle. This results in a pullout of the fiber bundle, not just in a pullout of single fibers. This aim can be reached by the formation of the MAX phase in the interface instead of the whole unreinforced matrix.

8. Anhang

8.1. Literaturverzeichnis

- [Ban04] D. Bandyopadhyay, “The Ti-Si-C System (Titanium-Silicon-Carbon)”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25 (5), 2004, 415-420
- [Bar96] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, “Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (7), 1996, 1953-1956
- [Bar97] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, L.U.J.T. Ogbuji, “Oxidation of Ti_3SiC_2 in Air”, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (7), 1997, 2508-2516
- [Bar99] M.W. Barsoum, L. Farber, T. El-Raghy, “Dislocations, Kink Bands, and Room-Temperature Plasticity of Ti_3SiC_2 ”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A, 1999, 1727-1738
- [Bar00] M.W. Barsoum, “The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates”, *Progress in Solid State Chemistry*, 28, 2000, 201-281
- [Bar03] M.W. Barsoum, L.H. Ho-Duc, M. Radovic, T. El-Raghy, “Long Time Oxidation Study of Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$, and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ Composites in Air”, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (4), 2003, B166-B175
- [Bar10] M.W. Barsoum, “The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ Phases and their Properties”, In: *Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties.*, R. Riedel, I-W. Chen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010
- [Bas05] B. Basu, “Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics”, *International Materials Reviews*, 50 (4), 2005, 239-256
- [Bas11] B. Basu, K. Balani, “Advanced Structural Ceramics”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011
- [Cow67] F.C. Cowland, J.C. Lewis, “Vitreous Carbon – A New Form of Carbon”, *Journal of Materials Science*, 2, 1967, 507-5012
- [DiC95] J. A. DiCarlo, S. Dutta, “Continuous Ceramic Fibers for Ceramic Composites“, In: R. L. Lehman, S. K. El-Rahaiby, J. B. Wachtman Jr (Hrsg.), *Handbook on continuous fiber reinforced ceramic matrix composites*, Purdue University Publications, West Lafayette, 1995, S. 137f



- [DeM03] E.S. de Medeiros, J.A.M. Agnelli, K. Joseph, L.H. de Carvalho, L.H.C. Mattoso, "Curing Behavior of a Novolac-Type Phenolic Resin Analyzed by Differential Scanning Calorimetry", Journal of Applied Polymer Science, 90, 2003, 1678-1682
- [Dre13] <http://max.materials.drexel.edu/research-areas/max-phases/>, aufgerufen am 07.01.14
- [Dur97] A. Durán, M. Aparicio, K. Rebstock, W.D. Vogel, "Reinfiltration Processes for Polymer Derived Fiber Reinforced Ceramics", Key Engineering Materials, 127-131, 1997, 287-294
- [ECC06] Technisches Datenblatt „Style 460-5“, ECC Engineered Cramer Composites, Heek, 2006
- [Ehr97] G.W. Ehrenstein, E. Bittmann, „Duroplaste: Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften“, Carl Hanser Verlag, München, 1997
- [Ehr03] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag, München, 2. Auflage, 2003
- [Ehr06] G.W. Ehrenstein, „Faser-Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften“, Carl Hanser Verlag, München, 2006
- [Elk06] Produktdatenblatt Siliziumgranulat Silgrain® HQ, Elkem ASA, Oslo, Norwegen, 2006
- [ElR97] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, "Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti_3SiC_2 ", Journal of the American Ceramic Society, 80 (2), 1997, 513-516
- [ElR99] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, "Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : I, Reaction Path and Microstructure Evolution", Journal of the American Ceramic Society, 82 [10], 1999, 2849-2854
- [Esf06] M. Esfahanian, "Development of High Temperature Carbon-Silicide-Carbide Composites via Reactive Melt Infiltration", Dissertation, Uni Karlsruhe, 2006
- [Fal91] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), Römpp-Chemie-Lexikon (Band 4), Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 9. Auflage, 1991
- [Fal92] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), Römpp-Chemie-Lexikon (Band 5), Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 9. Auflage, 1992



- [Fal92-2] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), Römpp-Chemie-Lexikon (Band 6), Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 9. Auflage, 1992
- [Fle11] N. Fleischmann, „C/C-SiC Verbundkeramiken hergestellt nach dem LSI-Verfahren“, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2011
- [Gao99] N.F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang, “Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP”, Journal of Materials Science, 34, 1999, 4358-4392
- [Gau06] V. Gauthier, B. Cochepin, S. Dubois, D. Vrel, “Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti_3SiC_2 : Study of the Reaction Mechanisms by Time-Resolved X-Ray Diffraction and Infrared Thermography”, Journal of the American Ceramic Society, 89 (9), 2006, 2899-2907
- [Gil00] C.J. Gilbert, D.R. Bloyer, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, “Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 ”, Scripta Materialia, 42, 2000, 761-767
- [Gri08] T. Gries, J. Stüve, T. Grundmann, “Textile Reinforcement Structures”, in: Ceramic Matrix Composites, W. Krenkel (Hrsg.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 21-47
- [Has06] H. Hashimoto, Z.M. Sun, Y. Inoue, S. Tada, “Synthesis of Ti_3SiC_2 from powder blend of Ti, Si and TiC”, Journal of Alloys and Compounds, 426, 2006, 263-267
- [HCS05] Datenblatt SILICON METAL POWDER GRADE AX05, GRADE AX10, GRADE AX20, H.C. Starck, Goslar, Deutschland, 2005
- [HCS11] Sicherheitsdatenblatt TITANCARBID HV 120, H.C. Starck, Goslar, Deutschland, 2011
- [HCS13] Produktbroschüre „Advanced Ceramic Powders“, H.C. Starck, Goslar, Deutschland, 2013
- [Hei03] B. Heidenreich, “Herstellung von Faserkeramiken nach dem Flüssigsilicierverfahren (LSI-Technik)”, in: Keramische Verbundwerkstoffe, W.Krenkel (Hrsg.) Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [Hei08] B. Heidenreich, „Melt Infiltration Process“, in: Ceramic Matrix Composites, W. Krenkel (Hrsg.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008



- [Hol68] E. Holz, „Technische Phenolharze“, in: Kunststoff-Handbuch Band X Duroplaste: Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung, R. Vieweg, E. Becker (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, 1968
- [Hwa11] S.S. Hwang, J.H. Han, D. Lee, S.-W. Park, “Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si”, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, 1336-1339
- [Ist12] P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, V.E. Grass, “Effect of Heating Schedule on Fabrication of Ti_3SiC_2 -based Composites from Ti-SiC Powder Mixture”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 9 (5), 2012, 991-997
- [Jei67] W. Jeitschko, H. Nowotny, „Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 – ein neuer Komplexcarbid-Typ“, Monatshefte für Chemie, 98 (2), 1967, 329-337
- [Kat00] L.R. Katipelli, A. Agarwal, N.B. Dahotre, “Laser surface engineered TiC coating on 6061 Al alloy: microstructure and wear”, Applied Surface Science, 153, 2000, 65-78
- [Ker09] I. Kero, M.-L. Antti, M. Odén, „Synthesis of Ti_3SiC_2 by Reaction of TiC and Si Powders“, In: Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary, and Composite Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 29 (2), J. Salem, G. Hilmas, W. Fahrenholtz (Hrsg.), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, 2009
- [Kim11] S.-Y. Kim, S.-K. Woo, I.-S. Han, D.-W. Seo, B.-K. Jang, Y. Sakka, “The carbon black effect on crack formation during pyrolysis step in liquid silicon infiltration process for Cf/C-SiC composites”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118 [11], 2010, 1075-1078
- [Kno85] A. Knop, L.A. Pilato, “Phenolic Resins”, Springer Verlag, Berlin, 1985
- [Koc03] R. Kochendörfer, W. Krenkel, „Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken“, in: Keramische Verbundwerkstoffe, W. Krenkel (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003
- [Kre00] W. Krenkel, „Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [Kre00-2] W. Krenkel, „Faserverstärkte Keramiken für Bremsenanwendungen“, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 31, 2000, 655-660



- [Kre02] Walter Krenkel, Bernhard Heidenreich, Ralph Renz, “C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems”, *Advanced Engineering Materials*, 4 [7], 2002, 427 – 436
- [Kre04] W. Krenkel, “Carbon Fiber Reinforced CMC for High-Performance Structures”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (2), 2004, 188-200
- [Kre05] Walter Krenkel, “Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC)”, In: *Handbook of Ceramic Composites*, Narottam P. Bansal (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 2005
- [Kre05-2] Walter Krenkel, F. Berndt, “C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems”, *Materials Science and Engineering A*, 412, 2005, 117-181
- [Kun97] M. Kuntz, G. Grathwohl, „Mechanische Grenzflächencharakterisierung in Faserverbundwerkstoffen mit spröder Matrix“, In: *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, K. Friedrich (Hrsg.), DGM Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt, 1997
- [Lee93] H.J. Lee, R. Zubeck, D. Hollars, J.K. Lee, M. Smallen, A. Chao, “Material properties and tribological performance of hydrogenated sputter carbon overcoat on rigid disk”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 11, 1993, 3007-3013
- [Leu03] M. Leuchs, A. Mühlratzer, „CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik – Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen“, in: *Keramische Verbundwerkstoffe*, W. Krenkel (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003
- [Li99] J.-F. Li, F. Sato, R. Watanabe, “Synthesis of Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders”, *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1999, 1595-1597
- [Li01] J.F. Li, W. Pan, F. Sato, R. Watanabe, “Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures”, *Acta Materialia*, 49, 2001, 937-945
- [Li02] J.-F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, “Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti_3SiC_2 Powder”, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (4), 2002, 1004-1006



- [Li03] J.-F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, “Fabrication of highly dense Ti_3SiC_2 ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders”, *Journal of Materials Science*, 38, 2003, 2661-2666
- [Li04] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng, “In situ synthesis of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composite by displacement reaction of Si and TiC”, *Materials Science and Engineering A*, 381, 2004, 51-54
- [Li04-2] H. Li, D. Chen, J. Zhou, J.H. Zhao, L.H. He, “Synthesis of Ti_3SiC_2 by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum”, *Materials Letters*, 58, 2004, 1741-1744
- [Lin08] T.-C. Lin, M.-H. Hon, “Synthesis and microstructure of the Ti_3SiC_2 in SiC matrix grown by chemical vapor deposition”, *Ceramics International*, 34, 2008, 631-638
- [Lis95] J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata, “ Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques”, *Materials Letters*, 22, 1995, 163-168
- [Lis97] J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, Z. Węgrzyn, “Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system”, *Solid State Ionics*, 101-103, 1997, 59-64
- [Low07] I.M. Low, Z. Oo, “Effect of Vacuum Annealing on the Phase Stability of Ti_3SiC_2 ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (8), 2007, 2610-2614
- [Lüd99] G. Lüdenbach, P.W.M. Peters, W. Bunk, “Carbon fibre reinforced carbon produced by polymer impregnation and pyrolysis”, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 30, 1999, 185-190
- [Mal08] P.K. Mallick, “Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design”, CRC Press, Boca Raton, 3. Auflage, 2008
- [Mom11] Technische Information Bakelite® PF 6109 FP, Momentive Specialty Chemicals GmbH, Iserlohn-Letmathe, Deutschland, 2011
- [Nas01] R.R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel. F. Lamouroux, “Synthesis of Highly Tailored Ceramic Matrix Composites by Pressureless-pulsed CVD”, *Solid State Ionics*, 141-142, 2001, 541-548

- [Nas10] R. Naslain, R. Pailler, S. Jacques, G. Vignoles, F. Langlais, "CVI: A Versatile CMC-Processing Technique Revisited", In: High Temperature Ceramic Materials and Composites, W. Krenkel, J. Lamon (Hrsg.), AVISO Verlagsgesellschaft mbH, Berlin, 2010
- [Net13] Broschüre „Dilatometrie Methode, Geräte, Applikationen – von -180 °C bis 2800 °C“, http://www.netzsch-thermal-analysis.com/uploads/tx_nxnetzschmedia/files/DIL_D_0313_01.pdf, aufgerufen am 09. April 2013, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland
- [Neu02] Nicole Neumann, „Reaktionsgebildete SiC-Matrices für Faserverbundkeramiken“, Dissertation Uni Erlangen, 2002
- [Oka93] T. Okano, T. Yano, T. Iseki, „Synthesis and mechanical properties of Ti_3SiC_2 “, Trans Met Soc Jap, 14A, 1993, 597-
- [Par01] C.-S. Park, F. Zheng, S. Salamone, R.K. Bordia, „Processing of composites in the Ti-Si-C system“, Journal of Materials Science, 36, 2001, 3313-3322
- [Pec00] M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, S. Pickard, "The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiC_p performs by aluminium alloys", Journal of Materials Science, 35, 2000, 2167-2173
- [Pie96] H.O. Pierson, „Handbook of Refractory Carbides and Nitrides“, William Andrew Publishing, Westwood, New Jersey, USA, 1996
- [R&G03] R&G, Handbuch Faserverbundwerkstoffe, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, 2003
- [Rac94] C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, Y. Kihn, "On the chemical vapour deposition of Ti_3SiC_2 from $TiCl_4$ - $SiCl_4$ - CH_4 - H_2 gas mixtures, Part II An experimental approach", Journal of Materials Science, 29, 1994, 3941-3948
- [Rac94-2] C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, "Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 ", Journal of Materials Science, 29, 1994, 3384-3392
- [Rad99] R. Radhakrishnan, J.J. Williams, M. Akinc, "Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 ", Journal of Alloys and Compounds, 285, 1999, 85-88
- [Rak01] Z.S. Rak, "A Process for C_f/SiC composites Using Liquid Polymer Infiltration", Journal of the American Ceramic Society, 84 (10), 2001, 2235-2239



- [Rav11] N.L. Ravikumar, K.K. Kar, D. Sathiyamoorthy, “Effects of Graphite Filler Loading and Heat Treatment Temperature on the Properties of Phenolic Resin Based Carbon-Carbon Composites”, *Polymer Composites*, 32, 2011, 353-361
- [Rem06] Herstellerangabe, RMC Remacon GmbH, Bad Säckingen, 2006
- [Ric92] D.W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design”, Marcel Dekker Inc., New York, 2. Auflage, 1992
- [Roo11] E. Roos, K. Maile, “Werkstoffkunde für Ingenieure”, Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2011
- [Sam92] S. Sambasivan, W.T. Petuskey, “Phase relationships in the Ti-Si-C system at high pressures”, *Journal of Materials Research*, 7 (6), 1992, 1473-1479
- [Sat00] F. Sato, J.-F. Li, R. Watanabe, “Reaction Synthesis of Ti_3SiC_2 from Mixture of Elemental Powders”, *Materials Transactions*, 41 [5], 2000, 605-608
- [Sav93] G. Savage, „Carbon-Carbon Composites“, Chapman & Hall, London, 1993
- [Sch88] K.-H. Schwieger, „Carbonisierung von Phenol- und Furanharzen“, In: *Duroplaste*, W. Woebcken (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, 1988
- [Sch03] W. Schäfer, W.D. Vogel, “Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration”, in: *Keramische Verbundwerkstoffe*, W. Krenkel (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003
- [Sch04] H. Schürmann, „Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden“, Springer-Verlag, Berlin, 2005
- [Sch05] J. Schulte-Fischedick, „Die Entstehung des Rissmusters während der Pyrolyse von CFK zur Herstellung von C/C-Werkstoffen“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2005
- [Sch07] J. Schulte-Fischedick, S. Seiz, N. Lützenburger, A. Wanner, H. Voggenreiter, “The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites”, *Composites: Part A*, 38, 2007, 2171-2181
- [Sch07-2] J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Rühle, H. Voggenreiter, “The crack evolution on the atomistic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites”, *Composites: Part A*, 38, 2007, 2237-2244

- [Sha11] D. Shan, G. Yan, L. Zhou, C. Li, J. Li, G. Liu, J. Feng, "Synthesis of Ti_3SiC_2 bulks by infiltration method", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, 3602-3605
- [Sta05] G. Stantschev, M. Frieß, R. Kochendörfer, W. Krenkel, "Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005, 205-209
- [Sun02] Z.M. Sun, Z.F. Zhang, H. Hashimoto, T. Abe, "Ternary Compound Ti_3SiC_2 : Part I. Pulse Discharge Sintering Synthesis", *Materials Transactions*, 43 (3), 2002, 428-431
- [Sun04] Z.M. Sun, S. Yang, H. Hashimoto, " Ti_3SiC_2 powder synthesis", *Ceramics International*, 30, 2004, 1873-1877
- [Sun11] Z.M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds", *International Materials Reviews*, 56 (3), 2011, 143-166
- [TIM08] Technisches Datenblatt „TIMREX PC40-OC“, TIMCAL Ltd., Bodio, Schweiz, 2008
- [Toh06] „Produktprogramm und Eigenschaften für Tenax® HTA / HTS Filamentgarn“, Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, Deutschland, 2006
- [Tri95] K.A. Trick, T.E. Saliba, "Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite", *Carbon*, 33 (11), 1995, 1509-1515
- [Tri97] K.A. Trick, T.E. Saliba, S.S. Sandhu, "A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite", *Carbon*, 35 (3), 1997, 393-401
- [Wan96] C.J. Wang, "The Effects of Resin Thermal Degradation on Thermostructural Response of Carbon-Phenolic Composites and the Manufacturing Process of Carbon-Carbon Composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 15, 1996, 1011-1026
- [Wei08] R. Weiß, „Carbon/Carbons and Their Industrial Applications“, in: *Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2008
- [Wu02] E. Wu, E.H. Kisi, D.P. Riley, "Intermediate Phases in Ti_3SiC_2 Synthesis from Ti/SiC/C Mixtures Studied by Time-Resolved Neutron Diffraction", *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (12), 2002, 3084-3086



- [Yan03] S. Yang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe, "Ti₃SiC₂ powder synthesis from Ti/Si/TiC powder mixtures", Journal of Alloys and Compounds, 358, 2003, 168-172
- [Yan03-2] S.L. Yang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, Y.H. Park, T. Abe, "Oxidation of Ti₃SiC₂ at 1000 °C in Air", Oxidation of Metals, 59 (1/2), 2003, 155-165
- [Yan04] S. Yang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, "Synthesis of Ti₃SiC₂ powder from 1Ti/(1-x)Si/2TiC powder mixtures", Journal of Alloys and Compounds, 368, 2004, 318-325
- [Yan04-2] S. Yang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, "Reaction in Ti₃SiC₂ powder synthesis from a Ti-Si-TiC powder mixture", Journal of Alloys and Compounds, 368, 2004, 312-317
- [Yin10] X. Yin, S. He, L. Zhang, S. Fan, L. Cheng, G. Tian, T. Li, "Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite", Materials Science and Engineering A, 527, 2010, 835-841
- [Zha02] Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe, "Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C powders", Journal of the European Ceramic Society, 22, 2002, 2957-2961
- [Zha04] Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, "Low temperature synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/SiC/C powders", Materials Science and Technology, 20, 2004, 1252-1256
- [Zha06] H.B. Zhang, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, J.Y. Wang, "Oxidation behaviour of bulk Ti₃SiC₂ at intermediate temperatures in dry air", Journal of Materials Research, 21 (2), 2006, 402-408
- [Zha08] H. Zhang, Y. Zhou, Y. Bao, M. Li, "Titanium Silicon Carbide Pest Induced by Nitridation", Journal of the American Ceramic Society, 91 (2), 2008, 494-499
- [Zho95] H. Zhou, R.N. Singh, "Kinetics Model for the Growth of Silicon Carbide by the Reaction of Liquid Silicon with Carbon", Journal of the American Ceramic Society, 78 (9), 1995, 2456-2462
- [Zho98] Y.C. Zhou, Z.M. Sun, S.Q. Chen, Y. Zhang, "In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics", Materials Research Innovations, 2 (3), 1998, 142-146
- [Zho00] Y. Zhou, Z. Sun, "Crystallographic relations between Ti₃SiC₂ and TiC", Materials Research Innovations, 3 (5), 2000, 286-291



8.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Beispiele für die Anwendung von keramischen Verbundwerkstoffen: a) Keramikbremscheibe und b) Hitzeschutzkacheln und Nasenkappe an einem Raumfahrzeug beim Wiedereintritt.	2
Abbildung 2.1: Rissumlenkung durch ein lamellares MAX-Phasenkorn in Abhängigkeit der MAX-Phasenorientierung.	4
Abbildung 2.2: Schema eines MAX-Phase enthaltenden Verbundwerkstoffes mit Rissablenkung.	5
Abbildung 2.3: Titan-Silizium-Phasendiagramm [Ban04].	6
Abbildung 3.1: Auswahl unterschiedlicher 2D-Textilstrukturen: Faservlies (nonwoven), Gestricke (knitted fabric) – gestrickt (knitted) und verflochten (interlaced), (biaxiales) Kettengewirke ((biaxial) warp-knit fabrics), verwebt (woven), gedreht (leno) und verflochten (braid) [Gri08].	9
Abbildung 3.2: Vergleich der spezifischen Festigkeiten unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur [Sch03].	9
Abbildung 3.3: Modellhafte Darstellung der Verstärkungsmechanismen in einem langfaserverstärkten Verbundwerkstoff [Sch03].	11
Abbildung 3.4: Schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer monolithischen Keramik und eines keramischen Verbundwerkstoffes [DiC95].	11
Abbildung 3.5: Übersicht über die technisch relevanten Herstellungsrouten für keramische Verbundwerkstoffe [Koc03].	12
Abbildung 3.6: Prozessschema des LSI-Prozesses [Hei03].	13
Abbildung 3.7: Reaktion von Phenol und Formaldehyd zu Novolak unter sauren und zu Resol unter alkalischen Reaktionsbedingungen [Ehr97].	14
Abbildung 3.8: MAX-Phasen bildende Elemente im PSE [Dre13].	22
Abbildung 3.9: Elementarzellen der drei Konfigurationen, in denen MAX-Phasen vorkommen: a) 211-, b) 312- und c) 413-Konfiguration [Bar10].	23
Abbildung 3.10: Isothermes Phasendiagramm des Systems Ti-Si-C bei 1200°C, 10 ⁵ Pa [Sam92].	24
Abbildung 4.1: Flussdiagramm der Presskörperherstellung.	33
Abbildung 4.2: Flussdiagramm zur Herstellung von CFK-Körpern und Umwandlung in C/C-TiC-Körper.	36
Abbildung 4.3: Aufbau einer Flüssigsilizierung von C/C-TiC-Proben.	37
Abbildung 4.4: Flussdiagramm zur Flüssigsilizierung nach dem LSI-Verfahren.	38
Abbildung 4.5: Schema eines Schubstangendilatometers [nach Net13].	42
Abbildung 4.6: Schematische Skizze einer Thermowaage [Ehr03].	43



Abbildung 5.1: DTA-Messung der Pulvermischung Ti:Si:C = 3:1:2 mit Petrolkoks PC40 als Kohlenstoffquelle.	47
Abbildung 5.2: Röntgenographische Untersuchungen von Presslingen mit der Zusammensetzung Ti:Si:C=3:1:2 nach a) 30-minütiger Pyrolyse bei 1000°C und anschließender vierständiger Auslagerung bei b) 1300 °C, c) 1350 °C und d) 1400 °C.	48
Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Presskörper mit der Zusammensetzung Ti:Si:C = 3:1:2 nach 30-minütiger Pyrolyse des Phenolharzes bei 1000 °C (Poren: schwarz, Ti: weiß, Si: hellgrau, C: dunkelgrau).	50
Abbildung 5.4: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierständiger Auslagerung bei 1300°C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.	51
Abbildung 5.5: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierständiger Auslagerung bei 1350°C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.	52
Abbildung 5.6: Phasenanalyse der Probe Ti:Si:C = 3:1:2 nach vierständiger Auslagerung bei 1400°C in Vakuum. a) Lichtmikroskopische Aufnahme und b) REM (BSE)-Aufnahme. In der Tabelle sind die im EDX ermittelten Elementanteile und die identifizierten Phasen dargestellt.	53
Abbildung 5.7: Übersicht über Reaktionsprodukte nach jedem Auslagerungsschritt ausgehend von den Elementen Titan, Silizium und Kohlenstoff.	53
Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von Proben mit der Zusammensetzung Ti:Si:C = 3:1:2 mit Petrolkoks (PC40) als Kohlenstoffquelle nach a) vierständiger und b) achtständiger Auslagerung bei 1350 °C (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC _x (x ≤ 1): hellgrau, Ti ₃ SiC ₂ : weiß).	55
Abbildung 5.9: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der Zusammensetzung Ti:Si:C = 3:1:2 nach einer achtständigen Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum mit a) Petrolkoks (PC40), b) Graphit (GSI45) und c) aus dem bei 1000 °C pyrolysierten Phenolharz resultierenden Kohlenstoff (PhC) als Kohlenstoffquelle.	56
Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Presskörper mit der Zusammensetzung Ti:Si:C = 3:1:2 nach acht stündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum mit a) Petrolkoks (PC40), b) Graphit (GSI45) und c) aus dem bei 1000 °C pyrolysierten Phenolharz resultierenden Kohlenstoff (PhC) als Kohlenstoffquelle (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC _x (x ≤ 1): hellgrau, Ti ₃ SiC ₂ /TiSi ₂ /Ti ₅ Si ₃ : weiß).	57
Abbildung 5.11: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der Zusammensetzung Ti:C=3:2 mol nach Infiltration mit Silizium bei 1600 °C und darauffolgender Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum für a) vier Stunden und b) acht Stunden.	58
Abbildung 5.12: Röntgenographische Untersuchungen der Proben mit der molaren Zusammensetzung Ti:C:C = 3:2 mol nach Infiltration mit Silizium bei 1600°C und darauffolgender achtständiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum.	60

Abbildung 5.13: Mikrostruktur der TiC-C-Presskörper nach der Siliziuminfiltration bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C; a) Übersichtsaufnahme und b) Detailaufnahme der vollständig infiltrierten Bereiche (C (Poren: schwarz, SiC: dunkelgrau, TiC _x (x ≤ 1): hellgrau, Ti ₃ SiC ₂ /TiSi ₂ : weiß).	61
Abbildung 5.14: Schema des zweistufigen LSI-Prozesses mit Trennung des Infiltrationsschrittes vom Festkörperreaktionsschritt zur Bildung der MAX-Phase Ti ₃ SiC ₂	62
Abbildung 5.15: Thermisches Verhalten des Phenolharzes Bakelite® PF 6109 FP und des Titankarbid.	64
Abbildung 5.16: Massenänderung der Kohlenstofffaser HTA40 3k in Abhängigkeit von der Temperatur.	65
Abbildung 5.17: Phänomenologische Beschreibung einer Matrixprobe bestehend aus Phenolharz und Titankarbid während des Warmpressens bei 170 °C an Luft (weiß: Phenolharz, grau: TiC, schwarz: Poren/Luft).	67
Abbildung 5.18: Phänomenologische Beschreibung einer Matrixprobe bestehend aus Phenolharz (PH) und Titankarbid (TiC) während der Pyrolyse bei 1000 °C an Stickstoff (weiß: PH, hellgrau: C, dunkelgrau: TiC, schwarz: Poren/Risse).	69
Abbildung 5.19: Schematische Skizze eines 2-D-Faserverstärkten Verbundwerkstoffs.	70
Abbildung 5.20: Skizze eines vernetzten faserverstärkten Verbundwerkstoffes mit gefüllter Matrix nach dem Warmpressen bei 170 °C (weiß: Phenolharzmatrix, grau: TiC, dunkelgrau: Fasern, schwarz: Poren).	70
Abbildung 5.21: Skizze eines rissbehafteten faserverstärkten Verbundwerkstoffes mit gefüllter Matrix nach der Pyrolyse bei 1000 °C (hellgrau: Kohlenstoffmatrix, grau: TiC, dunkelgrau: Fasern, schwarz: Risse/Poren).	71
Abbildung 5.22: Rissentstehung im Verbundwerkstoff in Abhängigkeit vom Titankarbidgehalt nach der Pyrolyse bei 1000 °C an Stickstoff a) ohne Titankarbid, b) mit 10 Vol.-% Titankarbid c) mit 50 Vol.-% Titankarbid und d) mit 80 Vol.-% Titankarbid in der Matrixmischung.	73
Abbildung 5.23: Massenänderungen der bei 170 °C vorvernetzten Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt bis 1000 °C unter Stickstoff.	75
Abbildung 5.24: Zeitliche Ableitung der thermogravimetrischen Messungen der bei 170 °C vorvernetzten Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt bis 1000 °C unter Stickstoff.	76
Abbildung 5.25: Vergleich der aus den reinen Komponenten berechneten und den in der TGA-Messung experimentell ermittelten Massenverluste der Matrixmischungen mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre.	78
Abbildung 5.26: Lineare Dehnungsmessungen im Dilatometer von vorvernetzten Phenolharzproben mit 0 Vol.-%, 25 Vol.-% und 60 Vol.-% Titankarbid während des Pyrolyseverlaufs.	79
Abbildung 5.27: Korrelation der TGA-Messungen und der Dilatometermessungen in Abhängigkeit von der Temperatur von reinem Phenolharz und gefüllten Matrixproben mit 25 und 60 Vol.-% Titankarbid unter Stickstoff.	80



Abbildung 5.28: Gefügeaufnahmen von bei 250°C getemperten Matrixproben mit einem Titankarbidanteil von a) 25 Vol.-% und b) 60 Vol.-% (Phenolharz: dunkelgrau, Titankarbid: weiß, Risse/Poren: schwarz).	82
Abbildung 5.29: Gefügeaufnahmen von bei 1000 °C pyrolysierten Matrixproben mit einem Titankarbidanteil von a) 25 Vol.-% und b) 60 Vol.-% (Kohlenstoff: hellgrau, Titankarbid: weiß, Risse/Poren: schwarz).	82
Abbildung 5.30: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffproben mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im CFK-Zustand nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	85
Abbildung 5.31: Mikrostrukturaufnahmen von CFK-Proben mit unterschiedlichem Titankarbidanteil nach der Temperung bei 250 °C an Luft.	88
Abbildung 5.32: Dilatometermessungen der CFK-Proben in z-Richtung während der Pyrolyse bis 1550 °C.	89
Abbildung 5.33: Korrelation von Längenänderung und Massenänderung beschriftet mit den Ursachen und Auswirkungen am Beispiel des Verbundwerkstoffs mit einem Titankarbidgehalt von 50 Vol.-% in der pyrolysierten Matrix.	90
Abbildung 5.34: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im C/C-Zustand nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	91
Abbildung 5.35: Vergleich der im CFK- und C/C(-TiC)-Zustand der nach der Immersionsmethode (DIN EN 623-2) gemessenen offenen Porosität und deren prozentuale Änderung.	92
Abbildung 5.36: Mikrostrukturaufnahmen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum.	95
Abbildung 5.37: Mittelwerte und Standardabweichungen der offenen Porosität, Rohdichte und scheinbaren Dichte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	97
Abbildung 5.38: Mikrostrukturaufnahmen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum.	100
Abbildung 5.39: Skizze eines Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% TiC in der Matrix a) nach der Pyrolyse und b) nach der Silizierung und Auslagerung.	102
Abbildung 5.40: XRD-Messungen der Proben mit a) 25 Vol.-%, b) 60Vol.-% und c)75Vol.-% Titankarbid nach der Silizierung bei 1600°C und anschließender Auslagerung für acht Stunden bei 1350 °C im Vakuum.	103
Abbildung 5.41: Biegespannungen und Bruchdehnungen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Matrixmischungen nach 3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3 (Auflagerabstand: 60 mm, Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min).	105
Abbildung 5.42: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für je eine Messung der Verbundwerkstoffe mit 0 Vol.-%, 25 Vol.-% und 50 Vol.-% Titankarbid (3-Punkt-	



Biegung nach DIN EN 658-3; Auflagerabstand: 60 mm, Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min).	106
Abbildung 5.43: Bruchfläche des Verbundwerkstoffs mit 50 Vol.-% Titankarbid in der pyrolysierten Matrix nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum; a) Faserpullout und b) MAX- Phase Ti_3SiC_2 in der Matrix. Prüfung erfolgte unter RT.	107
Abbildung 5.44: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlicher Matrix bei verschiedenen Prüftemperaturen nach 3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3 (Auflagerabstand: 60 mm, Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min).	108



8.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Presskörper aus a) Titan, Silizium und Kohlenstoff (PC40: Petrolkoks, GSI: Graphit, PH-C: bei 1000 °C für 30 min pyrolysiertes Phenolharz) sowie b) Titankarbid und Phenolharz (PH). Alle in Tabelle 4.1 a) aufgeführten Proben wurden mit 10 Vol.-% Phenolharz vermischt.....	33
Tabelle 4.2: Zusammensetzungen der Matrixmischungen aus Titankarbid (TiC) und Phenolharz (PH) berechnet aus dem volumetrischen Matrixanteil an Titankarbid nach der Pyrolyse.	34
Tabelle 5.1: Theoretischer Anteil von Titan, Silizium und Kohlenstoff an den gebildeten Phasen.	49
Tabelle 5.2: Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten im Verbundwerkstoff.	66
Tabelle 5.3: Auflistung der hergestellten Matrixmischungen mit unterschiedlichen Titankarbidgehalten bezogen auf den aus dem Phenolharz resultierenden Kohlenstoffrückstand C.	74
Tabelle 5.4: Massenänderungen der Matrixmischungen mit unterschiedlichem TiC-Gehalt während des Vorvernetzens bis 170 °C, des anschließenden Pyrolysevorgangs bis 1000 °C und die resultierende Gesamtmassenänderung.....	77
Tabelle 5.5: Vergleich der aus den Reinkomponenten berechneten und in der TGA gemessenen Massenverluste der Matrixmischungen bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre.	78
Tabelle 5.6: Mittelwerte und Standardabweichungen der Faservolumengehalte der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem TiC-Gehalt im CFK-Zustand.	84
Tabelle 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie der offenen Porosität der Verbundwerkstoffe mit TiC-haltiger Matrix im CFK-Zustand nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	86
Tabelle 5.8: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie offener Porosität von C/C-TiC-Proben nach der Nachpyrolyse bei 1600 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	93
Tabelle 5.9: Mittelwerte und Standardabweichungen der scheinbaren und Rohdichte sowie offener Porosität der Verbundwerkstoffe mit MAX-phaseshaltiger Matrix nach der Silizierung bei 1600 °C und anschließender achtstündiger Auslagerung bei 1350 °C unter Vakuum nach dem Immersionsverfahren (DIN EN 623-2).	98
Tabelle 5.10: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen und Bruchdehnungen (3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3) der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei Raumtemperatur an Luft. 60 mm Auflagerabstand, 1 mm/min Prüfgeschwindigkeit, mind. drei gültige Messungen pro Probencharge.	104



Tabelle 5.11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegespannungen (3-Punkt-Biegung nach DIN EN 658-3) der Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Titankarbidgehalt bei unterschiedlichen Temperaturen unter Argon. 60mm Auflagerabstand, 0,2 mm/min Prüfgeschwindigkeit, mind. drei gültige Messungen pro Probencharge.	108
--	-----



8.4. Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen

F. Lenz, W. Krenkel,

„Fabrication of fiber composites with a MAX phase matrix by reactive melt infiltration“,
IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 18, 2011, 202030

F. Lenz, W. Krenkel,

„Carbon Fiber Reinforced Ceramics based on Reactive Melt Infiltration Processes“,
Journal of the Korean Ceramic Society, 49 (4), 2012, 287-294

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 1229 „Stabile und metastabile Mehrphasensysteme bei hohen Anwendungstemperaturen“ am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, die dafür nötigen Forschungsarbeiten am Lehrstuhl durchführen zu können.

Vielen Dank an Frau Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Herrn Dr. rer. nat. Nico Langhof danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe, sowie für die vielen Hilfestellungen und Denkanstöße. Auch für viele lustige Abende sei gedankt. Meinen Kollegen Herrn Wolfgang Pollak und Herrn Florian Reichelt danke ich für unzählige Ofenfahrten. Frau Rebecca Habath möchte ich größten Dank für ihre fachliche und moralische Unterstützung aussprechen.

Weiter möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Walter Müller für jegliche Hilfe am REM und XRD, Herrn Sven Scheler für Dilatometermessungen und Herrn Bernd Martin für die Unterstützung bei technischen Problemen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern für die Unterstützung während meiner Ausbildung und bei meinem Mann Johannes, der mich zu jeder Zeit unterstützte und mir auch in anstrengenden Zeiten Zuversicht gegeben hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Franziska Lenz
Anschrift: Heinrich-Heine-Str. 24, 95447 Bayreuth
Geburtsdatum: 16. Juli 1983
Geburtsort: Nürnberg
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulausbildung

09/1989 – 0 /1993: Grundschule Fürth
09/1993 – 06/2002: Heinrich-Schliemann-Gymnasium Fürth

Hochschulstudium

10/2002 – 10/2007: Studium der Materialwissenschaft an der Universität Bayreuth
10/2007: Abschluss „Diplom-Ingenieur (Univ.) Materialwissenschaft“

Berufl. Tätigkeiten

11/2007 – 10/2014: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth



