



1 Einleitung

Einleitung

„Scherben bringen Glück“ – dies gilt jedoch nicht für keramische Strukturbauteile. Dieses Sprichwort beinhaltet jedoch eine der wichtigsten Eigenschaften von Keramiken, ihre Sprödigkeit. Trotz dieses katastrophalen Versagens im Schadensfall sind keramische Werkstoffe aus der Geschichte der Menschheit nicht wegzudenken. Die große Verbreitung von Keramik begann vor ca. 8000 Jahren durch die ersten Nutzgefäße zur Vorratshaltung [Kol04, Sal07]. Heute sind traditionelle keramische Produkte zu alltäglichen Gegenständen im Haushalt geworden, die nicht mehr wegzudenken sind, z. B. Teller, Waschbecken oder Fliesen. In der Industrie fand die Keramik vor allem als Feuerfest- und Korrosionsschutzwerkstoff Anwendung und ermöglichte die großtechnische Herstellung von Metallen und Gläsern. Mitte des 19. Jahrhunderts wurde auf Basis von Porzellan die elektrische Isolation ermöglicht. Die wissenschaftliche Forschung an Keramik begann jedoch erst im Laufe des 20. Jahrhunderts und ermöglichte die gezielte Entwicklung von neuen technisch anwendbaren Erzeugnissen [Bre03] und gilt als Beginn der so genannten Ingenieur- oder auch Hochleistungskeramiken. Diese sind in sehr vielen technischen Anlagen und Produkten verbaut. z. B. Sensoren, Filter, Kugellager, Fasern, Substrat- oder Gehäusematerial. Alle diese Anwendungen sind nicht lasttragende Anwendungen [Bre03, Kol04, Sal07]. Ein Ansatz das Bruchverhalten von Keramik quasi-duktil zu gestalten und so das katastrophale Versagen im Belastungsfall zu vermeiden wurde mit dem Einbringen von Fasern entwickelt. Diese so genannten keramischen Faserverbundwerkstoffe finden Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, aber auch in der Brenntechnik sowie als Heißgasführung, Gleitlager und Scheibenbremsen [Bre03, Jan07, Kre03, Sal07].

Problemstellung

Das Arbeiten bei hohen Temperaturen ist in vielen Industriesektoren von grundlegender Bedeutung. Dabei gibt es einen engen Zusammenhang zwischen der



Entwicklung von Hochtemperaturmaterialien und industriellen Meilensteinen, beispielsweise der Entwicklung von Verbrennungsmotoren, Flugzeugantrieben und Raumfähren [Gas05, Mee00]. Für die Materialauswahl sind dabei neben der maximalen Einsatztemperatur die Anforderungen z. B. an die Festigkeit und Lebensdauer ausschlaggebend. Seit den späten sechziger Jahren lag der Fokus im Bereich der Hochtemperaturmaterialien hauptsächlich auf Siliziumkarbid- und Siliziumnitridkeramiken [Mee00, Wuc04, Wuc07_2]. Durch die steigende Nachfrage nach Hochtemperaturwerkstoffen für die Bereiche Energietechnik und Luft- und Raumfahrt haben Ultrahochtemperaturkeramiken UHTC (Ultra High Temperature Ceramics) in den letzten Jahren signifikant an Interesse gewonnen [Gas05, Wuc07_1]. Innerhalb der UHTCs ist dabei Hafniumkarbid (HfC) aufgrund seines extrem hohen Schmelzpunktes (3928 °C) und seiner exzellenten Oxidationsstabilität von besonderem Interesse [Gas05, Say04, Sci06]. Jedoch beschränkt sich die Herstellung von HfC durch seine geringe Sinterfähigkeit fast ausschließlich auf Heiß(isostatisch)pressen [Gas05, Sci06]. Opeka et al. stellten HfC durch Heißpressen bei 2540 °C und 31,7 MPa her [Ope99]. Die hohen Kosten der Ausgangsmaterialien verbunden mit extremen Herstellbedingungen führten dazu, dass UHTCs trotz ihrer herausragenden Eigenschaften und dem damit verbundenem Potential für ihren Einsatz bei höchsten Temperaturen noch nicht kommerziell eingesetzt werden. Auch Einschränkungen hinsichtlich Größe und Form bedingt durch die Herstellung in Pressverfahren trägt hierzu bei. Für mechanisch beanspruchte, lasttragende Anwendungen v. a. in der Luft- und Raumfahrt ist zudem eine erhöhte Bruchzähigkeit notwendig, wie sie durch eine Faserverstärkung aus Kohlenstofffasern möglich ist [Say04].

Zielstellung

Ein neuer Ansatz ist die Anwendung eines reaktiven Schmelzinfiltrationsprozesses RMI (Reactive Melt Infiltration) zur Herstellung von Hafniumkarbid. Der RMI-Prozess bietet neben dem Vorteil der drucklosen Herstellung bei niedrigeren Prozesstemperaturen und einer hohen Variabilität in Form und Größe, die Möglichkeit HfC als Matrixmaterial in nichttoxische, faserverstärkte Keramiken einzubringen.

Durch die Faserverstärkung erhält HfC eine höhere Bruchzähigkeit, welche Voraussetzung für den Einsatz in lasttragenden Bauteilen ist [Say04]. Der RMI-Prozess ist ein dreistufiger Prozess. Erster Schritt ist dabei die Herstellung einer Preform aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK) auf Phenolharzbasis. Hierbei gibt es fast keine Einschränkungen hinsichtlich Größe und Form. Im zweiten Schritt wird dieses CFK unter Inertgasatmosphäre pyrolysiert, wobei es zur Umsetzung des Phenolharzes der Matrix zu amorphem Kohlenstoff kommt und so ein kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) hergestellt wird. Durch die anschließende drucklose Kapillarinfiltration von karbidbildendem Metall bzw. Metalllegierungen und der damit verbundenen Reaktion der Schmelze mit dem Matrixkohlenstoff zu Karbiden erfolgt der Aufbau der keramischen Matrix. Der bekannteste und bereits industriell eingesetzte Schmelzinfiltrationsprozess ist der Prozess der Flüssigsilizierung, besser bekannt als Liquid Silicon Infiltration (LSI). Hier wird eine C/C-SiC-Verbundkeramik durch Infiltration von flüssigem Silizium in poröse Kohlenstoffvorkörper hergestellt.

Für die Herstellung einer Verbundkeramik mit HfC-haltiger Matrix, wie sie in dieser Arbeit verfolgt wird, müssen zunächst geeignete Legierungen gefunden werden. Die Infiltration reinen Hafniums wird aufgrund des hohen Schmelzpunktes (2131 °C) und der damit verbundenen hohen Herstellungskosten in dieser Arbeit nicht untersucht, da der Fokus auf einem kostengünstigen Ansatz liegt. Die Auswahl von binären Hafniumlegierungen erfolgte primär hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und -verhaltens. Zugleich sollte das neben Hafnium in der Legierung vorliegende Element ebenfalls ein Karbidbildner sein, um nach der Infiltration das Vorliegen einer keramischen Matrix zu gewährleisten.

In einem ersten Schritt werden zunächst ausgewählte Hafnium(Hf)-Legierungen auf ihre Reaktivität mit Kohlenstoff hin untersucht. Ziel hierbei ist es festzustellen, ob Hafniumkarbid über eine Reaktion der Schmelzphase der binären Hafniumlegierung mit festem Kohlenstoff herzustellen ist. Diese Karbidbildung der Legierungen ist Voraussetzung für die Herstellung HfC-haltiger Verbundkeramik über den RMI-



Prozess. Diese Reaktivitätsuntersuchungen werden anhand von Presslingen durchgeführt, die aus der jeweiligen Hafniumlegierung und Kohlenstoffpulver hergestellt wurden. Durch Auslagerung dieser Proben über der jeweiligen Schmelztemperatur der verwendeten Hafniumlegierung kommt es zu einer Schmelzphasenreaktion der flüssigen Legierung mit dem beigemischten Kohlenstoff. Die so hergestellten Proben werden hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur untersucht.

Mit der auf Basis der grundlegenden Versuche im ersten Schritt ausgewählten Hafniumlegierung wird anschließend die drucklose, reaktive Schmelzinfiltration in kurzfaser- und gewebeverstärkte C/C-Vorkörper durchgeführt. Hierbei erfolgt die Charakterisierung des Benetzungs- und Infiltrationsverhaltens. Die so hergestellten Verbundwerkstoffe werden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, Phasenzusammensetzung sowie ihrer mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei Hochtemperatur charakterisiert.

2 Grundlagen

2.1 Ultrahochtemperaturkeramiken

Unter dem Begriff Ultrahochtemperaturkeramiken (Ultra High Temperature Ceramics; UHTC) werden refraktäre keramische Karbide, Nitride und Boride der Übergangsmetalle zusammengefasst [Gas05]. Diese zeichnen sich durch eine Summe einzigartiger Eigenschaften, wie einem extrem hohen Schmelzpunkt ($> 3000\text{ °C}$), hohe Härte, gute chemische Beständigkeit und Festigkeit bei hohen Temperaturen aus [Cha04, Fah04, Gas05, Gas08, Wuc02]. Einen Überblick über ausgewählte Eigenschaften gibt Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von UHTC Materialien [Gas05].

Material	Kristallstruktur	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt [°C]	thermische Ausdehnung [10 ⁻⁶ 1/K]	E-Modul [GPa]
HfB ₂	hex	11,19	3380	6,3	530
HfC	kfz	12,67	3928	6,6	352
ZrB ₂	hex	6,10	3245	5,9	500
ZrC	kfz	6,56	3400	6,7	348
TaB ₂	hex	12,54	3040	8,2	257
TaC	kubisch	14,50	3800	6,3	285

Erste intensivere Forschungen auf dem Gebiet der UHTCs wurden in den 60er Jahren durch ManLabs als Teil eines von AFML (Air Force Materials Laboratory) geförderten Forschungsprogramms durchgeführt, um die Entwicklung eines lenkbaren Überschall-Luftfahrzeugs mit scharfen Eintrittskanten möglich zu machen [Clo68, Kau66]. In etwa zur gleichen Zeit begann auch die NASA mit der Erforschung von Hochtemperaturwerkstoffen [Gan71]. Damals lag der Schwerpunkt bei der Erforschung von Übergangsmetallboriden. Nach diesen Arbeiten wurde die Forschung an UHTCs erst wieder Anfang der 1990 Jahre aufgrund der immer höheren Anforderungen an die Materialien fortgesetzt. Seit dieser Zeit hat die NASA ihre Forschung auf Nitride und Karbide, hier speziell auf Zirkonkarbid (ZrC) und

Hafniumkarbid (HfC) ausgeweitet [Gas05]. Neben der Oxidationsbeständigkeit stellt nun auch die Entwicklung von UHTC-Faser-Verbundmaterialien nach dem CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren einen Forschungsschwerpunkt dar [Fah04, Gas05, Lev02, Say04].

Ultrahochtemperaturkeramiken werden sowohl in industriellen Anwendungen als auch bei Militär-, Luft- und Raumfahrtprojekten benötigt. So kommen sie z. B. als Tiegelmateriale für Refraktärmetallschmelzen, als Teile von elektronischen Bauteilen (Heizelement, Zündvorrichtungen, Lichtbogenelektrode) und als Schneidwerkzeuge zum Einsatz. Ihre potentielle Anwendung in der Luft- und Raumfahrttechnik erstreckt sich von Hochtemperaturschutzschilden über Teile von Antriebssystemen bis zu Flügeleintrittskanten und Nasenkappen für Weltraumfähren und Überschallflugzeuge. [Fah04, Fah 08, Ful08, Gas05, Mee00, Ope99, Ope04, Sci08, Wuc04, Wuc07_2]

In der Gruppe der Karbide erfüllen nur die kovalenten und interstitiellen Karbide die refraktären Eigenschaften, d. h. eine Schmelztemperatur über 1800 °C und gute chemische Beständigkeit [Pie96]. Siliziumkarbid (SiC) und Borkarbid (B₄C) sind die einzigen kovalenten Karbide. Sie zeichnen sich durch eine extreme Härte und exzellente thermische und chemische Stabilität aus. Die größte Klasse sind die interstitiellen Karbide der Übergangsmetalle wie Zirkon (Zr), Tantal (Ta), Titan (Ti) und Hafnium (Hf) [Say04, Sha91]. Das C-Atom ist sehr viel kleiner als das metallische Atom, so dass es sich in die Gitterzwischenräume einlagern kann. Die Bindung ist teilweise kovalent und ionisch, aber überwiegend metallisch. Aufgrund dieser Bindungsverhältnisse kombinieren sie die physikalischen Eigenschaften von Keramiken mit den elektronischen Eigenschaften von Metallen, z. B. hohe Härte und Festigkeit mit hoher thermischer und elektrischer Leitfähigkeit. Sie haben die höchsten Schmelzpunkte aller bekannten Materialklassen und eine gute thermische und chemische Stabilität [Ett94, Hol84, Pie96, Sha91, Upa97].

Keramische Nitride besitzen ähnliche Eigenschaften wie keramische Karbide. Sie zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit in Kombination mit hohen Schmelzpunkten und guter chemischer Beständigkeit aus. Auch bei den Nitriden unterscheidet man zwischen den interstitiellen und den

kovalenten, wobei nur die Nitride von Ti, V, Zr, Nb, Hf und Ta aus der ersten und Al, Si und B aus der zweiten Gruppe refraktäre Nitride, also Nitride mit einem Schmelzpunkt über 1800 °C und einer hohen chemischen Stabilität bilden. Innerhalb der Gruppe der Nitride konzentriert sich die Forschung vor allem auf die Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid Si_3N_4 und Bornitrid BN für technische Anwendungen [Gas05, Ham91, Kol04].

Wie die Karbide und Nitride weisen die Boride von Ti, Zr, Hf und Ta eine hohe Schmelztemperatur, hohe Härte und gute chemische Beständigkeit auf. Bei den keramischen Boriden sind vor allem Hafniumdiborid HfB_2 und Zirkoniumdiborid ZrB_2 von Interesse. Die Eigenschaften von Boriden werden von einer sehr starken Bindung zwischen den Boratomen bestimmt. Diese ist jedoch typischerweise nicht so stark wie die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, so dass Boride in der Regel einen niedrigeren Schmelzpunkt als Karbide aufweisen. Ein besonderes Merkmal der Boride ist ihre, aufgrund der Elektronenbindung zwischen den Boratomen, hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit. So weist HfB_2 bei Raumtemperatur eine thermische Leitfähigkeit auf, die nahe an die von Kupfer heranreicht und bis 2500 °C nur geringfügig abfällt. Diese ist typischerweise höher als die für Nitride und Karbide. Zusammen mit ihrem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten weisen Boride dadurch eine für Keramiken relativ gute thermische Schockbeständigkeit auf. [Cut91, Gas05]



2.1.1 Hafniumkarbid

Hafniumkarbid gehört mit TiC und ZrC zu den Karbiden, die aus Metallen der IV. Nebengruppe des Periodensystems und Kohlenstoff bestehen. Bei diesen Karbiden ist die metallische (Metall-Metall) Bindung relativ schwach und die kovalente Bindung (Metall-Kohlenstoff) sehr stark. Diese starke kovalente Bindung ist sowohl die Ursache für die hohe Schmelztemperatur als auch für das hohe Elastizitätsmodul. Eine Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften gibt Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2 Zusammenfassung einiger HfC-Kennwerte [Pie96, Wei97].

Hafniumkarbid		
Schmelzpunkt T_m	[°C]	3910-3990
Dichte ρ	[g/cm ³]	12,67
Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$	[kJ/mol]	-208,4
Härte H_V	[GPa]	26,1
E-Modul	[GPa]	350-510
thermische Leitfähigkeit	[W/mK]	20
thermischer Ausdehnungskoeffizient	[10 ⁻⁶ /°K]	6,6
elektrischer Widerstand	[Ωm]	39
Biegefestigkeit	[MPa]	239

Die einzige stabile Zusammensetzung ist das Monokarbid HfC. Hafniumkarbid ist ein Einlagerungsmischkristall mit C-Atomen auf allen Oktaederlücken innerhalb des Hafniumkristalls im Falle stöchiometrischer Zusammensetzung (Abbildung 2.1). Das Kristallgitter von Hafniumkarbid ist kubisch flächenzentriert (kfz) und entspricht somit der NaCl Struktur.

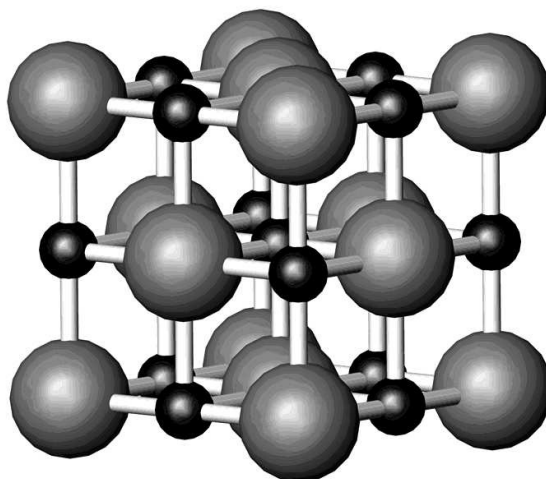


Abbildung 2.1: Hafniumkarbid (HfC)-Kristallstruktur.

Das Phasendiagramm von Hafniumkarbid zeigt einen breiten Homogenitätsbereich für die Stabilität des Monokarbids (Abbildung 2.2). Dies bedeutet, dass eine große Anzahl an Leerstellen im Kristallgitter existieren kann [Ett94, Hol84, Pie96, Sha91, Upd94, Wei97].

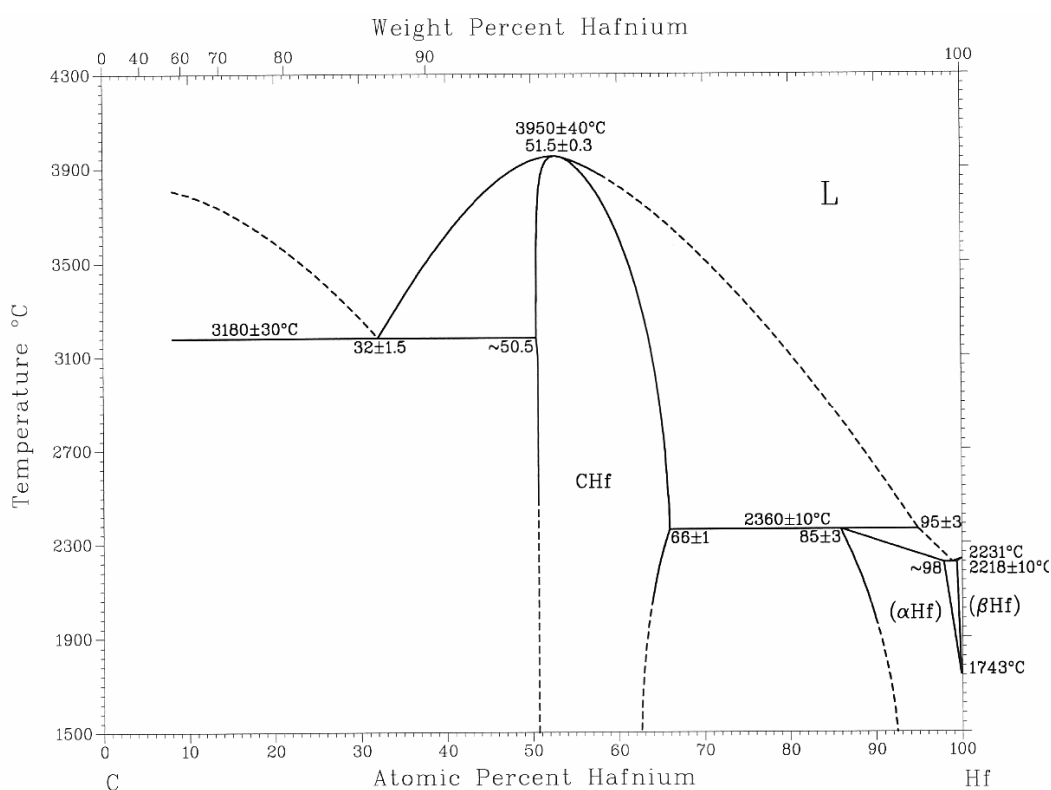


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Systems Hf-C [Oka90].



Herstellung

Refraktärkarbide existieren im Allgemeinen nicht in der Natur. Pulverförmiges Hafniumkarbid wird hauptsächlich durch Reaktion zwischen Kohlenstoff und Hafniumoxid (Gl. 2.1) bei Temperaturen zwischen 1800 °C und 2200 °C unter H₂-Atmosphäre hergestellt:



Eine neuere Methode zur Herstellung ist die direkte Reaktion (self-propagating high-temperature synthesis, SHS). Hierbei wird ausgenutzt, dass eine stark exotherme Reaktion autark wird und sich selbst durch die Reaktionsmischung (Hf- und C-Pulver) in Form einer Verbrennungswelle fortsetzt, sobald sie einmal initiiert wurde [Ett94, Pie96, Wei97, Wuc07_1].

Die Verfügbarkeit von Literatur über monolithisches Hafniumkarbid ist sehr begrenzt. Der sehr hohe Schmelzpunkt von HfC ist auf die starke kovalente Bindung zurückzuführen, welche wiederum die Herstellung von monolithischem Hafniumkarbid durch die resultierende geringe Sinterfähigkeit erschwert [Gas05]. Als Konsequenz daraus beschränkte sich die Herstellung von Hafniumkarbid deshalb fast ausschließlich auf heiß (isostatisch) Pressen. Typische Herstellungsparameter sind Temperaturen von 2000 °C oder höher mit einem Druck von ca. 35 MPa [Fah04]. Opeka et al. stellten HfC-Körper durch Heißpressen bei 2540 °C und 31,7 MPa her [Ope99]. Diese Herstellungsbedingungen sind eine große Hürde bei der technischen Anwendung von Hafniumkarbid, da sie Einschränkungen hinsichtlich der Größe und Form darstellen und maßgeblich die Kosten erhöhen. Deshalb beschäftigen sich in den letzten Jahren einige Forschergruppen mit alternativen Herstellungsmethoden. Oftmals ist auch die Zugabe von Additiven zur besseren Kontrolle der Mikrostruktur und zur Erniedrigung der zur Erreichung vollständiger Dichte notwendigen Prozesstemperatur notwendig.

Sciti et al. berichten von drucklosem Sintern von Hafniumkarbid durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln. Das Sintern von Hafniumkarbidpulver mit 5-20 Vol.-% MoSi₂ bei 1950 °C in Argon-Atmosphäre führte zu nahezu dichten Materialien mit 96-98% der theoretischen Dichte. Die mittlere Korngröße liegt hier bei 3-4 µm. Ohne Sinterhilfsmittel konnte nur eine relative Dichte von 70% der theoretischen Dichte und



eine mittlere Korngröße von 1-2µm erreicht werden. Dabei zeigte sich mit steigendem MoSi₂-Gehalt eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften wie Härte, E-Modul, Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit [Sci06]. Durch Spark Plasma Sintering (SPS) konnte eine vollständige Verdichtung erreicht werden. Hierfür waren Temperaturen zwischen 1750 °C und 1800 °C und die Zugabe von 3 bzw. 9 Vol.-% MoSi₂ ausreichend. Bei geringerem Sinterhilfsmittelanteil musste die Sintertemperatur erhöht werden, um wiederum dichte Materialien zu bekommen. Durch SPS und die Zugabe von MoSi₂ als Sinterhilfsmittel ließ sich die Sintertemperatur für die vollständige Verdichtung um 300-400 °C erniedrigen [Sci08].

Durch Chemical Vapour Deposition (CVD) von HfCl_x-CH₄-H₂ konnte Sayir Beschichtungen aus monolithischem HfC mit unterschiedlichen Morphologien auf Graphit oder pyrolytischen Kohlenstoffsubstraten herstellen. Auch die Herstellung von faserverstärktem Hafniumkarbid mittels CVD ist möglich [Say04].

Delpero et al. stellten Übergangsmetallkarbid- und -nitrid-Schichten durch die Reaktion eines Übergangmetalls (Hf, Nb, Mo) mit einem SiCN-Precursor her. Hierfür wird das Metall mit einem SiCN-Precursor beschichtet und anschließend bei 1000 – 1300 °C pyrolysiert. Durch die Reaktion von C und N aus dem Precursor mit dem Substratmetall entstehen dabei Übergangsmetallkarbide und -nitride an der Substrat/Schicht-Grenzfläche [Del10].

Blum et al. beobachteten, dass bei direktem Kontakt zwischen metallischen Hafniumblechstreifen und Kohlenstoffquellen (Ruß, Polynaphtalin als Kohlenstoffprecursor) schon bei Temperaturen von 1500 °C oder niedriger die Bildung von Hafniumkarbid im Kontaktbereich auftritt. Dabei kommt es bereits bei 1100-1200 °C (mehr als 1000 °C unterhalb der Schmelztemperatur) zu lokalem Aufschmelzen des Hafniums an der Oberfläche. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge dieser Reaktion, um neue Prozesse zur Herstellung von dichten Hafniumkarbid und Matrixmaterial einführen zu können [Blu04, Blu07, Blu08].

Inn et al. entwickelten einen einfachen chemischen Prozess zur Herstellung von Refraktärmetallkarbiden. Hierfür wurden Graphitstäbe mit einer ethanolischen Lösung von Metallhalogeniden (z. B. HfCl₄/EtOH) infiltriert und anschließend bei 1350 bis