

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.

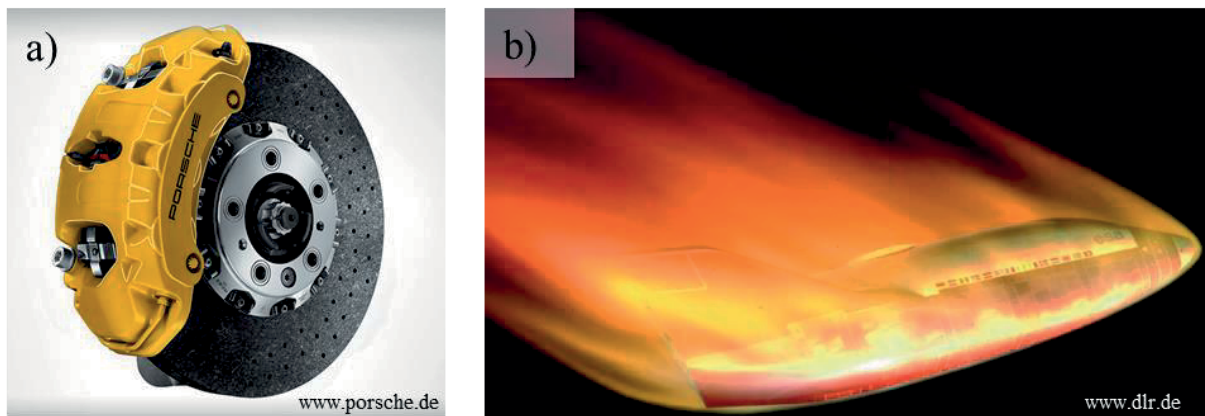


Abbildung 1.1: Beispiele für die Anwendung von keramischen Verbundwerkstoffen: a) Keramikbremsscheibe und b) Hitzeschutzkacheln und Nasenkappe an einem Raumfahrzeug beim Wiedereintritt.

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.

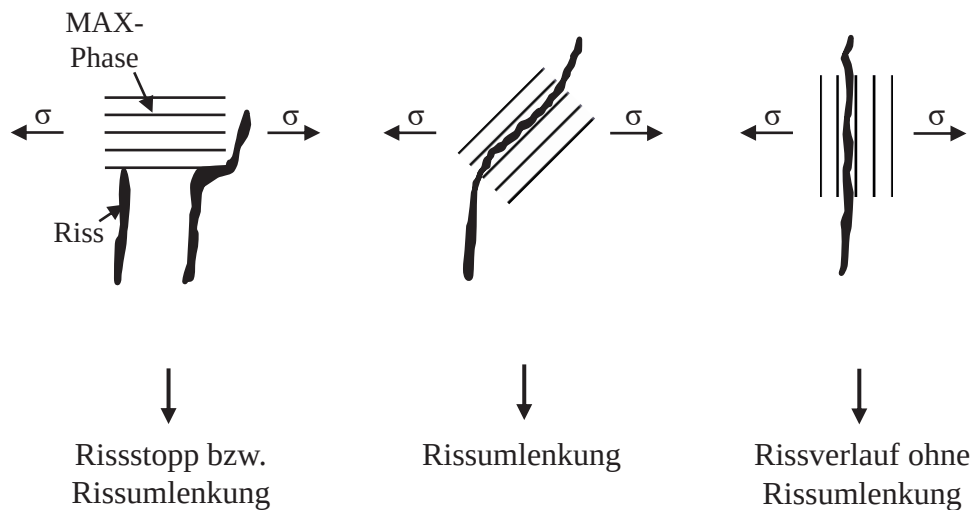


Abbildung 2.1: Rissumlenkung durch ein lamellares MAX-Phasenkorn in Abhängigkeit der MAX-Phasenorientierung.

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 infiltriert, das mit dem Titankarbid zur MAX-Phase Ti_3SiC_2 reagierte. Eine Erhöhung der Biegefestigkeit von 165 ± 30 MPa auf 200 ± 1 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

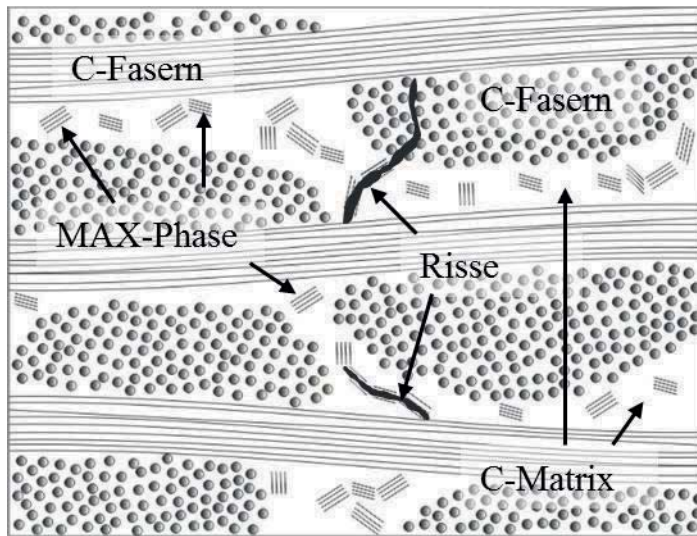


Abbildung 2.2: Schema eines MAX-Phase enthaltenden Verbundwerkstoffes mit Rissablenkung.

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

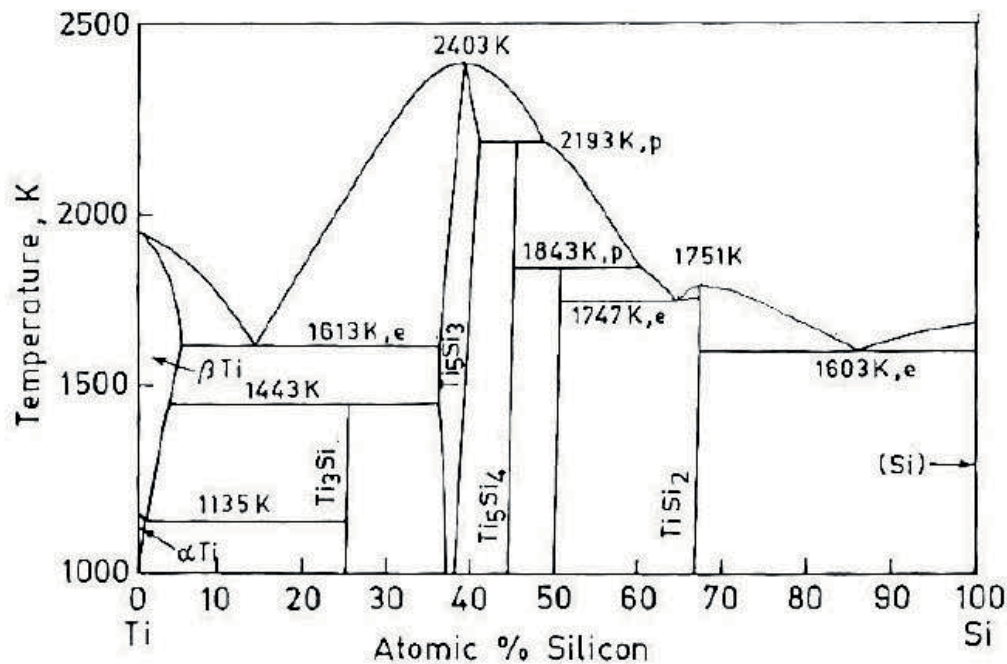


Abbildung 2.3: Titan-Silizium-Phasendiagramm [Ban04].

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

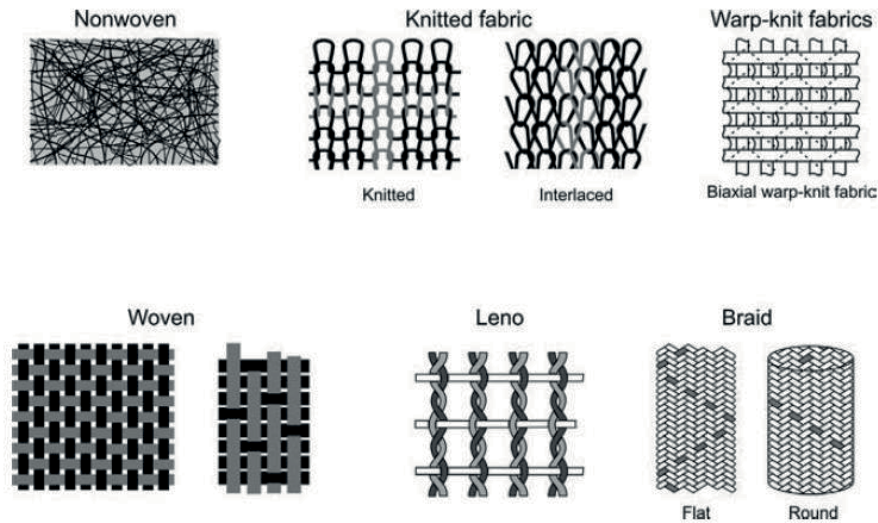


Abbildung 3.1: Auswahl unterschiedlicher 2D-Textilstrukturen: Faservlies (nonwoven), Gestricke (knitted fabric) – gestrickt (knitted) und verflochten (interlaced), (biaxiales) Kettengewirke ((biaxial) warp-knit fabrics), verwebt (woven), gedreht (leno) und verflochten (braid) [Gri08].

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.

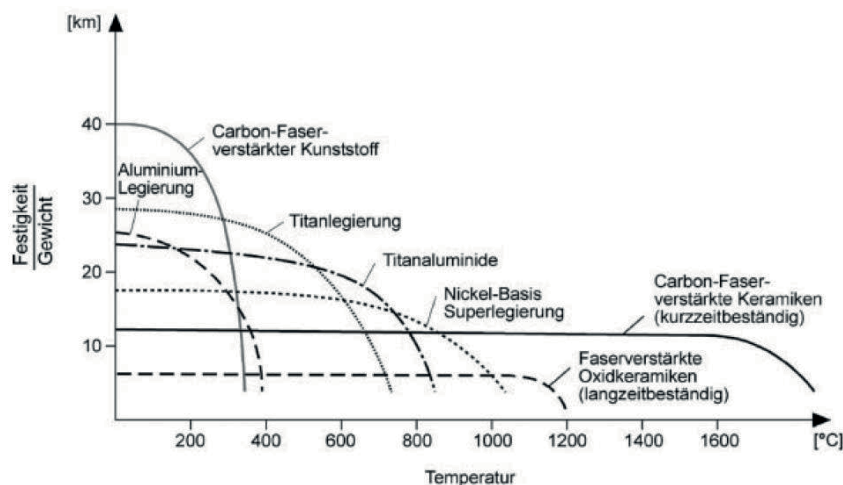


Abbildung 3.2: Vergleich der spezifischen Festigkeiten unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur [Sch03].



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