

Synthese von Cr_2AlC MAX-Phasen Kompositen und Bestimmung ihrer oxidativen Eigenschaften

Teresa Go

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 558

ISBN 978-3-95806-598-7

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Synthese von Cr₂AlC MAX-Phasen Kompositen und Bestimmung ihrer oxidativen Eigenschaften

Teresa Go

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 558

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-598-7

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.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2021

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 558

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-598-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Frau Teresa Go, M.Sc.

Erstgutachter: Professor Jesus Gonzalez-Julian

Synthese von Cr_2AlC MAX-Phasen Kompositen und Bestimmung ihrer oxidativen Eigenschaften

Drei verschiedene Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe (CMCs) wurden unter Verwendung der MAX-Phase Cr_2AlC als Matrix und Kohlenstoff-, SiC- und Al_2O_3 -Kurzfasern als Sekundärphase hergestellt. Cr_2AlC -Pulver wurden synthetisiert, gefolgt vom Mischen mit den Fasern und vollständiger Verdichtung unter Verwendung einer feldunterstützten Sintertechnik (FAST/SPS). Kohlenstofffasern reagieren stark mit Cr_2AlC , was bedeutet, dass diese Verbundstoffe nicht zur Verwendung geeignet sind, während die Reaktion von SiC-Fasern weniger stark ist. Die Verbundwerkstoffe, die Aluminiumoxidfasern enthalten, zeigen nach dem Sintern keine Reaktion. Oxidationstests des monolithischen Cr_2AlC und der Verbundstoffe wurden durch thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Von allen ausgewählten CMCs führten 10 Gew.-% SiC-Fasern zu der geringsten Massenzunahme. Die parabolischen und kubischen Oxidationsraten wurden bestimmt, um die beste Beschreibung des Oxidationsverhaltens zu finden. Die allgemeine Oxidationsreaktion ist parabolisch, jedoch im Vergleich mit der Literatur um einiges höher. Die bei 1000 °C gebildete Aluminiumoxidschicht haftet fest an der Probe und die Oxidationsreaktion ist gut. Bei 1200 °C löste sich diese Schicht jedoch für monolithisches Material und 10 gew.-% Al_2O_3 -Fasern ab. Bei Langzeitoxidationsversuchen bei 1200 °C für 4 Wochen wird eine starke Reaktion der CMCs im Gegensatz zu dem monolithischen Material beobachtet. Die Oxidationsreaktion der CMCs mit Aluminiumoxidfasern ist unter realistischen Bedingungen unter Verwendung eines Brenners für die zyklische Oxidation gut, da kaum Defekte oder Verschlechterungen sichtbar sind und die Aluminiumoxidschicht sehr gut haftet. Die mechanische Verstärkungswirkung der Fasern wurde durch Messung der Druckfestigkeit bei Raumtemperatur und 900 °C umgesetzt. Hierbei zeigt sich diese Verstärkung deutlich. CMCs mit Al_2O_3 -Fasern widerstehen höheren Druckspannungen als monolithisches Material. Die höchsten Druckspannungen werden bei CMCs mit SiC-Fasern gemessen, wobei hier der Grund dieser Steigerung auch in den beim Sintern entstandenen Zweitphasen liegen kann.

Abstract

Frau Teresa Go, M.Sc.

First referee: Professor Jesus Gonzalez-Julian

Synthesis of Cr₂AlC MAX phase composites and determination of their oxidative properties

Three different ceramic matrix composites (CMCs) were produced using Cr₂AlC as a matrix, and carbon, SiC, and Al₂O₃ short fibers as a secondary phase. Cr₂AlC powders were synthesized by solid-state reaction, followed by mixing with the fibers, and full densification using a field-assisted sintering technique (FAST/SPS). Carbon fibers react strongly with Cr₂AlC, meaning that these composites are not suitable for use, while the reaction of SiC fibers is less strong. The composites containing alumina fibers do not exhibit any reaction. Oxidation tests of the monolithic Cr₂AlC and the composites were performed by thermogravimetric analysis. Of all the chosen CMCs, 10 wt.% SiC fibers resulted in the lowest mass gain. The parabolic and cubic rates of oxidation were determined to find the best fitting calculation. The overall oxidation response is parabolic. The alumina layer formed at 1000 °C is well attached and the oxidation response is good. However, at 1200 °C, this layer detached for monolithic material and 10 wt.% Al₂O₃ fibers. In long-term oxidation tests at 1200 °C for 4 weeks, a strong reaction of the CMCs in contrast to the monolithic material is observed. The oxidation response of the alumina fiber CMC is good under realistic conditions using a burner rig for cyclic oxidation, as defects or degradation are barely visible, and the alumina layer is well attached. The mechanical reinforcement effect of the fibers was implemented by measuring the compressive strength at room temperature and 900 °C. This reinforcement is clearly evident here. CMCs with Al₂O₃-fibers withstand higher compressive stresses than monolithic material. The highest compressive stresses are measured in CMCs with SiC fibers, whereby the reason for this increase can also lie in the secondary phases that arise during sintering.

Inhalt

1	Einleitung.....	3
2	Grundlagen.....	6
2.1	MAX-Phasen	6
2.1.1	MAX-Phasen im Allgemeinen.....	6
2.1.2	Cr ₂ AlC im Allgemeinen	10
2.1.3	Oxidation von MAX-Phasen und im Besonderen von Cr ₂ AlC.....	12
2.2	Keramische Verbundwerkstoffe	16
2.2.1	Keramikfasern	19
2.2.2	CMCs mit MAX-Phasen-Matrix.....	20
3	Verfahren und Methoden	22
3.1	Sintern	22
3.1.1	Feldunterstützte Verdichtung und Synthese	22
3.2	Partikelgrößenbestimmung	24
3.3	Röntgendiffraktometrie	24
3.4	Mahlen.....	25
3.5	Dichtemessung.....	26
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	26
3.7	Thermogravimetrie.....	28
4	Zielsetzung	30
5	Experimentelles	31
5.1	Synthese von hochreinem Cr ₂ AlC.....	31
5.1.1	Rohmaterialien.....	31
5.1.2	Mischen der Rohmaterialien	31
5.1.3	Synthese und Analysen.....	32
5.1.4	Mahlen des Blockmaterials.....	32
5.1.5	Sintern des Cr ₂ AlC-Pulvers	33
5.2	Herstellung von Kompositen	33
5.2.1	Dispersion der Fasern	33
5.2.2	Sintern und Analyse der Komposite	34
5.3	Zusammenfassung Experimentelles	37
6	Ergebnisse.....	38
6.1	Synthese von Cr ₂ AlC	38
6.1.1	Analyse der Rohmaterialien	38
6.1.2	Vergleich der Mischmethoden	40
6.1.3	Vergleich der drei Synthesewege	41

6.1.3.1	Chrom, Aluminium, Kohlenstoff	41
6.1.3.2	Chromcarbid, Aluminium, Chrom	46
6.1.3.3	Aluminiumchrom, Kohlenstoff.....	50
6.1.4	Mahlversuche.....	51
6.1.5	Sintern des Cr ₂ AlC-Pulvers	53
6.1.5.1	Freies Sintern.....	54
6.1.5.2	FAST/SPS	58
6.1.6	Synthese von Cr ₂ AlC: Zusammenfassung.....	61
6.2	CMCs	63
6.2.1	Dispersion und Reaktivität der Fasern.....	63
6.2.1.1	Carbonfasern	65
6.2.1.2	SiC-Fasern.....	68
6.2.1.3	Al ₂ O ₃ -Fasern	73
6.2.1.4	Zusammenfassung der Dispersion und Reaktionen	75
6.2.2	Oxidation der CMCs	76
6.2.2.1	Langzeit-Oxidation im Ofen.....	76
6.2.2.2	Thermogravimetrie	81
6.2.2.3	Zyklerversuche im Brennerstand.....	90
6.2.3	Mechanische Eigenschaften der CMCs.....	96
6.2.3.1	Bruchverhalten	96
6.2.3.2	Druckfestigkeit	96
7	Zusammenfassung und Ausblick	102
8	Literaturverzeichnis.....	107
9	Abbildungsverzeichnis	113
10	Tabellenverzeichnis.....	117
11	Danksagung.....	118

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der Gesellschaft ist die Energiewende. Für diese sind neue Hochtemperaturmaterialien notwendig, um Batterien, Brennstoffzellen und Turbinen umweltverträglicher und effizienter zu machen. Durch eine höhere Effizienz können Rohstoffe in der Energieerzeugung eingespart werden und somit kann die Umwelt entlastet werden. Heutzutage werden Gasturbinen sowohl zur Stomerzeugung als auch in der Flugzeugindustrie benötigt. Ökologisch und ökonomisch ist es sinnvoll, dabei eine möglichst hohe Effizienz zu erreichen, denn durch effiziente Prozesse können Kosten, Emissionen und der Treibstoffverbrauch auf ein Minimum reduziert werden. Durch möglichst hohe Temperaturen kann die Effizienz der Turbinen erhöht werden, wodurch andererseits die thermische Belastung der Bestandteile steigt [1, 2]. Neben hohen Temperaturen sind weitere Herausforderungen für die Entwicklung der Turbinenschaufeln die aggressive Atmosphäre aus Luft, Verbrennungsgasen und Wasserdampf und die starke mechanische Belastung. In den letzten Jahren hat sich die Forschung an Hochtemperaturmaterialien auf Superlegierungen und keramische Faserverbundmaterialien (Ceramic matrix composites, CMCs) fokussiert. Mit einer Betriebstemperatur von 1150 °C nähern sich die einkristallinen Nickel-Basis-Superlegierungen physikalischen Limits wie dem Schmelzpunkt (1350 °C) an. Aus diesen Limits ergibt sich eine geringe Weiterentwicklung der bestehenden Materialsysteme (Steigerung der Betriebstemperatur um circa 3 °C/Jahr) [1]. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Betriebstemperatur auf über 1200 °C ist der Einsatz von CMCs. Hierbei wurden bisher als Werkstoffe besonders Siliziumcarbid (SiC), Kohlenstoff und Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit Faserverstärkung betrachtet [3]. Durch eine Faserverstärkung der technischen Keramiken wird der mechanischen Eigenschaft der Sprödigkeit monolithischer Keramikbauteile entgegengewirkt. CMCs sind derzeit ein viel diskutiertes Thema, da sie die Zukunft der Hochtemperatur-Strukturmaterialien sein können. Limitiert wird ihr Einsatz durch komplexe Herstellungsrouten und dadurch bedingt sehr hohe Preise für fertige Bauteile mit definierter Geometrie [4]. Neben klassischen Keramiken als Matrixwerkstoff für CMCs weisen die so genannten MAX-Phasen interessante Eigenschaften auf. Im Gegensatz zu SiC oder Al_2O_3 sind sie besser bearbeitbar, es ist zum Beispiel möglich, sie mit einem Fuchsschwanz zu sägen. Die maximale Verwendungstemperatur von Turbinenschaufeln kann durch die Verwendung von MAX-Phasen um circa 100 °C gegenüber momentan verwendeten Nickel-Basis-Superlegierungen gesteigert werden. Superlegierungen werden zum Beispiel in oxidierenden Atmosphären, Temperaturen über dem Schmelzpunkt der Legierungen oder vor dem Eindringen von korrosiven Partikeln mit einer Wärmedämmschicht (thermal barrier coating, TBC) geschützt, welche aus einer porösen Oxidschicht und einem darunter liegenden Bondcoat bestehen. Durch die hervorragende Übereinstimmung der Wärmeausdehnungskoeff-

Einleitung

fizienten (coefficient of thermal expansion, CTE) der MAX-Phasen, der Standard-TBC-Materialien und des thermisch gewachsenen Oxids (TGO) α - Al_2O_3 , können die thermischen Spannungen im Vergleich zu herkömmlichen Hochtemperaturlegierungen um fast eine Größenordnung reduziert werden [5-7]. Dadurch kann die Lebensdauer des gesamten Systems verlängert werden. Außerdem sind aufgrund der starken Haftung, Kompatibilität und Bildung eines TGO keine Bond-Coats mehr erforderlich, was die Verarbeitung vereinfacht [8, 9]. Nickel-Basis-Superlegierungen enthalten einige Elemente, bzw. sind mit diesen dotiert, deren Vorräte begrenzt, bzw. bedroht sind. Zudem können diese Elemente giftig für die Umwelt und den Menschen sein. MAX-Phasen hingegen, welche sich für den Einsatz in Turbinen eignen, bestehen aus den Elementen Aluminium, Titan, Chrom und Kohlenstoff, welche in großen Mengen vorhanden sind, im Allgemeinen keine Gesundheitsgefahr darstellen und vergleichsweise günstig sind.

Diese Arbeit entsteht im Rahmen des BMBF-Programms „Nachwuchsgruppen“ unter dem Thema „MAX phase composites: new materials for elevated temperature service (MAXCOM, Fördernummer: 03SF0534)“. Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung einer neuen Klasse von CMCs zur Erhöhung der Betriebstemperatur von Energieerzeugungssystemen, was zu höheren Wirkungsgraden und weniger schädlichen Emissionen führt. Darüber hinaus sind die vorgeschlagenen CMCs leichter und widerstandsfähiger gegenüber oxidierenden und korrosiven Atmosphären als die derzeit verwendeten Superlegierungen, wodurch das Gewicht der Komponenten um 40 bis 60 % verringert werden kann. Als Matrixmaterial werden die harten und gleichzeitig leicht zu bearbeitenden keramischen MAX-Phasen eingesetzt. MAX-Phasen sind ternäre Carbide und Nitride, deren Eigenschaften den Spalt zwischen Keramiken und Metallen überbrücken. Bei der Abkürzung MAX steht M für ein frühes Übergangsmetall, A für ein A-Gruppenelement und X für Kohlenstoff oder Stickstoff. Dieses neue Konzept der MAX-Matrix-Verbundwerkstoffe wird zur Entwicklung von Materialien führen, die eine hohe Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und leichter Zerspanbarkeit aufweisen und somit die Eigenschaften von Keramik- und Metallwerkstoffen miteinander verbinden. Durch den Einsatz von Kurzfasern und einfache, kostengünstige Herstellungsrouten wird die Hochskalierung auf industrielles Niveau erleichtert.

In dem Projekt MAXCOM werden die beiden MAX-Phasen Ti_3SiC_2 und Cr_2AlC genauer untersucht. Diese wurden aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ausgewählt: Hochtemperaturbeständigkeit, hohe Bruchzähigkeit, leichte Zerspanbarkeit und hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit [10]. Durch die eingesetzten Keramikfasern, hier Carbonfasern, SiC -Fasern und Al_2O_3 -Fasern, werden die Zugfestigkeit, die Schadenstoleranz und die Kriechbeständigkeit verbessert. In dieser Arbeit wird nur die MAX-Phase Cr_2AlC betrachtet und besonders auf die Oxidationsbeständigkeit der daraus hergestellten Komposite hin untersucht. Eine

Analyse der mechanischen Verstärkungswirkung der Fasern auf das Material rundet die Arbeit ab.

thermische und elektrische Leiter, beständig gegen chemischen Angriff und haben relativ niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten [13]. Mechanisch können sie jedoch nicht unterschiedlicher sein. Sie sind relativ weich und die meisten sind leicht zu bearbeiten, thermoschockresistent und beschädigungstolerant. Darüber hinaus sind einige ermüdungs-, kriech- und oxidationsbeständig. Die Haupteigenschaften der MAX-Phasen lassen sich auf ihre Kristallstruktur zurückführen. Durch den lamellaren Aufbau und die oben erwähnte, relativ gesehen geringere Bindung zwischen den M- und den A-Elementen können die Ebenen, bei Einwirkung mechanischer Kräfte, aufeinander abgleiten. Durch diese, im Vergleich zu konventionellen Keramiken, schwache Bindung der einzelnen Ebenen, können die MAX-Phasen leicht bearbeitet und verformt werden. Zu diesem Zeitpunkt ist bekannt, dass Basalebeneversetzungen (basal plane dislocation, BPD) in den MAX-Phasen bei Umgebungstemperaturen reichlich vorhanden, mobil und in der Lage sind, sich zu vermehren. Da die Versetzungen jedoch auf die Basalebene beschränkt sind, ist die Anzahl der Gleitsysteme geringer als die für polykristalline Duktilität erforderlichen fünf Gleitsysteme. Daher nehmen die MAX-Phasen eine Position zwischen Metallen und Keramiken ein, indem sie unter eingeschränkten Verformungen oder hohen Temperaturen pseudoduktill sind, aber bei Raumtemperatur spröde sind, insbesondere bei Spannung [16]. Die Beschränkung der Versetzungen auf die Basalebene führt wiederum zu einem wichtigen Mikromechanismus, der in den MAX-Phasen auf allen Längenskalen allgegenwärtig ist, nämlich der Knickbandbildung (KB), siehe Abbildung 2.2 [17, 18]. Wenn die MAX-Phasen belastet werden, verformen sich zunächst die "weichen" Körner - diejenigen mit Basalebene, die für ein leichtes Gleiten günstig orientiert sind und veranlassen im Gegenzug die "harten" Körner, beginnende Knickbänder (incipient kink bands, IKB) zu entwickeln. Letztere sind koaxiale Versetzungsschleifen, die, solange ihre Enden nicht durchtrennt werden, spontan und vollständig reversibel sind. Bei weiterer Erhöhung der aufgetragenen Last, wenn der Polykristall nicht durch Scherbandbildung oder Bruch versagt, führen die IKBs zu mobilen Versetzungswänden (mobile dislocation walls, MDW) und schließlich zu permanenten Knickbändern. Bei höheren Temperaturen sind die Korngrenzen weich und die IKBs entwickeln sich zu MDWs und KBs, die zu Delamination auf Einzelkornniveau und erheblicher Plastizität führen, das heißt sie durchlaufen einen Übergang von Sprödigkeit zu Duktilität (brittle to plastic transition, BPT), oberhalb dessen sie auch unter Spannung sehr duktil sind [19]. MAX-Phasen sind sehr ermüdungsresistent, da sie auf zyklische Belastung mit vollständig reversiblen, dehnungsunabhängigen, hysterischen Spannungs-Dehnungs-Schleifen reagieren [20]. Bei Raumtemperatur können sie auf Spannungen von bis zu 1 GPa komprimiert werden und sich beim Entfernen der Last vollständig erholen, während etwa 25 % der mechanischen Energie abgeführt werden [17]. Zu diesem Zeitpunkt wird angenommen, dass IKBs, die sich während der Belastung bilden und bei der Entlastung wieder verschwinden, für diesen nichtlinearen elastischen Effekt verantwortlich sind. Oberhalb der BTP-Temperatur findet eine Verfestigung

statt, da die Spannungs-Dehnungs-Schleifen offen und dehnungsratenabhängig sind, jedoch mit zunehmender Zyklenzahl kleiner werden. Praktisch gesehen, sollte dieser Effekt nicht überschätzt werden, da MAX-Phasen auch bei hohen Temperaturen einen großen Anteil destruktiver Schwingungen ohne Schäden aufnehmen können [17, 20].

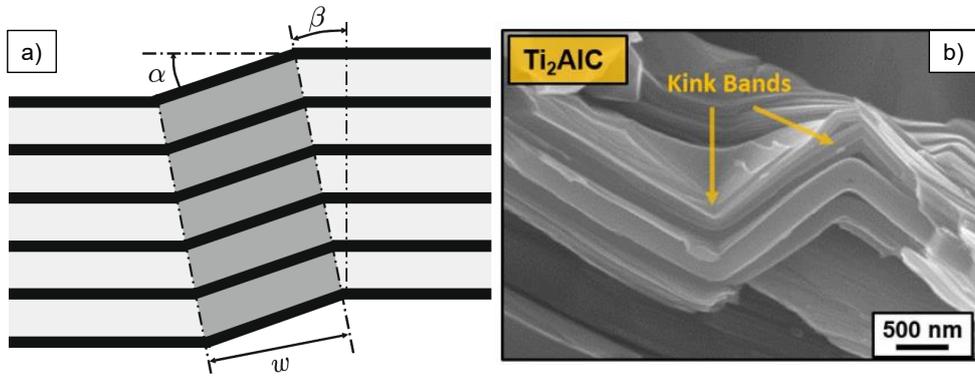


Abbildung 2.2: a) Knickband mit den beschreibenden Parametern; α : Winkel der Ebenen β : Winkel des Knickbandes w : Breite des Knickbandes aus [21], b) Knickbänder in Ti_2AlC aus [14]

Die Druckfestigkeit bei Raumtemperatur von polykristallinen MAX-Phasen hängt stark von deren Zusammensetzung und Korngröße ab. Sie liegt mit Werten zwischen 300 MPa und 2 GPa höher als die Zug- und Biegefestigkeiten, wie bei Keramiken üblich [12, 13]. Das Versagen bei Raumtemperatur unter Druck ist spröde, jedoch nicht durch zerbrechen, sondern entlang von Ebenen, welche um $30^\circ - 40^\circ$ zur Druckachse geneigt sind [22]. Die meisten MAX-Phasen sind ausgezeichnete, metallische elektrische Leiter mit spezifischen elektrischen Widerständen, die bei Raumtemperatur meist im engen Bereich von $0,2 - 0,7 \mu\Omega \cdot m$ liegen [12, 23]. Wie bei anderen metallischen Leitern nehmen ihre spezifischen Widerstände mit steigenden Temperaturen zu [13]. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Partikelgröße und durch Sekundärphasen/Verunreinigungen und Mischkristalle beeinflusst, die zu Streuungen führen.

Thermisch haben MAX-Phasen viel gemeinsam mit ihren MX Gegenstücken, das heißt, sie sind gute Wärmeleiter, weil sie gute elektrische Leiter sind. Bei Raumtemperaturen liegen ihre Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von $12 - 60 W/(m \cdot K)$. Wie bei der elektrischen Leitfähigkeit zeigen einige MAX-Phasen größere thermische Leitfähigkeiten als ihre entsprechenden Übergangsmetalle [13, 23]. Diese thermische Leitfähigkeit ist die Summe der Phononen- und Elektronenleitfähigkeit, wobei jeder Teil von verschiedenen Faktoren abhängt, z.B. Temperatur, Korngröße, Zusammensetzung (insbesondere das „A“-Element) und sekundäre Phasen/Verunreinigungen [14, 24]. Insgesamt sind MAX-Phasen aufgrund der M-X-Bindungen gute Phononenleiter, und dabei besonders Al-haltige Zusammensetzungen, da Aluminium leicht und mobil ist. Was die Reaktion bei hohen Temperaturen (über 1300 K) betrifft, so weist Ti_2AlC dank seiner hohen Phononenleitfähigkeit eine der höchsten Wärmeleitfähigkeiten auf.

Diese experimentellen Daten stehen in guter Übereinstimmung mit der Berechnung der Phononenleitfähigkeit nach der Debye-Theorie [25].

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten (coefficient of thermal expansion, CTE) der MAX-Phasen liegen im Bereich von $5 - 10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und sind relativ niedrig, wie für feuerfeste Feststoffe erwartet [26]. Ausnahmen sind einige chromhaltige Phasen mit CTEs im Bereich von $12 - 14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, wie z.B. Cr_2AlC . Die MAX-Phasen zeigen größtenteils eine geringe Anisotropie in der thermischen Ausdehnung, meist mit einer höheren thermischen Ausdehnung in c- als in a-Richtung [27-29]. Die geringere Wärmeausdehnung in a-Richtung ist offenbar auf die stärkere M-X-Bindung als die M-A-Bindung in c-Richtung zurückzuführen. Im Allgemeinen liegen die CTEs der MAX-Phasen zwischen nichtoxidischen Keramiken ($1 - 7,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) und Metallen (ab $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) und liegen damit im Bereich konventioneller thermischer Barrierschichten (TBCs) wie YSZ ($10 - 11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) und thermisch gewachsenen Oxid (TGO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $8,5 - 9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), wie sie z.B. in Turbinenschaufeln eingesetzt werden. Damit bieten MAX-Phasen in diesem Bereich eine Möglichkeit die dort bisher üblichen Werkstoffe zu ersetzen oder als Schutzschicht zu ergänzen. Die gute Anpassung der CTEs reduziert etwa 1/7 der thermischen Grenzflächenspannungen im Vergleich zu konventionellen, metallischen Hochtemperatur-Systemen [7, 8, 14, 30]. Bei hohen Temperaturen schmelzen die MAX-Phasen nicht kongruent, sondern zersetzen sich peritektisch zu A-reichen Flüssigkeiten und M_{n+1}X_n -Carbiden oder -Nitriden. Die thermische Zersetzung erfolgt durch den Verlust des A-Elements und die Bildung von höheren n-haltigen MAX Phasen und / oder MX. Einige MAX-Phasen, wie Ti_3SiC_2 , sind bei Zersetzungstemperaturen über $2.300 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr feuerfest [13]. Elastisch gesehen sind die MAX-Phasen sehr steif mit nahezu isotropen Elastizitäts- und Schermodulen bei Raumtemperatur im Bereich von 178–362 GPa bzw. 80–142 GPa [12]. Die Kristallstruktur der MAX-Phasen bestimmt ihr ungewöhnliches Verhalten: die M-A-Bindung hat einen metallischen Charakter, die M-X-Bindung hingegen einen gemischten kovalenten/metallischen/ionischen Charakter. Da die Dichten einiger MAX-Phasen so niedrig sind ($4-5 \text{ g/cm}^3$) können ihre spezifischen Steifigkeitswerte ziemlich hoch sein [31]. Beispielsweise ist die spezifische Steifheit von Ti_3SiC_2 mit Si_3N_4 vergleichbar und ungefähr dreimal so hoch wie die von Titanmetall. Aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen werden einige MAX-Phasen derzeit für strukturelle und nicht strukturelle Hochtemperaturanwendungen in Betracht gezogen. Ihre Oxidationsbeständigkeit bestimmt jedoch ihre Nützlichkeit in der Luft. Einige MAX Phasen, die Aluminium enthalten (hauptsächlich Ti_2AlC , Cr_2AlC und Ti_3AlC_2), weisen eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit und ein Selbstheilungsverhalten unter aggressiven Umgebungen dank der In-situ-Bildung von einer äußeren, dichten und gut anhaftenden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf [32-35]. Die Bildung dieser Schicht wird in Kapitel 2.1.3 – Oxidation von MAX-Phasen und im Besonderen von Cr_2AlC - eingehend erklärt. Die oxidationsbeständigste MAX-Phase ist Ti_2AlC , da sie eine stabile und

schützende Al_2O_3 -Schicht bildet, die über 10.000 Zyklen ohne Abplatzungen oder Risse bei bis zu 1.350 °C standhält [36]. Die Oxidationsbeständigkeit von Cr_2AlC ist ebenfalls hervorragend, da es ebenfalls eine schützende Al_2O_3 -Schicht bildet, hier platzt jedoch die Oxidschicht während der thermischen Beanspruchung ab [37].

Problematisch bei der Herstellung von MAX-Phasen im Allgemeinen ist die Reinheit der hergestellten Phasen. Aktuell ist es schwierig, hohe Reinheiten der Phasen, besonders bei größeren Produktionsmengen, zu erreichen. In vielen Synthesen treten Zweitphasen auf, welche die Eigenschaften der Phasen entscheidend beeinflussen können. Bei der Synthese von Ti_3SiC_2 tritt häufig Ti_2SiC auf und umgekehrt [38-41], bei Ti_2AlC treten die Phasen Ti_3AlC_2 , TiC und TiAl auf [42, 43] und bei der Synthese von Cr_2AlC sind die Phasen Cr_7C_3 , Al_4C_3 , Al_2O_3 und andere oft ebenfalls vorhanden [44-46]. Die unerwünschten Zweitphasen treten aufgrund der Reaktionen der Ausgangsmaterialien bei der Synthese auf. Oft sind sie Zwischenprodukte oder, bei zu hohen Synthesstemperaturen und/oder -zeiten, Zerfallsprodukte der jeweiligen MAX-Phase. Im folgenden Kapitel werden einige, verschiedene Synthesewege von Cr_2AlC detaillierter beschrieben.

2.1.2 Cr_2AlC im Allgemeinen

Die hier im Fokus stehende Phase Cr_2AlC wurde insgesamt weniger untersucht als die vorher erwähnten Phasen Ti_2AlC oder Ti_3SiC_2 , birgt jedoch aufgrund ihrer guten Oxidationseigenschaften ein hohes Potential für Hochtemperaturanwendungen [37]. In Tabelle 2.1 sind weitere Eigenschaften von Cr_2AlC zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Eigenschaften von Cr_2AlC

Eigenschaft	Wert	Quelle
Dichte ρ	5,24 g/cm ³	[31]
	3,5 GPa	[24]
Härte H	5,2 GPa	[47]
	5,3 GPa	[45]
E-Modul E	245 GPa	[31]
	228 GPa	[24]
Biegefestigkeit σ_{Biegung}	378 MPa	[24]
	483 MPa	[47]
Druckfestigkeit σ_{Druck}	1159 MPa	[47]
	997 MPa	[48]
Thermischer Ausdehnungskoeffizient CTE	$13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	[24]
	$12,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	[49]

Für MAX-Phasen typisch sind der moderate Ausdehnungskoeffizient und die im Vergleich zu Metallen geringe Dichte und die geringe Härte. Insgesamt sind sie leicht zu bearbeiten, schadenstolerant und thermoschockresistent [16, 24, 31, 47].

Im Folgenden werden einige Herstellmethoden von Cr_2AlC aus der Literatur vorgestellt [44-46, 50-54], in welchen versucht wird, möglichst reines Cr_2AlC herzustellen. Duan et. al. haben Cr_2AlC aus Chrom-, Aluminium- und Graphit-Pulver (Mengenverhältnis 2:1,15:1) synthetisiert [45]. Es wird jeweils mehr Aluminium hinzugegeben als stöchiometrisch benötigt werden sollte, da dieses bereits bei 661 °C schmilzt und somit teilweise für die spätere Reaktion verloren geht. Ohne einen Überschuss in den Ausgangspulvern ist später keine stöchiometrische Zusammensetzung möglich [24]. In einem zweiten Schritt wurden möglichst dichte Probenkörper durch Spark-Plasma-Sintern (SPS) hergestellt. Eine relative Dichte von 98 % ist möglich. Die Korngröße vor dem zweiten Behandlungsschritt ist ausschlaggebend für die späteren Eigenschaften, wie zum Beispiel die Härte. Proben aus grobem Pulver sind weicher ($3,4 \pm 0,2$ GPa) als Proben aus feinem Pulver ($5,3 \pm 0,9$ GPa). Insgesamt wird die Herstellung von reinem Cr_2AlC als sehr schwierig beschrieben, bei Duan et. al. treten Unreinheiten in Form von Zweitphasen (CrAl , C, Cr) auf [45]. Die Bildung von Cr_2AlC , ebenfalls aus Chrom-, Aluminium- und Graphit-Pulver, jedoch mit einem Mengenverhältnis von 2:1,2:1 wurde von Tian et. al. untersucht [53]. Die Heißpressversuche wurden bei Temperaturen von 850 °C bis 1450 °C in Argon durchgeführt. Bereits bei der niedrigsten Temperatur sind Anteile der gewünschten MAX-Phase vorhanden. Ab 1350 °C liegt laut den XRD-Analysen in diesen Versuchen reines Cr_2AlC vor. In vorherigen Untersuchungen wurde, ebenfalls durch Heißpressen, keine reine Phase synthetisiert, da Cr_7C_3 auftrat [24]. Beim Heißpressen reagiert die Oberfläche des Materials mit dem Presswerkzeug, welches meistens aus Graphit besteht. Dadurch sind in Randbereichen der Probe hohe Kohlenstoffgehalte zu finden. Diese Bereiche werden vor der Weiterverarbeitung in einem zusätzlichen Prozessschritt entfernt.

Die Herstellung von Cr_2AlC in nur einem Schritt wurde ebenfalls untersucht. Bei Gonzalez et. al. werden die elementaren Ausgangspulver gemischt (Verhältnis 2:1,1:1) und direkt in das Graphit-Werkzeug zum Spark-Plasma-Sintern (SPS) gegeben [44]. Hierbei wird bei keiner der gewählten Temperaturen reine MAX-Phase synthetisiert. Bei 1300 °C ist der Zweitphasengehalt von Cr_7C_3 am geringsten. Bei 1400 °C steigt dieser aufgrund der Degradation von Cr_2AlC wieder an. Vermutlich ist die geringe Haltezeit (10 min) bei hohen Temperaturen ein Grund für die unvollständige Reaktion der Ausgangspulver. Im Vergleich zum freien Sintern entstehen bei 1400 °C weniger Unreinheiten, was ebenfalls für diese Theorie spricht, da, hier beim SPS, weniger Zeit zur Degradation gegeben ist. Im Vergleich zum freien Sintern (64,1 %) sind die SPS-Proben wesentlich dichter (97,1 %) [44].

In weiteren Versuchen wurden bei Li et. al. die Ausgangspulver vor der Wärmebehandlung mechanisch legiert, also hohen mechanischen Kräften ausgesetzt [54]. Dazu wurde eine

Planetenmühle und Mahlkugeln aus Stahl (Gewichtsverhältnis zwischen Kugeln und Pulver 20:1) eingesetzt. Bereits nach einer Stunde bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 rpm verschwindet der Kohlenstoffreflex aus den XRD-Diagrammen, sodass Graphit entweder eine amorphe Struktur angenommen hat oder in die umgebenden Metalle diffundiert ist. Die entstandenen Pulver wurden bei 850 °C, 1000 °C und 1100 °C heißgepresst. Bereits bei 850 °C ist die Hauptphase Cr₂AlC mit Unreinheiten aus AlCr₂, Cr₂₃C₆ und Cr vorhanden. Bei 1000 °C sind noch geringe Anteile AlCr₂ detektierbar, welche bei 1100 °C verschwinden [54].

Zhu et. al. verfolgen mit dem Einsatz von Chromcarbid (Cr₃C₂), Aluminium und Chrom einen weiteren Syntheseweg [46]. Die Ausgangspulver werden in Ethanol für eine Stunde gemischt, getrocknet und anschließend bei 1400 °C für 2 Stunden heißgepresst. Es wird ein Aluminiumüberschuss von 10 % eingesetzt. Hierbei wird laut XRD-Analysen reines Cr₂AlC analog zur Reaktionsgleichung (2-1) hergestellt.



In einer zweiten Versuchsreihe wird durch die Zugabe von Cr₂O₃ zur Pulvermischung in situ Al₂O₃ hergestellt, welches die Schadenstoleranz (Bruchzähigkeit) optimal bei einem Gehalt von 11 vol.-% erhöht. Dieses Al₂O₃ lagert sich an den Korngrenzen des Cr₂AlC an. Die Biegefestigkeit und die Vickershärte steigen mit zunehmendem Gehalt von Al₂O₃ an [46]. In vielen oben beschriebenen Versuchen wird die Reinheit lediglich mittels XRD bestimmt. Da dieses Verfahren jedoch ein Detektionslimit von 1-2 gew.-% der vorhandenen Phasen hat, besteht die Möglichkeit, dass die synthetisierten MAX-Phasen geringe Mengen Zweitphasen enthalten, die nicht entdeckt und beschrieben werden.

2.1.3 Oxidation von MAX-Phasen und im Besonderen von Cr₂AlC

Als Oxidation wird hier die Reaktion der MAX-Phasen mit Sauerstoff bezeichnet. Im Allgemeinen läuft die Oxidation der MAX-Phasen nach folgender Reaktion ab:



Sie führt z. B. die Oxidation von Ti₃SiC₂ zur Bildung einer äußeren reinen TiO₂-Schicht und einer inneren Schicht, die aus TiO₂ und SiO₂ besteht [55]. Ti₂InC oxidiert zu TiO₂ und In₂O₃ [6]; Ti₂SC bildet TiO₂ und SO₂-Gas [56] und Ti₂SnC oxidiert zu SnO₂ und TiO₂ [57]. Einige MAX-Phasen-Zusammensetzungen, die Aluminium als A-Element enthalten, sind in der Lage, auf der Oberfläche eine α-Al₂O₃-Schicht zu bilden, die bei Temperaturen bis zu 1400 °C vor weiterer Sauerstoffdiffusion nach innen schützt [5]. Leider bilden nicht alle Al-basierten MAX-Phasen eine äußere Aluminiumoxid-Schutzschicht, da die M- und A-Elemente bei der Oxidation konkurrieren [32]. Bei niedrigen Temperaturen von circa 600-900 °C bilden Ta₂AlC, V₂AlC und Nb₂AlC die M-Oxide Ta₂O₅, V₂O₅ und Nb₂O₅ [58-60]. Die drei Max-Phasen Ti₂AlC, Ti₃AlC₂

und Cr_2AlC bilden die schützende Al_2O_3 -Schicht und sind damit gute Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen [61-64]. Sundberg et. al. fanden auf Ti_2AlC eine circa $15\ \mu\text{m}$ dicke Al_2O_3 -Schicht nach 8000 Temperatur-Zyklen zwischen $1350\ \text{°C}$ und Raumtemperatur [36]. Bei den Titanhaltigen Verbindungen bildet sich Al_2O_3 , obwohl im direkten Verhältnis 2- bis 3-mal mehr Titan als Aluminium vorhanden ist. Die Bildung von diesem Al_2O_3 ist ein weiteres Beispiel für die Reaktivität und die schwächeren Bindungsenergien des A-Gruppen-Elements gegenüber den M_{n+1}X_n -Blöcken. Cr_2AlC ist jedoch die einzige bekannte MAX-Phasenzusammensetzung, die eine poröse Zwischenschicht (Cr_7C_3) zwischen der schützenden Aluminiumoxidschicht und dem nicht umgesetzten Material bildet [32]. An dieser Stelle ist es aufschlussreich, die Frage zu stellen: Warum bildet Cr_2AlC eine Cr_7C_3 -Schicht, während die meisten anderen MAX-Phasen, vor allem die Titan-haltigen, dies nicht tun? Die einfachste Antwort ist, dass bei letzteren die sich bildende Aluminiumoxidschicht nicht völlig undurchlässig für die Diffusion von Kohlenstoff nach außen ist. Im Fall von Cr_2AlC muss man auf das Gegenteil schließen, hier findet lediglich eine Diffusion des „A“-Elements Aluminium zur Oberfläche der Probe statt, an welcher dieses mit Sauerstoff zu Aluminiumoxid reagiert, siehe Abbildung 2.3. Dies gilt insbesondere bei niedrigeren Temperaturen. Zum Beispiel ist die Oxidschicht, die sich auf Cr_2AlC bildet, nach 20 h bei $1000\ \text{°C}$ $400\ \text{nm}$ dick. Unter den gleichen Bedingungen ist die Oxidschicht, die sich auf Ti_2AlC bildet, mit $1,5\ \mu\text{m}$ etwa dreimal so dick [65].

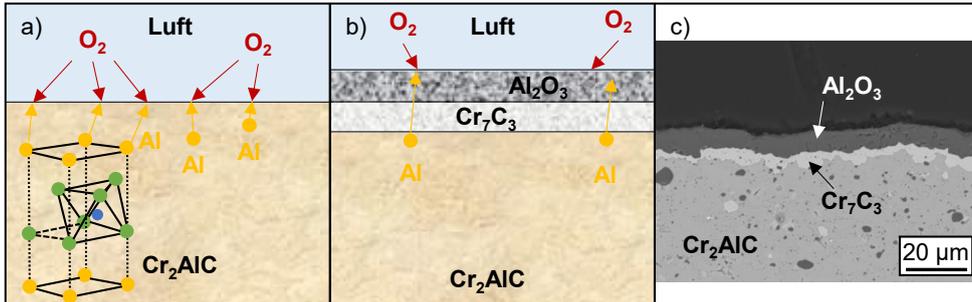
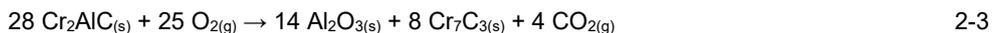


Abbildung 2.3: Cr_2AlC a) zu Beginn und b) während der Oxidation, c) Elektronenmikroskopiebild nach der Oxidation

Das Wachstum der Oxidschicht bei Cr_2AlC ist besonders auf eine Korngrenzendiffusion des Aluminiums zur Oberfläche hin zurückzuführen. Dieser Unterschied in der Kinetik kann möglicherweise mit dem Vorhandensein von gelöstem Chrom in den sich bildenden Al_2O_3 -Schichten und/oder einer geringeren Korngrenzendiffusion durch die Oxidschicht zusammenhängen. Zu Beachten ist, dass das Verhalten von Cr_2AlC nicht auf die Stabilität von Cr_7C_3 gegenüber z. B. TiC_x zurückgeführt werden kann, da letzteres deutlich stabiler ist. Es ist auch unwahrscheinlich, dass das anomale Verhalten mit einer geringen Diffusivität von Aluminium in Cr_2AlC zusammenhängt, da es keinen Grund zu der Annahme gibt, dass sich diese wesentlich von der in Ti_2AlC unterscheidet und schnell genug ist, um eine Verarmung von Aluminium

an der Oxid/Ti₂AlC-Grenzfläche zu verhindern [13]. Ein weiterer Beleg für die Schlussfolgerung, dass sich die Al₂O₃-Oxidschicht, die sich auf Cr₂AlC bildet, von der auf Ti₂AlC unterscheidet, findet sich in der über zwei Größenordnungen besseren Korrosionsbeständigkeit von Cr₂AlC gegenüber der Oxidation in Gegenwart von Na₂SO₄ als Ti₂AlC oder Ti₃AlC₂ [66]. Cr₂AlC zeigt ein ausgezeichnetes Oxidationsverhalten in Luft bis 1000 °C (Oxidationsrate von 1,1·10⁻¹¹ kg² m⁻⁴ s⁻¹ bei 1000 °C) und eine gute Reaktion bis 1200 °C (Oxidationsrate von 5,6·10⁻¹⁰ kg² m⁻⁴ s⁻¹ bei 1200 °C) [66, 67]. Die Oxidationsbeständigkeit beruht auf der oben beschriebenen Schichtstruktur, wodurch die Oxidation wesentlich verlangsamt wird [63]. Die Bildung einer porösen Cr₇C₃-Schicht unter der Al₂O₃-Schicht begrenzt jedoch dieses Oxidationsverhalten bei höheren Temperaturen. Darüber hinaus spielen Sekundärphasen wie Carbide, die typischerweise während des Synthesevorgangs gebildet werden, eine bestimmende Rolle bei der Oxidationsreaktion. Im Folgenden werden die bisherigen Erkenntnisse zur Oxidation von Cr₂AlC vorgestellt. 2007 stellten Lee und Park auf der Grundlage eines Pt-Markertests vor, dass die primäre Bildung der α-Al₂O₃-Schicht auf der Diffusion von Sauerstoff nach innen beruht [68]. Ein Jahr später zeigten Tian et. al., basierend auf der Mikrostruktur und der Phasenzusammensetzung der oxidierten Oberfläche, eine nach außen gerichtete Diffusion von Aluminium. Gleichzeitig erfolgt eine Sauerstoffdiffusion nach innen, um die α-Al₂O₃-Schicht zu bilden. Unterhalb dieser Aluminiumoxidschicht bildete sich eine poröse Schicht, die Cr₇C₃ und Cr₃C₂ enthält [69]. Lee et. al. untersuchten das Langzeitoxidationsverhalten von Cr₂AlC (360 Tage) bei Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C [64]. Sie fanden metastabile θ-Al₂O₃-Blätter auf der α-Al₂O₃-Schicht, die bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C aufgrund der θ → α-Transformation fast vollständig verschwinden. Zusätzlich bildete sich bei jeder Temperatur eine Al₂O₃-Schicht mit einer Cr₇C₃-Schicht darunter. Diese Bildung wird mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben [37, 66, 70]:



Zudem wurden 0,7 – 8,3 at.-% Chrom in der Al₂O₃-Schicht nachgewiesen. In dieser Studie wurde das Oxidationsverhalten im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1100 °C als parabolisch beschrieben, mit einer Oxidationskonstante von 7,5·10⁻¹¹ kg²m⁻⁴s⁻¹ bei 1100 °C [64]. Lin et. al. berichteten auch über parabolische Oxidationskonstanten. Sie haben mittels thermogravimetrischer Analyse Konstanten von 1,08·10⁻¹² kg²m⁻⁴s⁻¹ bei 800 °C und 2,96·10⁻⁹ kg²m⁻⁴s⁻¹ bei 1300 °C bestimmt [66]. Im Jahr 2013 untersuchten Tallman et al. die Oxidationsreaktionen von Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ und Cr₂AlC an Luft [32]. Die Aktivierungsenergie für die Oxidation von Cr₂AlC beträgt 507 ± 90 kJ/mol, was ungefähr dem Doppelten der Aktivierungsenergie von Ti₂AlC und Ti₃AlC₂ entspricht. Der Grund für diese höhere Aktivierungsenergie ist derzeit unklar. Darüber hinaus schließen sie, dass die Beschreibung des Oxidationsverhaltens von Cr₂AlC als parabolisch nicht genau ist und sogar eine kubische Oxidationskonstante lediglich eine Annäherung darstellt. Ob die Kinetik parabolisch oder kubisch ist, ist wichtig,

denn wenn die Kinetik tatsächlich parabolisch beschrieben werden kann, ist die Langzeitprognose nicht gut. Wenn die Kinetik jedoch langsamer als parabolisch ist - zum Beispiel kubisch - dann wäre die Oxidationsbeständigkeit gut genug für praktische Anwendungen [13]. Die Oxidationskinetik von Cr_2AlC ist empfindlich gegenüber verschiedenen Faktoren wie der Reinheit des Materials, sowie der Orientierung und Größe der einzelnen Körner. Infolgedessen kann die Oxidationskinetik von Cr_2AlC mit einem einfachen Modell nicht richtig beschrieben werden. Smialek schloss aus dem Vergleich verschiedener Datensätze von TGA-Untersuchungen für Cr_2AlC , dass der höhere Gewichtsverlust bei 1200 °C oder höheren Temperaturen im Vergleich mit Temperaturen darunter mit höheren Mengen an Cr_7C_3 einhergeht [71]. In einigen Materialien oxidierte Cr_7C_3 zu Cr_2O_3 . Es besteht die Möglichkeit, dass bei höheren Temperaturen flüchtige Verbindungen wie CrO_3 den Abbau-Mechanismus beschleunigen. Gonzalez et. al. untersuchen die Oxidation von Cr_2AlC mit verschiedenen, definierten Porositäten und ihren Einfluss auf die Druckfestigkeit des Materials [72]. Bei Temperaturen von bis zu 800 °C wurde fast keine Massenzunahme während der Oxidation beobachtet. Bei höheren Temperaturen ist das Verhalten von porösem und kompaktem Cr_2AlC gleich. Eine in-situ gebildete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht bedeckte nahtlos die gesamte äußere Oberfläche der Poren, selbst wenn die Probe scharfe Winkel und enge Ecken aufwies, wodurch die weitere Oxidation der porösen Proben erheblich verringert wurde. Die Druckfestigkeit der Proben betrug 73 MPa und 13 MPa bei einer Porosität von 53 Vol.-% bzw. 75 Vol.-%, die nach 1-stündiger Oxidation bei 1200 °C auf 128 MPa und 24 MPa anstieg. Die Erhöhung der Druckfestigkeit nach der Oxidation wurde durch den Wechsel vom inter- zum transgranularen Bruchmodus verursacht. Zusätzlich zu diesen Experimenten unter genau definierten und milden Bedingungen wurden Oxidationstests unter realistischen Betriebsbedingungen ähnlich den aggressiven Gasturbinenumgebungen unter Verwendung eines Brenners durchgeführt [70]. Cr_2AlC konnte aufgrund der Bildung einer dichten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mindestens 500 kurzen Belastungszyklen bei 1200 °C standhalten. Diese Schutzschicht hatte eine starke Haftung an der Cr_2AlC -Probe, die keine sichtbaren Schäden zeigte. Die thermische Belastung wird aufgrund eines gut passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) zwischen der Cr_2AlC -Probe ($12,0 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) und der Aluminiumoxid-Schicht ($9,3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) verringert. Dieses ist neben der gewundenen Grenzfläche auch ein Grund für die starke Haftung der Oxidschicht [49]. Insgesamt wurden in verschiedenen Arbeiten unterschiedliche maximale Anwendungstemperaturen für Cr_2AlC aufgrund verschieden starker Oxidation gefunden. Der Grund für die unterschiedliche Reaktion wird noch diskutiert, aber nach dem Vergleichen von Daten scheint es, dass Verunreinigungen der Cr_2AlC -Phase (hauptsächlich Cr_7C_3) eine entscheidende Rolle spielen könnten. Relativ hohe Gehalte an Karbidphasen in den Cr_2AlC -Proben können die Bildung einer kontinuierlichen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht sowie eine übermäßige Bildung von $\text{CO}_{2(g)}$ durch die folgende Reaktion behindern:



Infolgedessen wirken die Karbidpartikel als Defekt für die Bildung der Schutzschicht, während das Gas Risse und Kanäle für die nach innen gerichtete Diffusion von Sauerstoff erzeugt und somit die (teilweise) Ablösung der Oxidschicht hervorrufen kann. Die Hemmung dieses schädlichen Effekts kann mit hochreinen Cr_2AlC MAX-Phasen erreicht werden, die durch Magnetrion-Sputtern [35] oder durch Fest/Flüssig-Reaktion wie in [32] hergestellt wurden.

2.2 Keramische Verbundwerkstoffe

Als Ausgangsstoffe für Hochtemperaturanwendungen werden heutzutage häufig, aufgrund ihrer guten Formbarkeit und ihrer mechanischen Eigenschaften, Metalle, bzw. Legierungen eingesetzt. Unter extremen Temperaturen, wie zum Beispiel in Turbinen, sind Legierungen nur bedingt geeignet, da der vergleichsweise geringe Schmelzpunkt und die Anfälligkeit für Oxidationsreaktionen Hindernisse darstellen. Ihre hohe Dichte führt zu einem hohen Gewicht der metallischen Bauteile [2]. Eine geringere Anfälligkeit für Oxidation und Verschleiß, sowie eine bessere Hochtemperaturstabilität, weisen keramische Werkstoffe auf [73]. Zug- oder Scherbelastungen führen zu spontanem Materialversagen von konventionellen, monolithischen Keramiken, da sie ein katastrophales Bruchverhalten nach einer Dehnung von circa 0,1 % aufweisen. Zudem stellt die geringe Thermoschockbeständigkeit der Keramiken in der Anwendung oft ein Problem für viele Hochtemperaturanwendungen dar. Durch den Einsatz von Fasern in Keramiken ist es möglich, weitaus höhere Dehnungen als die erwähnten 0,1 %, bei gleichbleibender Zugspannung, zu erreichen und damit ein quasiduktiles Versagensverhalten herbei zu führen, Abbildung 2.4, [74]. Zudem steigt im Vergleich bei diesen Verbundkeramiken die Thermoschockbeständigkeit an. Durch das Zusammenspiel der Fasern und der Matrix werden die oben beschriebenen Eigenschaften beeinflusst. Daher sind die keramischen Verbundwerkstoffe von großem Interesse für Hochtemperaturanwendungen [73].

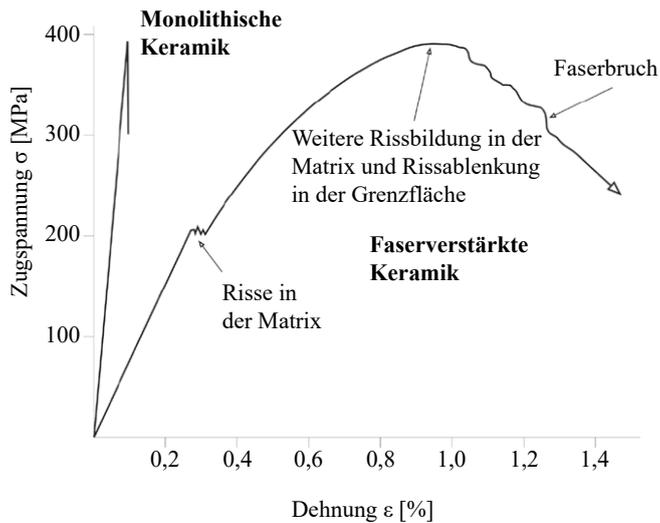


Abbildung 2.4: Spannungs-Dehnungsdiagramm eines monolithischen und eines faserverstärkten Keramikwerkstoffes nach Henning et. al. [74]

Ein Mechanismus, der dazu beiträgt, ist der Faser-Pull-Out. Hierbei wird die Bruchenergie durch Lösen der Faser aus dem Matrixverbund aus dem Werkstoff geleitet. Dabei kommt es zum Versagen einzelner Fasern ab einer bestimmten Belastungsgrenze. Die Faserbruchstücke werden aus der Matrix gezogen und der Verbund bleibt zunächst unbeschädigt [75]. Die Schwierigkeit besteht darin, die Haftung der Grenzschicht zwischen der Faser und der Matrix gezielt zu kontrollieren. Die Interaktion zwischen beiden Schichten entscheidet maßgeblich über die Festigkeit des Verbundwerkstoffes und das Bruchverhalten. Ist die Haftung zwischen Faser und Matrix nicht hoch genug, erfolgt ein zu früher Faser-Pull-Out und der Werkstoff kann nicht bis zur gewünschten Festigkeit belastet werden. Bei einer zu hohen Faser-Matrix-Haftung kann die Bruchenergie nicht aus dem Bauteil geleitet werden und der Werkstoff verhält sich weiterhin spröde [3, 73]. Ziel ist es, die Faserhaftung je nach Anwendungsfall optimal auszugleichen. Durch Beschichtungen der Fasern wird die Oberflächenhaftung reguliert.

Ein zweiter Mechanismus, welcher zu einem quasi-duktilen Verhalten führt, ist die Rissablenkung. Wird der Verbundwerkstoff überbelastet, entstehen Mikrorisse in der Matrix. Das Ausmaß der Mikrorissbildung wird durch das Verhalten vom E-Modul der Faser zum E-Modul der Matrix bestimmt. Die Mikrorisse werden durch die Fasern abgelenkt, Abbildung 2.5, wodurch eine größere Bruchfläche entsteht und der Riss seine Rissenergie verliert, bevor es zu einem kompletten Bauteilversagen kommen kann. Hierdurch wird wiederum eine Erhöhung der Bruchdehnung erreicht [3, 73, 74].

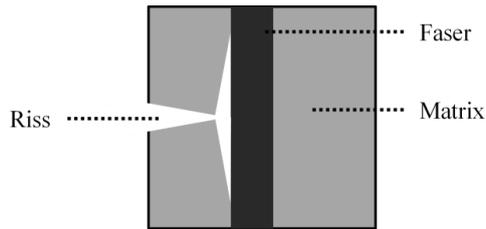


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rissablenkung

Fasern können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden, zum Beispiel in Endlosfasern und Kurzfasern. Der verstärkende Effekt der Fasern kann durch den Einsatz von Endlosfasern maximiert werden. Die Weiterverarbeitung dieser Komposite ist jedoch schwierig. Die homogene Verteilung der Endlosfasern in der Matrix stellt ein weiteres Problem dar. Durch Inhomogenitäten sind die Eigenschaften des Bauteils später inhomogen oder es treten bei der Herstellung ungewollte Porositäten oder Risse in der Matrix auf. Diese entstehen durch unterschiedliche Schwindungsraten von Fasern und Matrix. Zudem sind aufgrund der sehr anspruchsvollen Formgebung von Bauteilen mit Endlosfasern häufig komplexe Techniken und hohe Verarbeitungstemperaturen nötig, was in hohen Herstellungskosten resultiert. In all diesen Punkten können Kurzfasern die Lösung sein. Diese Fasern können leichter in der Matrix dispergiert werden, wodurch Inhomogenitäten reduziert werden. Zudem können kosten- und zeiteffiziente Formgebungsverfahren, wie zum Beispiel das Spritzgießen angewendet werden und somit die Herstellungskosten reduziert werden.

Aufgrund verschiedener inkompatibler Eigenschaften, wie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, oder der möglichen Reaktion der Materialien miteinander, werden bei CMCs zwischen Oxid- und Nicht-Oxid-CMCs unterschieden. Es ist nicht möglich einen Verbundwerkstoff aus den beiden Keramiktypen mit adäquaten Eigenschaften herzustellen. Bei einer Kombination besteht die Möglichkeit einer schnellen Ablösung der Fasern von der Matrix oder einer Oxidation der Nicht-Oxid-Keramik [73].

Bei Nicht-Oxid-/Nicht-Oxid-CMCs kommen zurzeit fast ausschließlich Matrizen aus Siliziumcarbid (SiC) oder Kohlenstoff (C) zum Einsatz. Verstärkungsfasern für diese Matrizen bestehen ebenfalls aus SiC oder C. Der größte Vorteil dieser Verbundwerkstoffe liegt in der hohen thermischen und mechanischen Stabilität, da Carbide und Kohlenstoff generell eine hohe Bindungsenergie aufweisen. Ein Nachteil dieser Materialien ist die Anfälligkeit gegenüber Oxidation [76]. Der typische Versagensmechanismus ist hier der Faser-Pull-Out, wofür die Fasern häufig beschichtet werden [3]. Oxid-/Oxid-CMCs sind spröder aber kostengünstiger als Nicht-Oxid-/Nicht-Oxid-CMCs, jedoch nicht anfällig für Oxidation. Typische Werkstoffe sind hier Aluminiumoxid und Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$), sowohl für die Matrix, als auch die Fasern. Der typische Versagensmechanismus bei dieser Werkstoffkombination ist die Rissablenkung, sodass der Prozessschritt der Faserbeschichtung bei der Fertigung eingespart werden kann

[73, 77]. Obwohl Cr_2AlC zu den Nicht-Oxiden gehört, werden bei Zhu et. al. Partikel aus Al_2O_3 in situ eingebracht und ein verstärkender Effekt beobachtet [46]. Der Selbstheilungseffekt von Cr_2AlC beruht auf der Bildung von Aluminiumoxid in den entstehenden Rissen, wodurch ein Werkstoffversagen hinausgezögert wird [33, 64]. Bei diesem Werkstoff könnte die Möglichkeit bestehen, einen Verbundwerkstoff mit Oxidfasern und adäquaten Eigenschaften herzustellen.

2.2.1 Keramikfasern

In Abbildung 2.6 sind die Herstellungsverfahren für Keramikfasern und die dabei typischerweise verwendeten Materialien dargestellt. Grau hinterlegt sind die Verfahren/Werkstoffe, welche für die kommerzielle Faserherstellung (endlose Verstärkungsfasern) eingesetzt werden [78]. Schmelzspinnen, wie bei Polymer- oder Glasfasern wird aufgrund der hohen Schmelztemperaturen nicht angewendet.

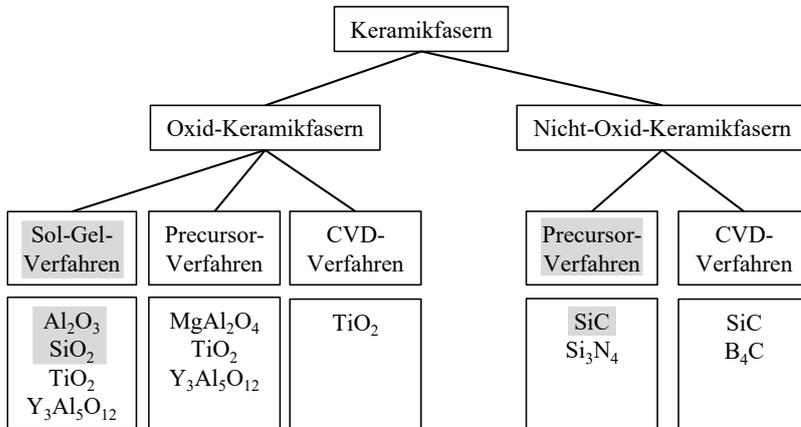


Abbildung 2.6: Einteilung der Keramikfasern nach Werkstoffen und Herstellungsverfahren nach AVK [11]

Bei dem Precursor-, oder auch Polymer-Precursor-Verfahren, werden metallorganische Polymere eingesetzt, die mit dem Trockenspinnverfahren oder dem Schmelzspinnverfahren in Faserform gebracht werden. Anschließend erfolgt die Vernetzung, um die Fasern unschmelzbar zu machen, danach folgt die thermische Umwandlung des Precursors zu einer Keramik, indem die verbliebenen organischen Gruppen entfernt und die Fasern gesintert werden. Kommerziell wird dieses Verfahren zur Herstellung von SiC -Fasern genutzt. Da dieses Verfahren unter Sauerstoffausschluss angewendet werden muss, sind die Herstellungskosten höher als beim Sol-Gel-Verfahren [4, 79]. Das Sol-Gel-Verfahren basiert auf der Herstellung von kolloidalen Dispersionen. Neben dem Anwendungsfeld der Fasern wird es oft zur Beschichtung eingesetzt. In einem Trockenspinnverfahren wird dieses Sol-Gel zu einer Precursorfaser versponnen und getrocknet. Wie bei dem Polymer-Precursor-Verfahren folgt die thermische Umwandlung zur keramischen Faser [80, 81].

Zu den Herstellern der verschiedenen auf dem Markt erhältlichen SiC -Fasern zählen die Firmen Nippon Carbon Co. Ltd. (Nicalon™), Ube Industries Ltd. aus Tokio (Tyranno™)

und COI Ceramics Inc. aus San Diego (Sylramic™). Diese Fasern sind ab 1000 €/kg erhältlich, wobei die neusten Fasertypen mit sehr geringen, produktionsbedingten Sauerstoffresten in den Fasern bis zu 10.000 €/kg kosten.

Hersteller von Oxid-Keramikfasern sind 3M™ (Nextel™), CeraFib GmbH (CeraFib) und NITIVY CO., LTD. (NITIVY ALF™). Die bei weitem bekanntesten Fasern gehören zu der Nextel™-Reihe von 3M™. Sämtliche Fasern basieren auf Al_2O_3 und weisen unterschiedliche Anteile an SiO_2 auf [82]. Besonders bei Oxid-Keramikfasern ist eine feinkristalline Struktur notwendig, da die Flexibilität der Fasern direkt vom Kristalldurchmesser abhängt. Je kleiner die Kristalle, desto flexibler ist die Faser. Das Sol-Gel-Verfahren mit anschließendem Trockenspinnen an Luft ist günstiger als die Herstellung von Nicht-Oxid-Keramikfasern. Oxidkeramikfasern sind ab 500 €/kg erhältlich [77, 82, 83].

2.2.2 CMCs mit MAX-Phasen-Matrix

Die Eigenschaften der bereits sehr fortschrittlichen MAX-Phasen können weiter verbessert werden, indem sie als Matrix in einem Verbundwerkstoff genutzt werden. Diese neuen Materialien haben das Potential für hohe Beständigkeiten gegen Oxidation und hohe Temperaturen. Daneben sind sie leichter bearbeitbar und weisen sehr gute mechanische Eigenschaften auf, wodurch sie die guten Eigenschaften von Keramiken und Metallen vereinen. Zudem weisen reine MAX-Phasen bei Raumtemperatur ein Spröbruchverhalten auf. Dieses Verhalten kann durch den Einsatz von Fasern verbessert werden.

Im speziellen Fall von MAX-Phasen wird die Verstärkung mit Keramikfasern trotz des beschriebenen hohen Potentials insbesondere für Cr_2AlC -basierte Materialien wenig untersucht. Lenz und Krenkel stellten Ti_3SiC_2 -Verbundwerkstoffe mit Kohlenstofffasern durch Infiltration mit flüssigem Silizium unter Verwendung von Kohlenstoff- und TiC-Vorformlingen als Ausgangsmaterialien her [84]. Die Ti_3SiC_2 -Matrix wurde nach der Infiltration und einer thermischen Behandlung für 8 Stunden bei 1350 °C gebildet. Dash et. al. untersuchten das Kriechverhalten von mit SiC-Whiskern verstärktem Ti_3SiC_2 zwischen 1100 °C und 1300 °C [85, 86]. Die Kriechraten nahmen mit zunehmendem SiC-Gehalt ab. Die Aktivierungsenergie für das Kriechen ist für feinkörniges Ti_3SiC_2 konstant bei 650-700 kJ/mol und im Vergleich zum monolithischen Material von 454 ± 29 kJ/mol auf 576 ± 33 kJ/mol erhöht für grobkörniges MAX-Phasenmaterial. Spencer et. al. untersuchten die Reaktion zwischen SiC-Fasern (von Nippon Carbon Co. Ltd., Tokio, Japan) und kommerziellem Ti_2AlC - oder Ti_3SiC_2 -Pulver (beide von 3-ONE-2, Voorhees, NJ) [87, 88]. In beiden Fällen war die Herstellung von vollständig dichten Verbundwerkstoffen erfolgreich. Sie stellten eine Reaktion zwischen diesen SiC-Fasern und Ti_2AlC als Matrixmaterial fest, während für Ti_3SiC_2 keine Reaktion beobachtet wurde. Diese Reaktion führt zur Bildung von $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$, TiC und $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$, wobei x im Bereich von 0 bis 1 liegt. Eine Erklärung für die unterschiedliche Reaktion der kommerziell erhältlichen MAX-Phasen Pulver auf dieselben Fasern wird nicht gegeben.

Die Grenzflächencharakterisierung und das mechanische Verhalten von Verbundwerkstoffen aus Ti_3AlC_2 mit kontinuierlichen SiC-Fasern wurden von Guo et al. im Jahr 2014 untersucht [89]. Die Verbundstoffe wurden durch Heißpressen bei 1250 °C und 1300 °C hergestellt. Bei 1250 °C bildete sich aufgrund der Reaktion mit der kohlenstoffreichen SCS-Überzugsschicht der Fasern eine dünne Reaktionsschicht. Diese Überzugsschicht wurde bei 1300 °C vollständig verbraucht und eine dicke Grenzflächenreaktionsschicht zwischen der SiC-Faser und der Matrix wurde gebildet. Die dominant diffundierende Spezies in der Grenzflächenreaktion zwischen den SiC-Fasern und der Ti_3AlC_2 -Matrix war Aluminium. Daher muss eine Beschichtung für die Fasern als Diffusionsbarriere entwickelt werden, um die Diffusion zu behindern und einen SiC (SCS-6)/ Ti_3AlC_2 -Verbundstoff mit hoher Leistungsfähigkeit zu erhalten. Das einzige Komposit, das ein nicht katastrophales Bruchverhalten zeigte, wurde mit 15 % Faservolumen und einer Heißpresstemperatur von 1250 °C hergestellt. 2015 veröffentlichte Shuqi Guo einen weiteren Artikel, in dem die Fasern mit einer dünnen Titanfolie beschichtet wurden, um die Diffusion von Aluminium zu verhindern [90]. Die Herstellung der Verbundstoffe war analog zur vorherigen Herstellung, mit Ausnahme des Einführens einer Titanfolie auf die Fasern vor der Zugabe des Ti_3AlC_2 -Pulvers und dem Heißpressen. Aufgrund der Wirkung dieser Folie, die als Diffusionsbarriere wirkt, zeigte jeder hergestellte Verbundstoff ein nicht katastrophales Bruchverhalten und somit wurden die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert. Parrikar et. al. verwendeten Al_2O_3 -Fasern zur Verstärkung von Ti_2AlC und verbesserten die Druckbruchfestigkeit unter statischer Belastung um bis zu 39,7 % [91], wobei keine Informationen über die Methode zum Einbringen der Fasern oder die Reaktion zwischen Fasern und Matrix vorliegen. In einer anderen Studie untersuchten Spencer et. al. Verbundwerkstoffe aus Ti_2AlC - und Aluminiumoxidfasern [92]. Bei Temperaturen unter 1300 °C wurden vollständig dichte Verbundstoffe erhalten, während bei höheren Temperaturen die Fasern zusammen sintern. Die mechanischen oder oxidativen Eigenschaften dieser Komposite wurden nicht untersucht. Wie bereits erwähnt, wurde Cr_2AlC , das mit Keramikfasern verstärkt ist, nur begrenzt untersucht, und 2017 lediglich eine Arbeit darüber veröffentlicht. In dieser Arbeit entwickelten Gonzalez et. al. Cr_2AlC -Verbundwerkstoffe mit SiC-Kurzfasern, die die Verschleißfestigkeit um 70–80 % erhöhten [93]. Es wurden keinerlei Reaktionen zwischen den Fasern (SF-7, SI-TUFF SF-7, Advanced Composite Materials, LLC, US) und der Matrix beobachtet.

3 Verfahren und Methoden

3.1 Sintern

Bei diesem Verfahren zur Herstellung oder Veränderung von Werkstoffen werden feinkörnige, metallische oder keramische Materialien, oft unter zusätzlichem, hohem Druck, erhitzt, um ein Werkstück herzustellen. Die Temperaturen bleiben dabei unterhalb der Schmelztemperatur der Hauptkomponenten, damit die Form des Werkstückes erhalten bleibt. Da sich die Partikel des Ausgangsmaterials verdichten und Porenräume aufgefüllt werden, kommt es zu einer Schwindung des Werkstückes. Grundsätzlich werden das Festphasensintern und das Flüssigphasensintern, bei dem es zum Schmelzen eine Komponente kommen kann, unterschieden [94]. Diese Prozesse sind diffusionsgesteuert. Dabei ist Diffusion ein makroskopischer Materialtransport von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern. Dieser Transport wird von Fick [95] mathematisch beschrieben und hängt sowohl von dem Material als auch von der Temperatur ab. Eine gute Abschätzung ist, dass die Diffusion proportional zum Schmelzpunkt ist. Seine endgültigen Eigenschaften wie Festigkeit, Temperaturleitfähigkeit oder Härte erhält das Werkstück erst durch die Temperaturbehandlung beim Sintern. Bis diese erreicht sind, werden drei Sinterstadien durchlaufen. Im ersten Stadium wird der so genannte Grünling, also das in Form gebrachte Material, lediglich verdichtet. Die offene Porosität wird im zweiten Stadium stark verringert. Im dritten Stadium werden die so genannten Sinterhalse durch Oberflächendiffusion zwischen den Pulverpartikeln gebildet und stellen das Fundament für die Festigkeit des Werkstückes dar [96]. Beim freien Sintern wird der Grünling in Form gebracht und ohne weitere äußere Einflüsse bei hohen Temperaturen gesintert. Bei komplizierten Geometrien werden so genannte Sinterhilfsmittel hinzugegeben, damit die Form erhalten bleibt.

3.1.1 Feldunterstützte Verdichtung und Synthese

Feldunterstützte Verdichtung und Synthese (Field Assisted Sintering Technique / Spark Plasma Sintering, kurz FAST/SPS) ist eine gepulste Niederspannungs-, Gleichstrom-, druckunterstützte Sinter- und Synthesetechnik [97]. Diese Methode kann genutzt werden, um neue Materialien zu synthetisieren und/oder Materialien in einem Schritt zu verdichten. FAST/SPS ist vergleichbar mit Heißpressen (HP), jedoch ist die Art und Weise wie die Wärme erzeugt und auf das Sintermaterial übertragen wird unterschiedlich. Ist der Grünkörper elektrisch leitend, wird Energie direkt in der Probe und den elektrisch leitenden Teilen des Presswerkzeugs abgeführt. Andernfalls muss ein elektrisch leitfähiges Werkzeug verwendet werden und die durch Joule'sche Erwärmung erzeugte Wärme wird auf das Pulver übertragen [98].

Eine FAST/SPS Apparatur besteht aus einem System zur mechanischen Belastung welches gleichzeitig als Hochleistungsstromkreis in einer kontrollierten Atmosphäre wirkt. Dank der guten elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Werkstoffe und der geringen Spannungen (typischerweise unter 10 V) werden hohe Ströme (von 1 bis 10 A) erzeugt, die zu der effizienten Joule'schen Erwärmung führen. Die typische Pulsdauer liegt in der Größenordnung von wenigen Millisekunden. Aufgrund der kompakten Geometrie von Werkzeug und Stempeln sind Sinterzyklen mit Aufheizraten von bis zu 1000 °C/min bei einigen Materialien, wie etwa Metallen, erreichbar und ermöglichen es, die Gesamtdauer des Prozesses und die Energiekosten erheblich zu reduzieren [99]. Bei Keramiken und MAX-Phasen sind Aufheizraten von 100 °C/min problemlos umsetzbar. Gleichzeitig wird durch paralleles Anlegen eines einachsigen mechanischen Drucks die Verdichtung erhöht (maximale Belastungen liegen typischerweise zwischen 50 und 250 kN). Der Prozess kann unter Vakuum oder Schutzgas stattfinden: Alle erhitzten Teile werden in einer wassergekühlten Kammer platziert. Der Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt.

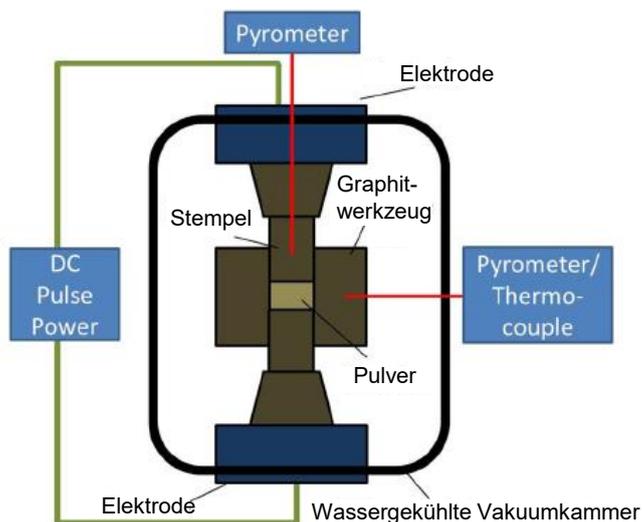


Abb. 3.1: Prinzipskizze einer FAST/SPS Apparatur nach [98]

Die Steuerung des Prozesses erfolgt normalerweise durch Temperaturmessung (entweder mit Thermoelementen oder Axial- / Radialpyrometern), kann aber auch durch andere Methoden wie Leistungs-, Strom- oder einfach durch den Verschiebungsweg der Stempel erfolgen [97]. Die maximale Temperatur, die mit Standard-Graphitwerkzeugen erreicht wird, liegt bei bis zu 2400 °C [98].

3.2 Partikelgrößenbestimmung

Die Größe der Partikel eines Pulvers kann basierend auf dem Prinzip der Laserlichtbeugung bestimmt werden. Diese nutzt das Prinzip der umgekehrten Proportionalität der Ablenkung eines Laserstrahls gegenüber der Partikelgröße. Dazu wird das Pulver in einem Trägerfluid durch eine Messzelle geleitet und die Beugung des Laserstrahls an den Partikeln mit einem fotosensitiven Detektor gemessen. Die Informationen über die Streuintensität und den Winkel des Laserstrahls werden mittels der Fraunhofer-Theorie verarbeitet und die Partikelgröße bestimmt [100]. Hierbei können Partikel mit einer Größe im Mikrometerbereich analysiert werden. Zum Aufbrechen weicher Agglomerate kann zusätzlich Ultraschall eingesetzt werden. Da Beugungsbilder analysiert werden, ist die berechnete Partikelgröße im Falle von nicht runden Partikeln eine Annäherung.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction, XRD) wird genutzt, um die unterschiedlichen Phasen einer Probe zu bestimmen, welche sowohl als Pulver als auch in gesinterter Form vorliegen können. Dabei wird die Beugung eines monochromatischen Röntgenstrahls zur Identifikation genutzt. Es können periodische Strukturen untersucht werden, die sich in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge der Röntgenstrahlung befinden. Dabei werden die Röntgenstrahlen an dem untersuchten Material gebeugt und das entstehende Beugungsbild aufgezeichnet. Allgemein entstehen Beugungserscheinungen durch Ablenkung der Strahlen an den Netzebenen des Materials, siehe Abbildung 3.2.

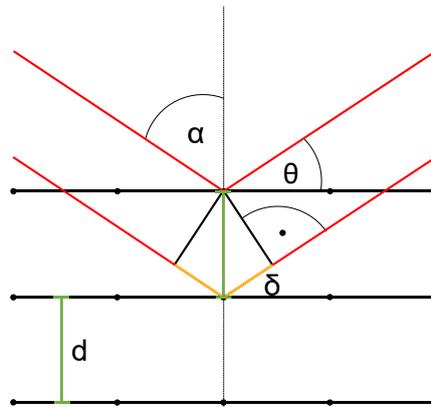


Abbildung 3.2: Beugungsprinzip nach Bragg

Hierbei ist der Winkel θ des gebeugten Reflexes vom Abstand d der Netzebenen abhängig. Die Bragg-Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang der konstruktiven Interferenz.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

n bezeichnet die Anzahl der Netzebenen, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d den Abstand der Netzebenen und θ den Braggwinkel, so heißt der Winkel zwischen Gitterebene und Röntgenstrahl. Durch jede Netzebenenschar mit eigenem Gitterabstand d wird durch den dazugehörigen Braggwinkel ein eigener detektierbarer Reflex erzeugt [101]. Durch die Analyse dieser typischen Reflexe, also ihrer Position nach Auftragen über den Winkel 2θ , ihrer Breite und der Intensitätsverhältnisse können noch zusätzliche Aussagen getroffen werden, wie Phasenanteile im Material und Gitterparameter der Phasen [102]. Diese Aussagen können durch eine so genannte Rietveld-Verfeinerung getroffen werden.

3.4 Mahlen

Blockmaterial, bzw. größere Partikel können mittels Planetenmühle bis zur gewünschten Korngröße zerkleinert werden. Bei einer Planetenmühle handelt es sich um eine Sonderform der Kugelmühle, mit welcher die Feinstzerkleinerung sehr harter Materialien realisiert werden kann. Zur Mahlung werden bis zu vier Mahlbehälter mit dem Mahlgut und Mahlkugeln befüllt. Es kann trocken oder in flüssigem Medium, wie Wasser oder Ethanol gemahlen werden. Die verschlossenen Behälter werden auf einer rotierenden Scheibe fixiert. Im Betrieb drehen sich die Mahlbehälter um sich selbst und auf der Scheibe um eine gemeinsame Achse, wodurch die sogenannte Planetenbewegung entsteht. Diese Bewegungen sind in Abbildung 3.3a) skizziert. Sie führen zu einer effektiven Zerkleinerungswirkung durch eine hohe Beanspruchungsintensität aufgrund der in der Hauptachse und der Rotationsachse des Mahlraums auftretenden Kräfte. Im Vergleich zu normalen Kugelmühlen treten hier höhere Energiedichten auf, wodurch ein höherer spezifischer Durchsatz und eine wesentliche Verkleinerung des Mahlguts erreicht werden kann.

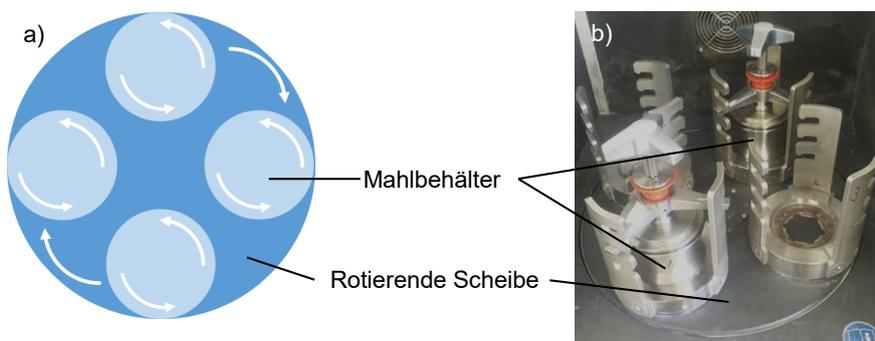


Abbildung 3.3: a) Prinzipskizze und b) Foto einer Planetenmühle

3.5 Dichtemessung

Die Dichte ρ eines Materials ist definiert als Masse m pro Volumen V :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3-2)$$

Damit ist ihre Bestimmung bei einfach zu messender Geometrie eines Körpers sehr leicht. Bei komplizierter Geometrie kann auf die archimedische Dichtemessung zurückgegriffen werden. Diese beruht auf der Auftriebskraft, welche ein Körper in einer Flüssigkeit erfährt. Sie entspricht dabei der Gewichtskraft der Masse der verdrängten Flüssigkeit. Bei einer Probe mit offener Porosität verläuft die Messung der Dichte nach folgendem Prinzip: Als erstes wird die Probe trocken an Luft gemessen ($m_{1,\text{trocken}}$). Als zweites wird die Probe bei Unterdruck mit Wasser begossen, sodass die offenen Poren mit Wasser gefüllt sind. Anschließend wird die Masse der Probe im Wasserbad bestimmt ($m_{2,\text{in Wasser}}$). Danach wird die Probe abgetupft und nass an Luft gewogen ($m_{3,\text{nass}}$). Mit diesen drei Massen und der bekannten Dichte von Wasser wird die Dichte nach folgender Formel bestimmt [103]:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{1,\text{trocken}}}{(m_{3,\text{nass}} - m_{2,\text{in Wasser}})} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-3)$$

Bei der Synthese von MAX Phasen wird als Referenzwert häufig die relative Dichte ρ_{rel} in Prozent angegeben. Sie wird aus der gemessenen Dichte ρ_{Probe} und der theoretischen Dichte $\rho_{\text{theoretisch}}$ eines Materials berechnet:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{theoretisch}}} \quad (3-4)$$

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

1937 erfand Manfred von Ardenne das erste Rasterelektronenmikroskop [104]. Hierbei wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert und die aus der Probe austretenden Elektronen zur Bildgebung genutzt. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie sind wesentlich höhere Vergrößerungen möglich, da die Wellenlänge des Elektronenstrahls geringer ist als die Wellenlänge eines Lichtstrahls ($400 - 700 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). Dabei hängt die genaue Wellenlänge des Elektronenstrahls von der sogenannten Beschleunigungsspannung ab, welche zwischen Anode und Kathode angelegt wird, sie liegt im Bereich von 10^{-11} m [105, 106]. Dabei ist ein Hochvakuum Voraussetzung, damit die Elektronen nicht durch vorhandene Gasmoleküle beeinflusst werden. Daraus folgt, dass die untersuchte Probe hochvakuumstabil sein muss. Die Primärelektronen, auch Elektronenstrahl genannt, rastern die Probenoberfläche ab und erzeugen unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial. Diese können mit verschiedenen Detektoren analysiert werden. Hierbei wird zwischen elastischer und inelastischer Streuung von Elektronen unterschieden. Das durch die Primärelektronen erzeugte Wechselwirkungsvolumen, die so genannte Anregungsbirne, und die austretende Strahlung ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

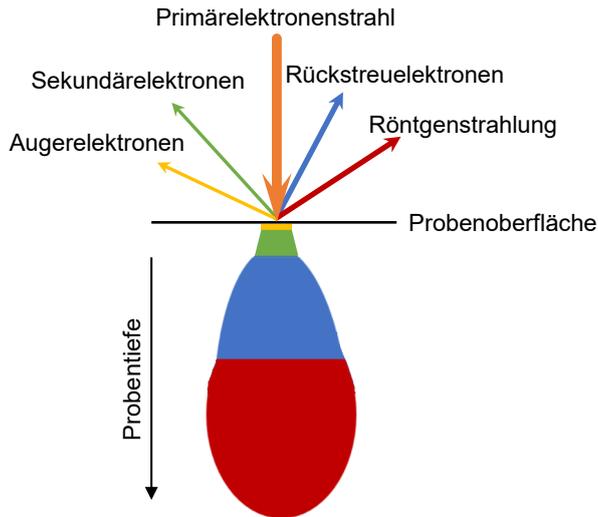


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Anregungsbirne und der entstehenden Strahlung bei der Rasterelektronenmikroskopie, nach [105]

Die Beschleunigungsspannung und das untersuchte Material bestimmen hierbei die Größe der Anregungsbirne, also das von der Primärstrahlung beeinflusste Probenvolumen. Die Sekundärelektronen (engl.: Secondary Electrons; SE) und die Rückstreuelektronen (engl.: Backscattered Electrons; BSE) werden zur Bildgebung genutzt. Eine inelastische Streuung der Primärelektronen an der Probenoberfläche erzeugt die Sekundärelektronen. Diese weisen eine relative geringe Energie auf, weshalb nur Sekundärelektronen aus dem Bereich unmittelbar unter der Probenoberfläche (5 – 50 nm) den SE-Detektor erreichen [105-107]. Damit liefern sie hochauflösende, topographische Informationen über die Probe. Die Rückstreuelektronen entstehen durch einfach oder mehrfache elastische Streuung der Primärelektronen an den Atomkernen der Probe. Hierbei werden Rückstreuelektronen aus tieferen Schichten der Probe detektiert, da sie insgesamt eine höhere Energie aufweisen. Sowohl die Energie als auch die Anzahl der Elektronen hängt von der Ordnungszahl des bestrahlten Atoms ab, hierbei streuen leichtere Atome weniger als schwere Atome. Daraus ergibt sich ein Materialkontrast im entstehenden Bild in Form von unterschiedlichen Graustufen im RE-Bild. Durch das größere Volumen, aus welchem die Rückstreuelektronen an einem Punkt entstehen geht gegenüber den SE-Elektronen und dem daraus entstehenden Bild etwas Information verloren, die Auflösung ist geringer [106]. Ein weiteres oft genutztes Signal ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Sie entsteht, wenn ein Elektron des Primärstrahls ein Elektron aus einer inneren Elektronenhülle eines Probenatoms herausschlägt. Dabei wird dieser freie Platz von einem Elektron aus einer äußeren Elektronenhülle eingenommen, wodurch die für dieses Element spezifische Röntgenstrahlung exmittiert wird. Durch Detektion dieser Strahlung ist die qualita-

tive Analyse der vorhandenen Elemente möglich. Zu beachten ist hierbei, dass das Probenvolumen, welches die Information liefert, erneut größer ist als bei den Rückstreuelektronen und somit die Auflösung erneut abnimmt [106, 107].

3.7 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen. Dazu wird die Probe in einen inerten und temperaturstabilen Tiegel, z.B. aus Platin oder Aluminiumoxid, gegeben und in einem Ofen auf bis zu 2400 °C erhitzt. Die Massenänderung wird dabei über eine an den Probenhalter gekoppelte Mikrowaage gemessen und die Temperatur über ein Thermoelement bestimmt. Je nach Bedarf kann der Innenraum des Ofens mit verschiedenen Gasen, z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Luft, gespült werden. Es wird jedoch meistens Stickstoff verwendet, um eine Oxidation der Probe zu vermeiden. Während des Versuches kann es durch Verdampfen von flüchtigen Stoffen oder Zersetzungsreaktionen zur Verminderung der Masse kommen. Durch Oxidation, also die Aufnahme von Reaktionspartnern aus der Umgebung kann die Masse während des Erhitzens steigen. Diese Massenänderungen und die entsprechende Temperatur dazu können spezifisch für die untersuchte Probe sein. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Stoffes können dadurch gezogen werden [108, 109]. Zum Beispiel weist ein Gewichtsverlust bei ca. 100 °C auf die Anwesenheit von Wasser in der Probe hin.

Mittels TG kann gezielt die Oxidation des untersuchten Materials analysiert werden. Durch die Berechnung der Oxidationsrate können unterschiedliche Materialien, bzw. das gleiche Material bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen werden. Die Oxidationsrate beschreibt die mathematische Annäherung an die Massenzunahme über die Zeit bei einer konstanten Temperatur [110]. In den meisten Fällen wird sie parabolisch oder kubisch berechnet. Dafür wird als erstes die Zunahme der Masse ΔW auf die Oberfläche A der Probe normiert: $\Delta W/A$ beschreibt die Massenzunahme pro Flächeneinheit. Anschließend wird $(\Delta W/A)^2$ (für eine parabolische Oxidationsrate) oder $(\Delta W/A)^3$ (für eine kubische Oxidationsrate) berechnet. Die parabolische Oxidationskonstante k_p ergibt sich aus [111, 112]:

$$k_p = \frac{\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2}{t} \quad (3-5)$$

Und die kubische Oxidationsrate k_c ergibt sich analog aus:

$$k_c = \frac{\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^3}{t} \quad (3-6)$$

Jeweils mit t als Oxidationszeit. Ist nicht bekannt, welches Oxidationsverhalten ein Material hat, können sowohl k_p als auch k_c berechnet werden und aus der Abweichung zur gemessenen Oxidationskurve bestimmt werden, welche Rate das Verhalten am besten beschreibt.

4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Keramikfaserkompositen („Ceramic matrix composites“/CMC) mit einer Matrix bestehend aus der MAX-Phase Cr_2AlC und Kurzfasern aus Siliziumcarbid, Kohlenstoff oder Aluminiumoxid. Im ersten Schritt wird die MAX-Phase möglichst rein synthetisiert. Hierfür werden die Ausgangsstoffe, deren Mengenanteile und die Behandlungstemperaturen variiert. Die Parameter, bei denen möglichst wenige Verunreinigungen entstehen werden für die nächsten Schritte weiter verwendet.

Im zweiten Schritt wird die hergestellte MAX-Phase Cr_2AlC mit den Fasern vermischt und anschließend gesintert. Hier liegen die Herausforderungen in der möglichst homogenen Zerkleinerung des Cr_2AlC -Bulkmaterials und dessen ebenfalls homogener Mischung mit den Fasern. Bei der Herstellung von Pulver aus der MAX-Phase wird eine enge Korngrößenverteilung angestrebt, um im weiteren Verlauf möglichst einheitliche Sinterparameter zu erreichen. Hierfür werden die Zeit und der Energieeintrag beim Mahlen der MAX-Phase variiert. Anschließend wird die Methode des Mischens von Fasern und Pulver optimiert. Im Idealfall wird eine gute Verteilung der Bestandteile durch einfaches Rühren erreicht. Andernfalls besteht die Möglichkeit der Herstellung einer Suspension in Ethanol mit anschließendem langsamem Verdampfen des Lösungsmittels.

Im dritten Schritt wird die möglichst homogene Mischung von Fasern und Matrix gesintert. Hier steht für eine optimale Festigkeit der fertigen Keramik die Dichte des Probekörpers im Vordergrund. Um einen Wert nah an der theoretischen Dichte zu erreichen, werden verschiedene Sintermethoden (freies Sintern und FAST/SPS) angewendet und die Dichte ausgewertet. In mechanischen Tests werden die Haftung und der Verstärkungseffekt der Fasern in der Matrix getestet.

Im vierten Schritt werden die Oxidationseigenschaften des CMCs untersucht. Hierbei werden Kurz- und Langzeitversuche durchgeführt, und die Bildung von Oxiden, wie Al_2O_3 oder Carbiden, zum Beispiel Cr_3C_2 oder Cr_7C_3 , analysiert. Der Verlauf der Oxidation des Werkstoffes und ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wird untersucht, um Vorhersagen über die Beständigkeit im Einsatz machen zu können. Am Ende der Arbeit steht eine Charakterisierung der Oxidationseigenschaften und damit der Einsatzfähigkeit der neu entwickelten Komposite bestehend aus Keramikfasern mit einer Matrix aus Cr_2AlC .

5 Experimentelles

5.1 Synthese von hochreinem Cr₂AlC

5.1.1 Rohmaterialien

Als Rohmaterialien werden Pulver aus Aluminium (-325 mesh, 99,5 % rein), Chrom (-60 mesh, 99,9 % rein und -325 mesh, 99 % rein), Graphit (-20+80 mesh, 99,9 % rein und 7-11 µm, 99 % rein) und Chromcarbid (-325 mesh, 99,5 % rein) der Firma Alfa Aesar, Deutschland eingesetzt. Vor deren Verwendung wird die Partikelgrößenverteilung (mittels Laserbeugung, Horiba LA950V2, Retsch, Deutschland) bestimmt. Zudem werden SEM- (Scanning Electron Microscope, Zeiss Ultra55, Deutschland) und XRD-Aufnahmen (D8-Discover, Bruker, USA) angefertigt. Da die Partikel des Chroms mit -60 mesh wesentlich größer sind als die der anderen Pulver wird das Chrompulver für einige Versuche gemahlen. Hierfür kommt eine Planetenmühle (PM400, Retsch, Deutschland) zum Einsatz. Anschließend wird die finale Partikelgröße bestimmt, sowie durch XRD- und SEM-Untersuchungen überprüft, ob das Pulver nach dem Mahlen Unreinheiten oder andere unerwünschte Veränderungen aufweist. Von sämtlichen Pulvern wird eine ICP-OES Elementanalyse angefertigt. ICP-OES steht für „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, also „optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas“. Mit dieser Methode können die Mengen der vorliegenden Elemente einer Probe sehr genau bestimmt werden.

5.1.2 Mischen der Rohmaterialien

Die ersten Versuche werden mit Chrom, Aluminium und Graphit als Ausgangsmaterialien durchgeführt. Es werden zwei verschiedene Methoden zum Mischen dieser Ausgangsmaterialien eingesetzt. In beiden Fällen werden die Pulver in der gewünschten Zusammensetzung in einer PET-Flasche eingewogen. Im ersten Fall, dem manuellen Mischen, werden die Pulver mit einem Spatel grob verrührt und nach Schließen der Flasche durch Schütteln gemischt. Im zweiten Fall, dem Kugelmahlen, werden 30 g der Pulvermischung und Mahlkugeln (in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 4) aus chromhaltigem Edelstahl hinzugegeben und die Flasche zu zwei Dritteln mit Ethanol gefüllt. Nach 48 Stunden Verbleib auf einer Rollenbank werden die Kugeln abgesiebt und das Ethanol durch einen Rotationsverdampfer entfernt. Abschließend wird das Pulver im Ofen bei 70 °C getrocknet.

Der Vergleich der Methoden zum Mischen wird mit der stöchiometrischen Zusammensetzung plus 10 % Aluminiumzuschuss durchgeführt, da bei dieser Zusammensetzung laut Gonzalez et. al. eine annähernd reine MAX-Phase zu erwarten ist [44]. Mit der besser funktionierenden Methode werden Proben mit verschiedenen Aluminiumgehalten hergestellt. Der

Experimentelles

Gehalt wird von der stöchiometrisch benötigten Menge, hier bezeichnet als 0 % Al, in 5 %-Schritten bis 20 % Al-Zuschuss variiert.

Anschließend werden Pulvermischungen aus Chromcarbid, Aluminium und Graphit mit verschiedenen Aluminiumüberschüssen (5 % und 10 %) hergestellt. Diese Proben werden nach dem Mahlen Pulver-5 und Pulver-10 genannt, damit der Anteil des Aluminiums schnell zu erkennen ist.

In einer dritten Methode wird aus Chrom und Aluminium zuerst AlCr_2 hergestellt. Hierfür werden die entsprechenden Pulver mit einem Aluminiumüberschuss von 20 % eingewogen ($\text{Cr} : \text{Al} = 2 : 1,2$), 5 Stunden mit Mahlkugeln auf einer Rollenbank gemischt und anschließend bei 1100 °C unter Argon für eine Stunde gesintert. Das AlCr_2 wird gemahlen und im Verhältnis 1 : 1 mit Kohlenstoff gemischt, um anschließend Cr_2AlC zu synthetisieren (Methode nach Xiao et. al. [50]).

5.1.3 Synthese und Analysen

Die gemischten Pulver werden entweder direkt in Tiegel aus Al_2O_3 eingewogen oder zu Pellets gepresst. Diese Pellets haben einen Durchmesser von 13 mm und eine Höhe von circa 2 mm, das entspricht 1,5 g Pulvermischung. Beim Pressvorgang werden 200 MPa aufgebracht. Um nachzuvollziehen, welche Zwischenphasen und Verbindungen bei der Behandlung der Chrom-Aluminium-Graphit-Mischung gebildet werden, wird frei bei 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C in Argon-Atmosphäre gesintert. Die Aufheizrate beträgt jeweils 5 °C/min und die Haltezeit bei der gewünschten Maximaltemperatur drei Stunden. Die Chromcarbid-Chrom-Aluminium-Mischung wird für zwei Stunden bei 1400 °C oder 1300 °C im Ofen gesintert. Die Pulvermischung aus AlCr_2 und C wird zu Pellets gepresst und bei 1300 °C für eine Stunde frei gesintert. Zur Steigerung der relativen Dichte werden später Pulvermischungen aus Chromcarbid, Chrom und Aluminium mittels FAST/SPS gesintert. Hierbei werden drei Sinteremperaturen (1150 °C, 1200 °C, 1250 °C) ausgewählt. Die Aufheizrate beträgt jeweils 100 K/min, der uniaxiale Druck 50 MPa und die isotherme Haltezeit 10 min. Anschließend wird in allen Fällen durch XRD und SEM-Aufnahmen analysiert, welche Phasen vorliegen. Die Dichte der Proben wird nach dem archimedischen Prinzip bestimmt. Die elementare Zusammensetzung einiger Proben wird mittels ICP-OES bestimmt.

5.1.4 Mahlen des Blockmaterials

Das Cr_2AlC liegt nach der Synthese als Block, bzw. Pellets vor. Dieses Material wird grob zerkleinert und anschließend in einer Planetenmühle gemahlen. Hierbei werden zwei verschiedene Prozessführungen untersucht.

Erstens werden 100 g Cr_2AlC mit 400 g % mm dicken Mahlkugeln (Gewichtsverhältnis Cr_2AlC zu Mahlkugeln: 1 : 4) in Argon-Atmosphäre in den Mahlbehälter gefüllt. Das Material

wird bei 300 rpm für 60 bzw. 180 min und bei 150 rpm für 240 min gemahlen. Im Falle der hohen Drehzahl muss das Material durch die Zugabe von Ethanol und weiteren 60 min in der Planetenmühle (bei 150 rpm) von den Behälterwänden gelöst werden.

Zweitens werden 80 g Cr_2AlC mit 320 g Mahlkugeln (erst 5 mm, danach 1 mm Durchmesser) und 80 g Ethanol eingewogen. Der Mahlvorgang erfolgt bei 300 rpm für jeweils 15 min bis 120 min, um die optimale Mahldauer und Partikelgrößenverteilung zu evaluieren.

Es wird nach jeweils 20 min die Rotationsrichtung gewechselt und am Ende des Mahlvorganges die Partikelgrößenverteilung des Pulvers bestimmt. Nach der Siebung zur Entfernung der Mahlkugeln erfolgt die Trocknung im Rotationsverdampfer und im Ofen bei 70 °C.

5.1.5 Sintern des Cr_2AlC -Pulvers

Es werden zwei verschiedene Sintermethoden getestet, um hochreines und möglichst dichtes Cr_2AlC zu erhalten. Bei der ersten Methode wird das gemahlene Cr_2AlC -Pulver nach Gonzalez et. al. mit 200 MPa zu Pellets gepresst (Durchmesser: 13 mm) und bei 800 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C und 1250 °C in Argon-Atmosphäre für 3 Stunden frei gesintert (Aufheizrate 5 °C/min) [44]. Bei der zweiten Methode wird mittels FAST/SPS (FCT-HPD5, FCT Systeme GmbH, Deutschland) gesintert. Das Pulver (ca. 10 g) wird in das Graphitwerkzeug (\varnothing 20 mm) eingefüllt und mit 50 MPa vorgepresst. Die Sinterparameter sind folgende: Aufheizrate 100 °C/min, isotherme Haltezeit 10 min, Druck 50 MPa und Temperaturen von 1150 °C, 1200 °C und 1250 °C. Diese Parameter sind in Anlehnung an Gonzalez et. al. [44], wo eine Sintertemperatur von 1200 °C verwendet wird. Die Charakterisierung der gesinterten Proben erfolgt mit XRD, SEM mit EDX und archimedischer Dichtemessung.

5.2 Herstellung von Kompositen

5.2.1 Dispersion der Fasern

Zur Dispersion der Fasern im Cr_2AlC -Pulver werden zwei verschiedene Methoden angewendet. Die erste ist manuelles Mischen in einer PET-Flasche wie bei dem Mischen der Rohstoffe vor der Synthese. Bei der zweiten Methode werden die Fasern unter Rühren auf einer Heizplatte in Ethanol dispergiert und anschließend Cr_2AlC -Pulver hinzugegeben. Diese Mischung wird so lange gerührt und erhitzt, bis sehr wenig Ethanol übrig ist. Das übrige Ethanol wird im Ofen bei 70 °C verdampft.

Bei den eingesetzten Carbonfasern handelt es sich um Kurzfasern der Firma Toho Tenax Europe GmbH mit einer Länge von 100 μm , bzw. 3 mm und einem Durchmesser von circa 7 μm . Hi-Nicalon SiC-Fasern werden von der Firma COI Ceramics, Inc. bezogen und sind ca. 1 mm lang, haben einen Durchmesser von ca. 14 μm und ihre Dichte beträgt

2,65 g/cm³. Bei Anlieferung haben diese nichtoxidischen Fasern eine Schlichte aus Polyvinylalkohol, welche vor der Weiterverarbeitung entfernt wird. Dazu werden die Fasern in Wasser aufgekocht und ab gesiebt. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt und die Fasern anschließend getrocknet. Die Al₂O₃-Endlosfasern Nextel™ 610 der Firma 3M™ Deutschland GmbH haben einen Durchmesser von circa 12 µm und werden in ca. 1 mm lange Stücke geschnitten. Danach wird die Schlichte aus Polyvinylalkohol thermisch bei 700 °C für 30 min in einem Ofen mit Luftatmosphäre entfernt. Zuerst werden mit jedem der drei Fasertypen Pulver-/Faser-Mischungen mit 10 gew.-% Fasern hergestellt, um mögliche Reaktionen zwischen Fasern und Matrixmaterial zu überprüfen. Anschließend werden mit SiC- und Al₂O₃-Fasern Mischungen mit 5, 10, 15 und 20 gew.-% Fasern hergestellt.

5.2.2 Sintern und Analyse der Komposite

Die Pulver/Faser-Mischungen werden analog zum monolithischen Material bei 1200 °C für 10 min und einer Aufheizrate von 100 °C/min mittels FAST/SPS gesintert. Die gesinterten Pellets haben einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von ca. 5 mm. Nach dem Sintern wird die Graphitfolie entfernt, die Dichte archimedisch bestimmt, XRD-Untersuchungen durchgeführt und Querschliffe für REM/EDX-Aufnahmen angefertigt. Die Mischungen der Carbonfasern mit Cr₂AlC werden zusätzlich zu Pellets mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst und frei bei 1300 °C für 3 h gesintert und anschließend mittels XRD und REM untersucht.

Für thermogravimetrische Analysen (TG) werden einige Pellets in kleine Stücke gesägt und ihre Oberfläche mit einer 50 µm Diamantsuspension poliert. Ausgewählt werden 5 verschiedene Proben: Cr₂AlC, SiC-10, SiC-20, Al₂O₃-10 und Al₂O₃-20. Diese werden bei 800 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C und 1300 °C für mehrere Stunden Luft ausgesetzt, um die Oxidationsraten zu bestimmen. Laut Literatur sind die Temperaturen 1100 °C und 1200 °C besonders interessant, da bei höheren Temperaturen die gebildete Oxidschicht abplatzt und das Material daher vermutlich nicht für den dauerhaften Einsatz bei über 1200 °C geeignet ist. Bei diesen beiden Temperaturen beträgt die isotherme Haltezeit 68 h, sodass mit einer Aufheizrate von 10 °C/min eine Versuchsdauer von ca. 72 Stunden erreicht wird. Bei den anderen drei Versuchen wird die isotherme Haltezeit auf 20 Stunden festgelegt, damit die Gesamtdauer des Versuches bei ca. 24 Stunden liegt.

Für Langzeitoxidationsversuche aller neun verschiedenen Materialien werden ebenfalls kleine Stücke ausgesägt und ihre Oberfläche poliert. Anschließend werden fünf Versuche in einem Ofen durchgeführt, wobei die Haltezeit und die Temperatur variiert werden. Bei 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C werden die Proben 50 Stunden ausgelagert und bei 1100 °C und 1200 °C beträgt die Haltezeit vier Wochen (672 Stunden).

Eine zyklische, thermische Belastung der Proben Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 wird mit einem Brennerzyklischerstand realisiert [113]. Proben mit einem Durchmesser von 30 mm werden mittels FAST/SPS gesintert, Sinterparameter wie oben beschrieben für Proben mit \varnothing 20 mm, und eine bestimmte Geometrie herausgefräst, siehe Abbildung 5.1. Durch die Nut können die Proben so in den Teststand eingebaut werden, dass die Vorderseite durch einen Brenner, betrieben mit einem Erdgas-Sauerstoff-Gemisch, geheizt wird und die Rückseite durch Druckluft gekühlt wird. Die Proben werden 500 Zyklen bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C ausgesetzt. Ein Zyklus besteht dabei aus 5 min Heizen, gefolgt von 2 min Kühlen. Die Proben-temperatur wird dabei mit je einem Pyrometer auf der Vorder- und Rückseite der Probe kontrolliert. Für eine exakte Messung mittels Pyrometer muss der Emissionsgrad ϵ , also die Wärmeabstrahlungsfähigkeit des Messobjekts, bekannt sein. Da sich der Emissionsgrad von Cr_2AlC und den Kompositen durch die Bildung der Oxidschicht während des Versuches verändert und somit die Temperaturmessung beeinflusst, wird eine Magnetit-Suspension hergestellt und auf die Stellen der Proben aufgetragen an denen die Temperatur gemessen wird. Der Emissionsgrad von Magnetit (Fe_3O_4) entspricht dem von dem in diesem Teststand häufig verwendeten Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid in guter Näherung. Die Magnetit-Suspension wird über die Bittertechnik hergestellt, in der Mitte der Vorderseite der Probe aufgebracht und getrocknet.

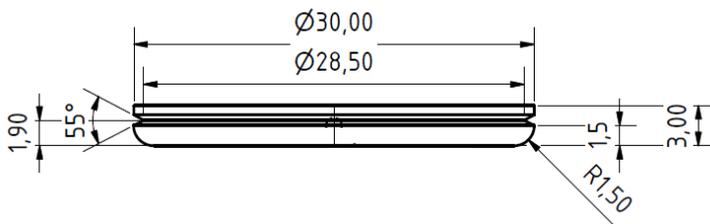


Abbildung 5.1: Geometrie der Standardbrennerprobe für Brennerzyklischerstand

Das Bruchverhalten von SiC-10 und Al_2O_3 -10 wird untersucht, indem die Proben mit einem Hammer zerteilt werden. Die entstandenen Bruchflächen werden mittels REM untersucht.

Die Druckfestigkeit der Proben Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 wird bei Raumtemperatur und bei 900 °C bestimmt. Diese Versuche werden von Dr. Wakako Araki und Koki Okada an der Saitama University, Japan durchgeführt [67]. Die einachsigen Kompressionstests werden mit einer Universalprüfmaschine (AGS-X, Shimadzu) und einem Infrarotofen (IR-TP1-2, Yonekura) durchgeführt. Es werden jeweils 4 Proben mit den Abmessungen 1,8 x 1,8 x 8,0 mm³ aus größeren Probenstücken gesägt. Anschließend werden die Proben bei Raumtemperatur und bei 900 °C bis zum Versagen durch Druck belastet. Dabei werden die aufgebrachte Kraft und die Verformung aufgezeichnet. Aus diesen Werten wird der Elastizitätsmodul bestimmt.

Experimentelles

Anschließend wird ein Versuch bei konstanter Druckspannung, 100 MPa, und steigender Temperatur durchgeführt. Bis 500 °C werden die Proben schnell (50 °C/min) aufgeheizt, danach mit 5 °C/min. Damit wird die Temperatur ermittelt, bei welcher das jeweilige Material große Deformationen zeigt.

5.3 Zusammenfassung Experimentelles

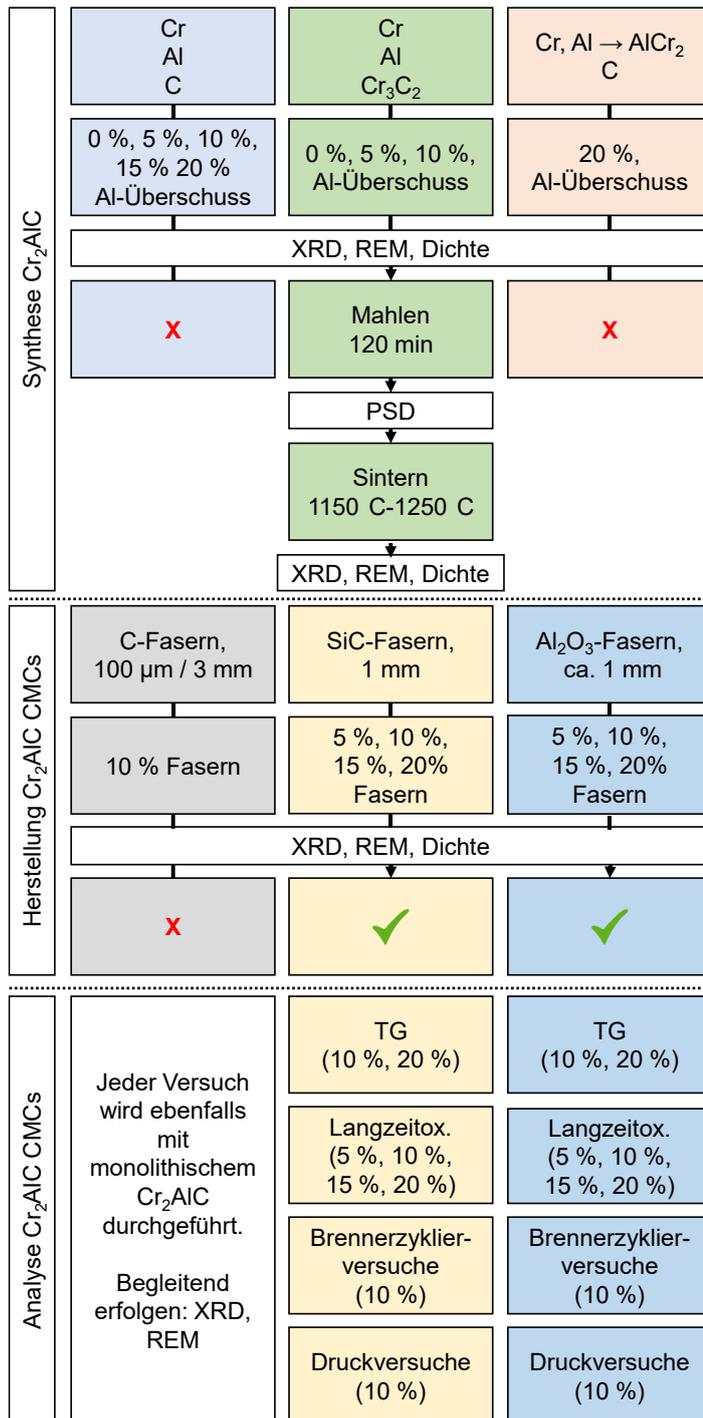


Abbildung 5.2: Zusammenfassung der Versuchsdurchführung (sämtliche Prozentangaben in gew.-%)

6 Ergebnisse

6.1 Synthese von Cr_2AlC

6.1.1 Analyse der Rohmaterialien

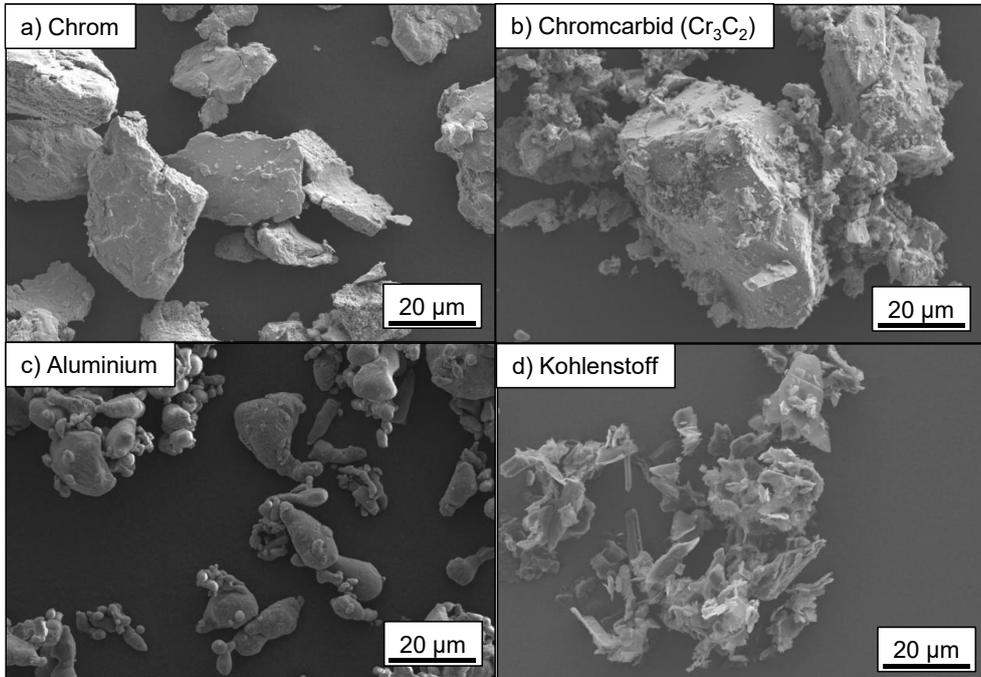


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen der Rohmaterialien; a) Chrom (-325 mesh), b) Chromcarbid, c) Aluminium und d) Kohlenstoff

Mikroskopie Aufnahmen der vier Rohmaterialien Chrom, Chromcarbid, Aluminium und Kohlenstoff sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die einzelnen Partikel sind sehr unregelmäßig geformt. Hierdurch sind die Messwerte der Partikelgrößenbestimmung nicht exakt, da diese auf der Annahme von runden Partikeln beruht. Diese Ergebnisse zeigen demnach nur die Größenordnung der Partikel und ob eine monomodale oder bimodale Verteilung der Partikelgrößen vorliegt. Die Größen der Chromcarbid-Partikel sind sehr breit gestreut, von $0,9 \mu\text{m}$ (d_{10}) bis zu $52,1 \mu\text{m}$ (d_{90}), vgl. Tabelle 6.1, und zudem bimodal. Die anderen Materialien weisen eine enge, monomodale Partikelgrößenverteilung auf. Insgesamt sind die Partikelgrößen in der gleichen Größenordnung einiger Mikrometer, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Partikel beim Mischen erreicht wird.

Tabelle 6.1: Partikelgrößen der Rohmaterialien

Material	d ₁₀ [µm]	d ₅₀ [µm]	d ₉₀ [µm]
Chrom gemahlen	13,3	25,0	44,4
Chrom -325 mesh	15,8	28,0	42,1
Chromcarbid	0,9	6,0	52,1
Aluminium	0,3	5,5	10,4
Kohlenstoff	4,7	7,6	11,8

Die Elementanalyse der Rohmaterialien ist in Tabelle 6.2 in zusammengefasst. MW bedeutet Mittelwert und SD Standardabweichung. Das hier analysierte Chrom ist das feiner gemahlene Chrom (-325 mesh) mit einer angegebenen Reinheit von 99 % [114], da dieses hauptsächlich benutzt wurde. Tatsächlich ist die Reinheit hier etwas höher (99,4 %). Zudem liegen die Elemente Sauerstoff, Eisen und Schwefel in geringen Mengen vor. Sehr geringe Spuren können von Aluminium und Kohlenstoff detektiert werden.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Elementanalyse der Rohmaterialien

Element	Chrom		Chromcarbid		Aluminium		Kohlenstoff	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
[gew.-%]								
Aluminium	<0,0003	-	0,481	0,014	97,6	1,8	0,015	0,002
Kohlenstoff	< 0,0091	-	12,15	0,13	< 0,0107	-	100	3
Chrom	99,4	0,5	85	5	<0,0006	-	0,0305	0,0019
Sauerstoff	0,61	0,05	0,24337	0,00002	0,5	0,008	0,243	0,018
Eisen	0,046	0,002	0,388	0,011	0,114	0,003	0,169	0,012
Schwefel	0,0121	0,0011	0,048	0,003	< 0,0055	-	< 0,013	-

Das Chromcabid hat hier eine Reinheit von 97,15 %, wobei diese laut Hersteller bei 99,5 % liegen müsste [115]. In der Tabelle fällt auf, dass die Standardabweichung bei der Bestimmung des Chromgehaltes sehr hoch ist (5 %). Zudem liegen als höchste Anteile neben dem erwarteten Chrom und Kohlenstoff 0,481 % Aluminium und 0,388 % Eisen vor. Diese Bestandteile sind Artefakte der Herstellung des Materials. Aluminium ist für die Herstellung von Cr₂AIC nicht problematisch, das Eisen kann sich jedoch negativ auswirken. Das hier verwendete Aluminium sollte eine Reinheit von 99,5 % haben [116], die ebenfalls nicht erreicht wird. Mit 0,5 % ist der Sauerstoffanteil die größte Verunreinigung im Aluminium. Sauerstoff ist in der Herstellung von Cr₂AIC nicht kritisch, da sich bei der Oxidation des Materials Al₂O₃ bildet,

welches in seinen Eigenschaften sehr ähnlich zu Cr_2AlC ist. Die Bildung ist jedoch nicht erwünscht, da es trotzdem eine Zweitphase mit leicht anderen Eigenschaften ist und insgesamt eine möglichst hohe Reinheit angestrebt wird. Eisen und Schwefel sind im Aluminium nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Der Kohlenstoff weist hier eine sehr hohe Reinheit auf, wobei die beiden größten Unreinheiten Eisen (0,259 %) und Schwefel (0,243 %) sind, welche sich beide später negativ auswirken können [71, 117].

6.1.2 Vergleich der Mischmethoden

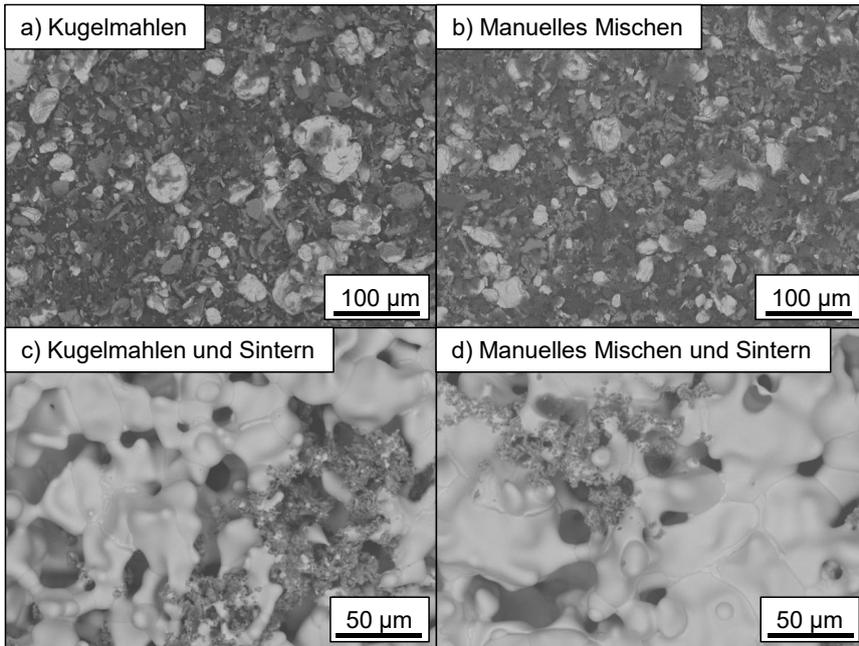


Abbildung 6.2: Verteilung der Pulver nach a) Kugelmahlen und b) manuelles Mischen und Aussehen der gesinterten Proben nach c) Kugelmahlen und d) manuellem Mischen

Der Vergleich der Mischmethoden Kugelmahlen und manuelles Mischen zeigt keine signifikanten Unterschiede. In Abbildung 6.2a) und b) sind die Pulvermischen der Rohmaterialien Chrom, Kohlenstoff und Aluminium zu sehen. Hier ist eine gleichmäßige Verteilung der unterschiedlichen Rohmaterialien zu sehen. Hellgraue Partikel entsprechen Chrompartikeln, dunkel sind jeweils Aluminium und Kohlenstoff sichtbar. Die verschiedenen Partikel sind zufällig, jedoch gleichmäßig verteilt. Hier hat das zeitaufwändigere Kugelmahlen keinen Vorteil gegenüber dem manuellen Mischen, da nach dem manuellen Mischen schon eine optimale Verteilung der Rohstoffe vorliegt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass nach dem Sintern kein Unterschied zwischen den Proben zu sehen ist. Jeweils ein Ausschnitt der gesinterten Proben ist in Abbildung 6.2c) und d) zu sehen. Hier ist neben dem synthetisierten Cr_2AlC (hellgrau) eine weitere Phase sichtbar, bei der es sich, nach EDX Analyse, um Al_2O_3 handelt. Eine Er-

klärung, wie eventuelle kleine (hier nicht sichtbare) Ungleichheiten nach dem Mischen während der Synthese ausgeglichen werden können, bietet die Art der Synthese. Hier handelt es sich um eine Flüssig/Fest-Reaktion, da das Aluminium bei ca. 660 °C schmilzt und sich aufgrund guter Benetzungseigenschaften zwischen den festen Bestandteilen verteilt und somit überall zur Reaktion zur Verfügung steht. Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse wird für weitere Versuche die Methode des manuellen Mischens gewählt, da hierbei der Zeitaufwand geringer ist und Ergebnisse gleicher Güte erreicht werden.

6.1.3 Vergleich der drei Synthesewege

6.1.3.1 Chrom, Aluminium, Kohlenstoff

Aus den drei Rohstoffen Chrom, Aluminium und Kohlenstoff werden Pellets mit fünf verschiedenen Zusammensetzungen (0 gew.-%, 5 gew.-%, 10 gew.-%, 15 gew.-% und 20 gew.-% Aluminium-Überschuss) gepresst und drucklos gesintert. Um die ablaufenden Reaktionen, sowie die optimale Synthesetemperatur zu bestimmen, werden diese Pellets bei 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C gesintert.

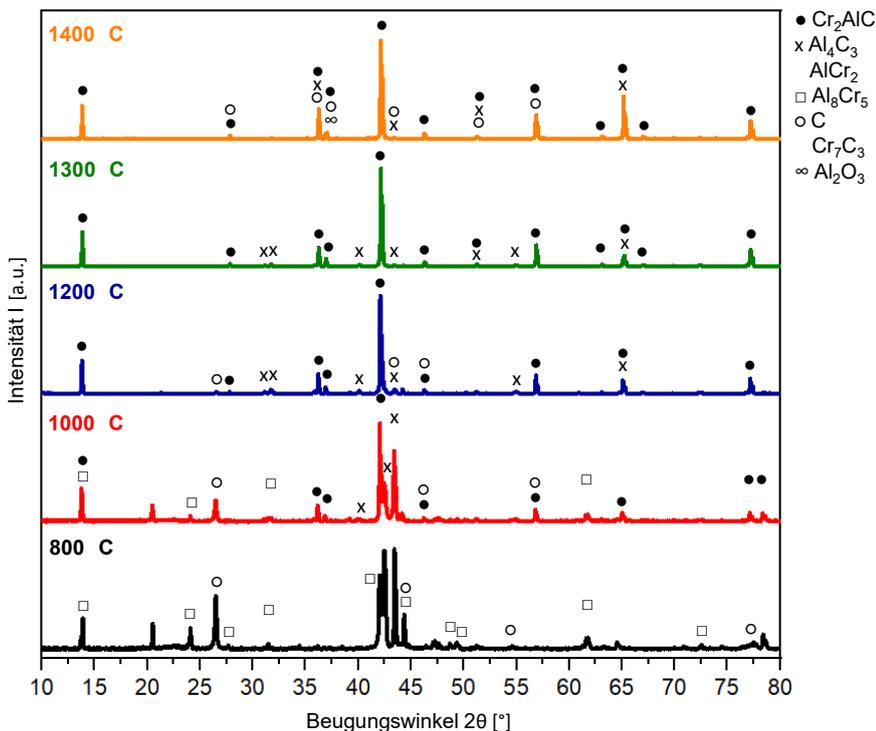


Abbildung 6.3: XRD-Reflexe von Chrom, Aluminium und Kohlenstoff (Zusammensetzung: 2 : 1,05 : 1) bei verschiedenen Temperaturen drucklos gesintert

Ergebnisse

In Abbildung 6.3 sind die XRD-Reflexe bei den verschiedenen Temperaturen und einer Zusammensetzung von Cr : Al : C = 2 : 1,05 : 1. Aus diesen Reflexen lassen sich die folgenden Reaktionen ableiten: Als erstes verflüssigt sich das Aluminium (Schmelzpunkt 661 °C) (Gleichung 6-1), bevor die anderen Phasen entstehen.



Bei der geringsten Temperatur (800 °C) sind hauptsächlich die Phasen Al_8Cr_5 und AlCr_2 vorhanden (Gleichung 6-2 und 6-3).



In geringeren Anteilen sind Al, C und die gewünschte MAX-Phase detektierbar (Gleichungen 6-4 bis 6-6).



Ab 1000 °C ist das vorher ohnehin gering vorhandene Aluminium verschwunden und die Phasen Cr_7C_3 und Al_4C_3 sind zusätzlich entstanden (Gleichungen 6-7 und 6-8).



Die am meisten vertretene Phase (AlCr_2) ändert sich nicht, es sind jedoch wesentlich mehr Reflexe des Cr_2AlC vorhanden. Ab einer Temperatur von 1200 °C ist Cr_2AlC die am meisten vorhandene Phase. Es sind geringe Mengen Kohlenstoff und etwas Cr_7C_3 zu finden. Die Menge an Al_4C_3 nimmt im Vergleich zu tieferen Temperaturen zu. Bei einer Temperatur von 1300 °C sind die wenigsten Unreinheiten, nur in der Form von Al_4C_3 , vorhanden. Bei einer Temperatur von 1400 °C nehmen diese, vermutlich aufgrund von Zersetzungsreaktionen, wieder zu.

In Abbildung 6.4 sind REM-Aufnahmen der fünf Proben mit unterschiedlichen Sinter-temperaturen abgebildet. Bei 800 °C ist keine einheitliche Struktur erkennbar. Bei 1300 °C ist die MAX-Phase (hell) gut als Hauptphase zu erkennen, zwischen den feinen Strukturen sind deutlich einzelne Unreinheiten (dunkel) zu erkennen. Bei 1200 °C ist Cr_2AlC ebenfalls sichtbar, jedoch in geringerem Ausmaß als bei 1300 °C. Bei 1400 °C sind die feinen Strukturen zusammen gesintert und einzelne Unreinheiten sind schwieriger zu erkennen, laut XRD-Analyse jedoch ebenso, bzw. durch die Zersetzung von Cr_2AlC mehr vorhanden als bei 1300 °C.

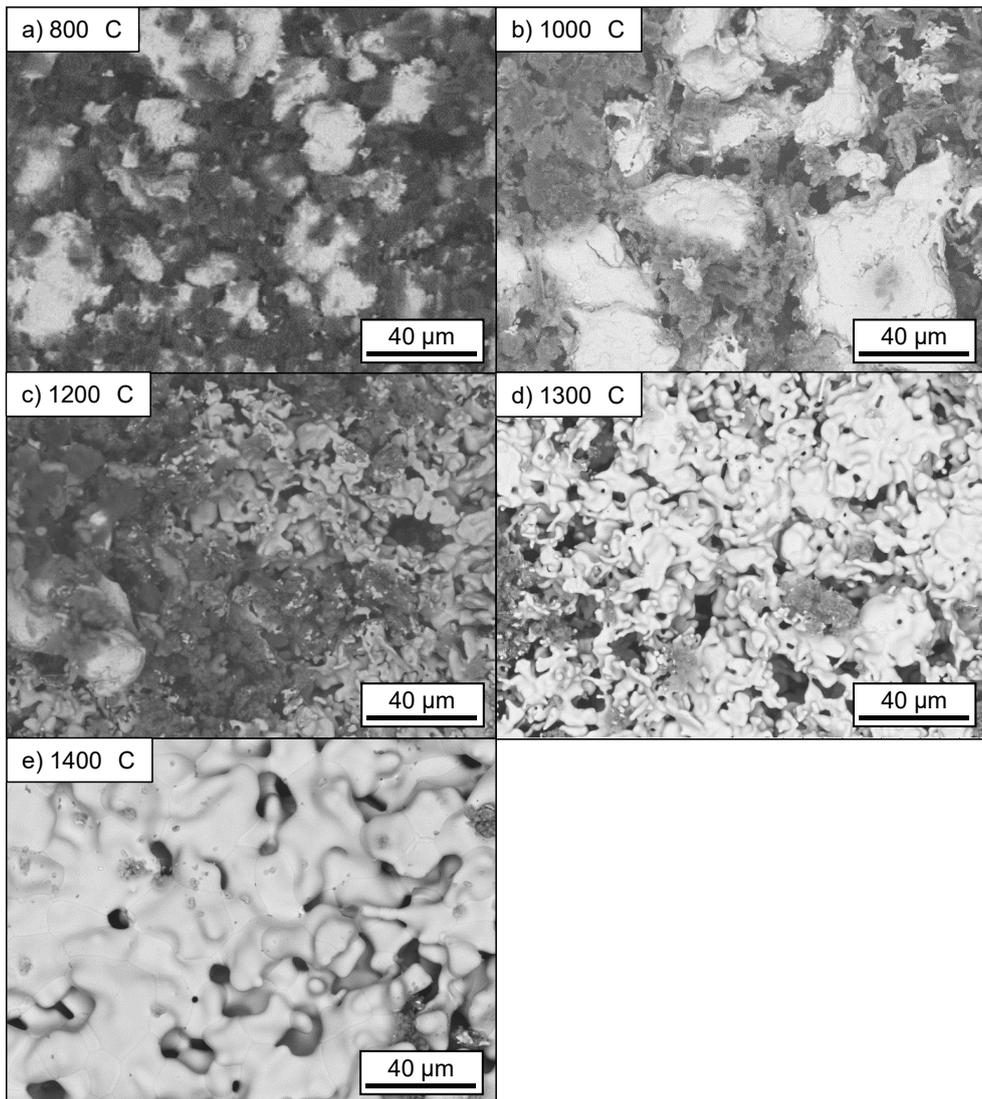


Abbildung 6.4: Oberflächenstruktur nach der Synthese der Zusammensetzung 2 : 1,05 : 1 bei verschiedenen Temperaturen

Da in den XRD-Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit bei 1300 °C das beste Ergebnis erzielt wird, das heißt am wenigsten vorhandene Zweitphasen, ist in Abbildung 6.5 der Vergleich zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen bei einer Synthesetemperatur von 1300 °C dargestellt.

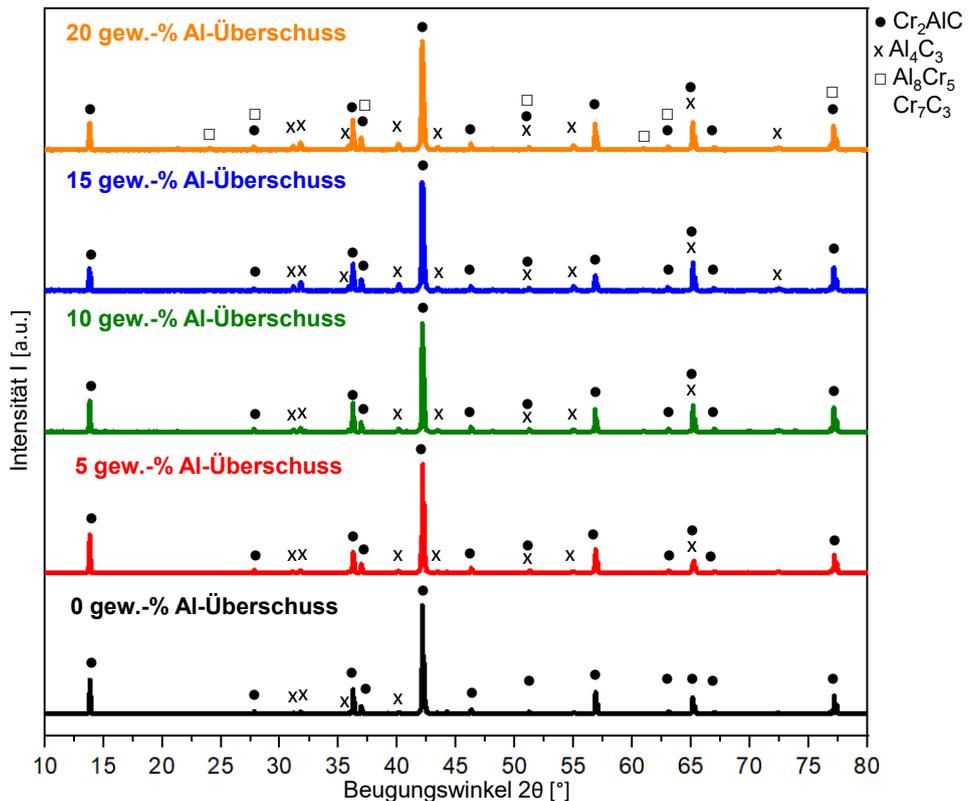


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der auftretenden Phasen von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien Chrom, Aluminium und Kohlenstoff bei einer Synthesetemperatur von 1300 °C

In sämtlichen Proben liegt Cr_2AlC als Hauptphase vor, mit Al_4C_3 als Zweitphase. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung werden Spuren von Kohlenstoff und Cr_7C_3 detektiert, da nicht genügend Aluminium zur Reaktion vorliegt. Bei einem hohen Aluminiumüberschuss tritt Al_8Cr_5 (nach Gleichung 6-2) auf, da viel Aluminium zur Reaktion zur Verfügung steht. Bei 15 % Aluminiumüberschuss ist neben Cr_2AlC nur Al_4C_3 vorhanden, es werden jedoch mehr Reflexe detektiert als bei geringeren Überschüssen, da das Aluminium nach Gleichung 6-8 mit dem Kohlenstoff reagiert. Aufgrund der XRD-Aufnahmen kann kein wesentlicher Unterschied zwischen Proben mit 5 und 10 % Aluminiumüberschuss festgestellt werden, beide weisen weniger Zweitphasen als die anderen Proben mit den anderen Zusammensetzungen auf. In Abbildung 6.6 sind die entsprechenden REM-Aufnahmen zu den XRD-Ergebnissen zu sehen. Wie in den XRD-Aufnahmen ebenfalls zu sehen, liegen in sämtlichen Proben Unreinheiten vor. Die helle Phase ist die Cr_2AlC MAX-Phase, die dunklen Partikel sind unerwünschte Zweitphasen. Die Struktur der MAX-Phase ändert sich mit dem Aluminiumgehalt. Bei geringen Gehalten sind die einzelnen Körner feiner und werden mit steigendem Gehalt größer. Die Proben mit einem Aluminiumgehalt von 1,05 und 1,1 weisen am wenigsten Unreinheiten auf. Bei

höheren Gehalten steht zu viel Aluminium zur Verfügung, um weitere Verbindungen einzugehen und damit Unreinheiten zu bilden. Diese Beobachtung stimmt mit den XRD-Ergebnissen überein. Ein geringer Überschuss an Aluminium ist demnach nötig, um hoch reines Cr_2AlC herzustellen.

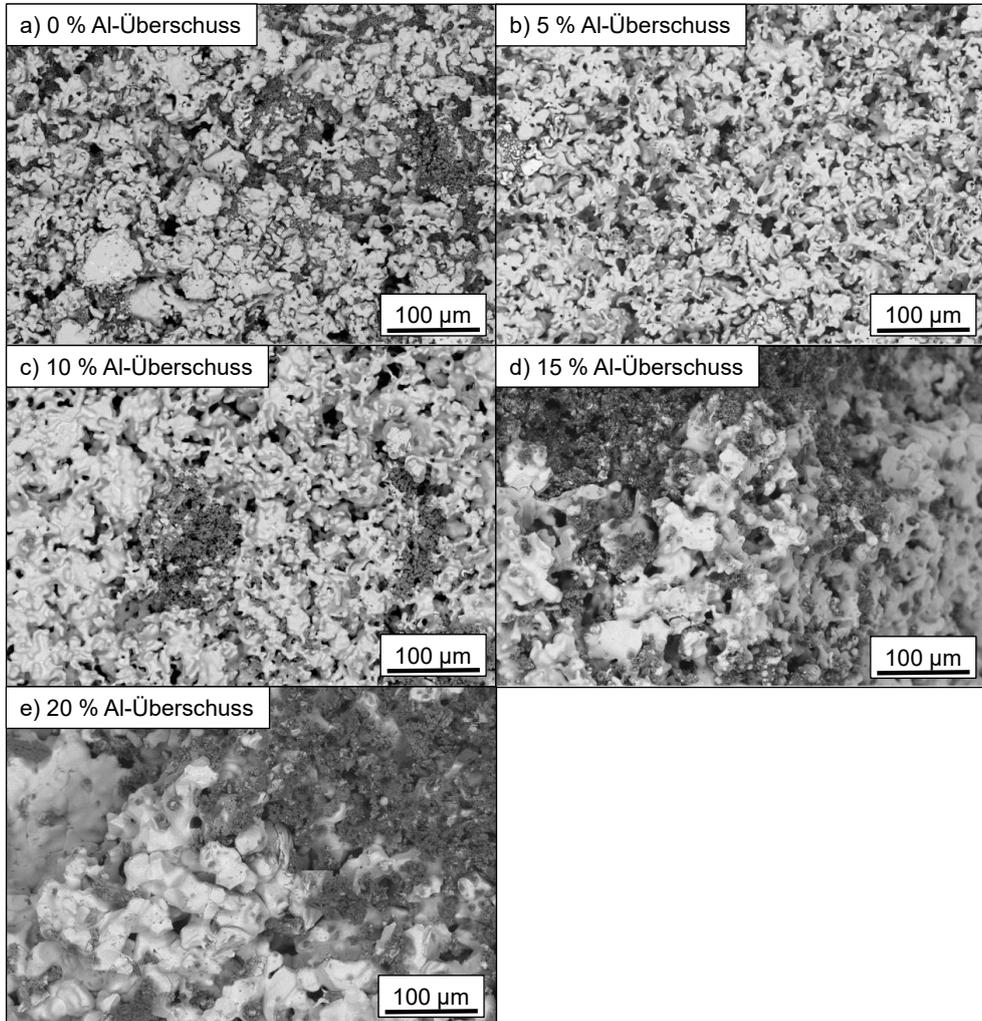


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen der Proben aus Chrom, Aluminium und Kohlenstoff mit verschiedenen Zusammensetzungen

Nach einigen Monaten der Lagerung des Chromaluminiumcarbids aus Chrom, Aluminium und Kohlenstoff unter Luft ist eine Charge zu Pulver zerfallen, (siehe Abbildung 6.7a). Die XRD-Analyse des Materials vor und nach dem Zerfall ist in Abbildung 6.7b) dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass sowohl vorher als auch nachher hauptsächlich Cr_2AlC vorliegt. Nach der Synthese liegen daneben Chrom und Al_4C_3 vor. Nach dem Zerfall ist die Zweitphase Cr_7C_3 vorhanden, zudem scheint amorphes Material vorhanden zu sein, zu erkennen an dem sehr

Ergebnisse

breiten Reflex zwischen 15° und 25°. Eine mögliche Erklärung für den Zerfall bietet die folgende Reaktion von Al_4C_3 mit Wasser, welches natürlicherweise in der Luft vorhanden ist:



Durch die Entstehung von gasförmigem Methan (CH_4) zerfällt das synthetisierte Blockmaterial zu Pulver, welches nicht mehr für die Weiterverarbeitung zu CMCs zu gebrauchen ist.

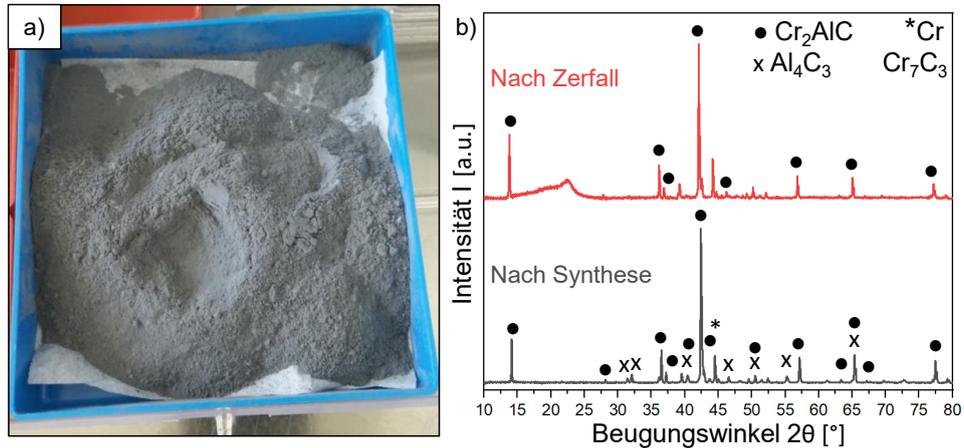


Abbildung 6.7: a) zerfallenes Cr_2AlC und b) Beugungsdiagramme vor und nach dem Zerfall

6.1.3.2 Chromcarbid, Aluminium, Chrom

Aus diesen drei Rohstoffen werden Mischungen mit 0 gew.-%, 5 gew.-% und 10 gew.-% Aluminiumüberschuss gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung hergestellt. Es werden zwei Synthesetemperaturen, 1300 °C und 1400 °C, ausgewählt. In Abbildung 6.8 sind die Beugungsbilder der Proben mit einer Synthesetemperatur von 1300 °C abgebildet. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung sind neben den Reflexen von Cr_2AlC Reflexe von Cr_7C_3 zu finden, was für zu wenig vorhandenes Aluminium spricht. Einige Reflexe lassen sich hierbei unterschiedlichen Phasen zuordnen. An der Intensität der verschiedenen Reflexe lässt sich erkennen, welche Phase hauptsächlich vorliegt, in diesem Fall Cr_2AlC . Bei Erhöhung des Aluminiumgehaltes verschwinden die Reflexe von Cr_7C_3 . Bei einem Aluminium-Überschuss von 5 % sind wenige Reflexe von Chrom und Aluminiumoxid vorhanden, welche bei einem Aluminium-Überschuss von 10 % komplett verschwinden, hier liegt hochreines Cr_2AlC vor.

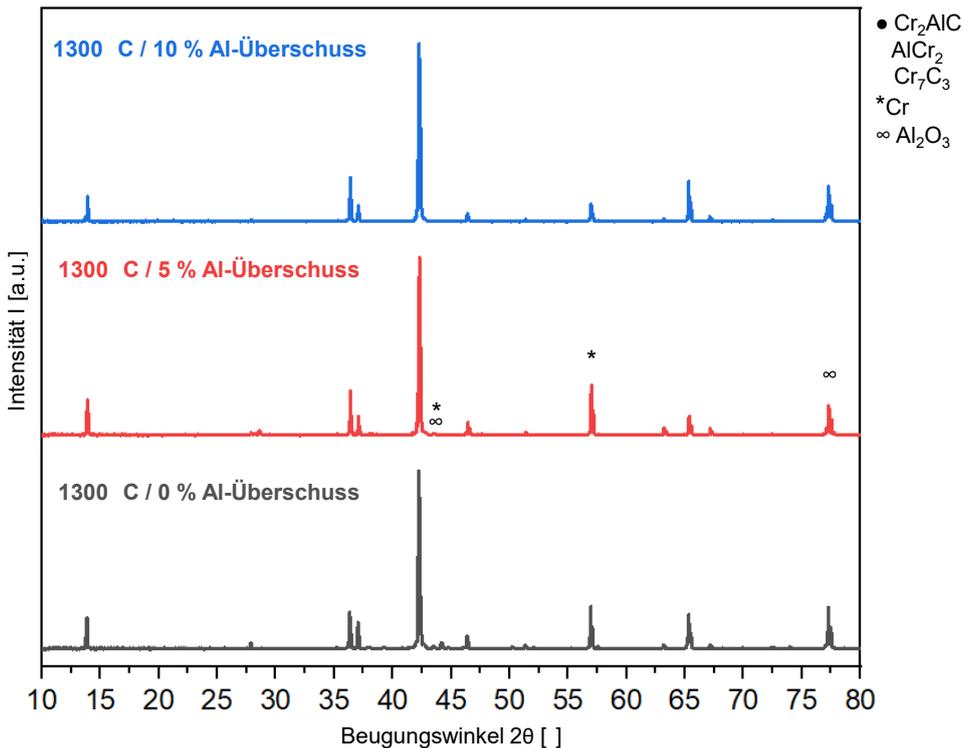


Abbildung 6.8: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von dem Al-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1300 °C

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung und einer Synthesetemperatur von 1400 °C liegen neben Cr_2AlC auch Al_3Cr_5 , Chrom und Al_2O_3 vor, siehe Abbildung 6.9. Ab einem Aluminium-Überschuss von 5 gew.-% wird mittels XRD nur Cr_2AlC detektiert. Dabei besteht die Unsicherheit der Messgenauigkeit des XRDs. Mit dieser Methode können Phasenanteile von unter 1 gew.-% nicht detektiert werden, sodass diese vorhanden sein können, obwohl keine Reflexe im Beugungsbild vorhanden sind. In der Literatur finden sich einige Beispiele, in denen über reines oder hochreines Cr_2AlC und seine Eigenschaften geschrieben wird. Oft wird hier lediglich ein Beugungsbild zur Untermauerung der Reinheit gezeigt, sodass die Möglichkeit von Zweitphasen im Material besteht [45, 53, 118].

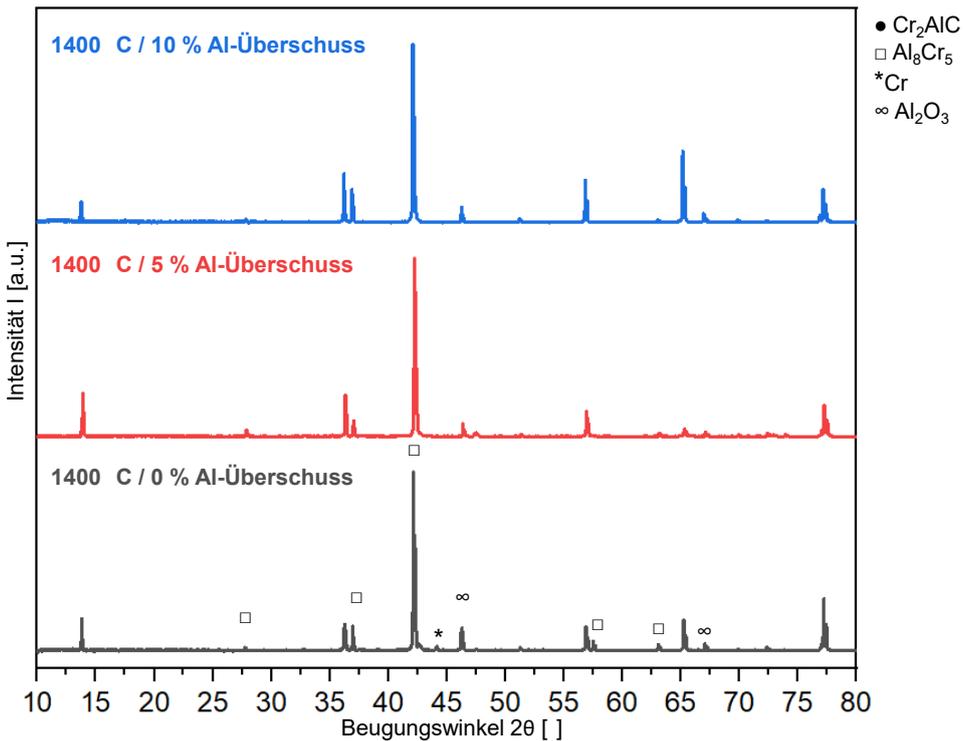


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von dem Al-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1400 °C

Anschließend werden Proben mikroskopisch untersucht, siehe Abbildung 6.10. Es sind bei sämtlichen Proben mehrere Phasen zu sehen. Der Anteil dieser Phasen liegt damit unterhalb der Detektionsgrenze des XRDs. Bei 1300 °C und der stöchiometrischen Zusammensetzung sind mehrere Zweitphasen vorhanden, eine dunkelgraue, welche auch in den anderen Mikroskopieaufnahmen zu sehen sind, und eine nadelförmige helle Phase in dieser dunklen Phase. Mittels EDX kann die dunkle Phase als Al_2O_3 identifiziert werden, welches sich bei jeder Synthese auf der Oberfläche der Cr_2AlC MAX-Phase bildet. Demnach ist eine einphasige Synthese von Cr_2AlC nicht möglich, wobei die Verunreinigungen durch Zweitphasen teilweise sehr gering sind, da diese nur mikroskopisch und nicht mittels XRD festgestellt werden können. In Abbildung 6.10 ist weiterhin zu sehen, dass sich die Struktur mit der Synthesetemperatur verändert. Bei 1300 °C ist die Struktur feiner und weniger zusammengewachsen. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass die Dichte durch eine höhere Synthesetemperatur erhöht wird. Die archimedische Dichtemessung, Abbildung 6.11, bestätigt diese Vermutung. Da das synthetisierte Material im folgenden Schritt zerkleinert und gemahlen wird, ist eine geringe Dichte vorteilhaft, da weniger Kraft dafür aufgewendet werden muss.

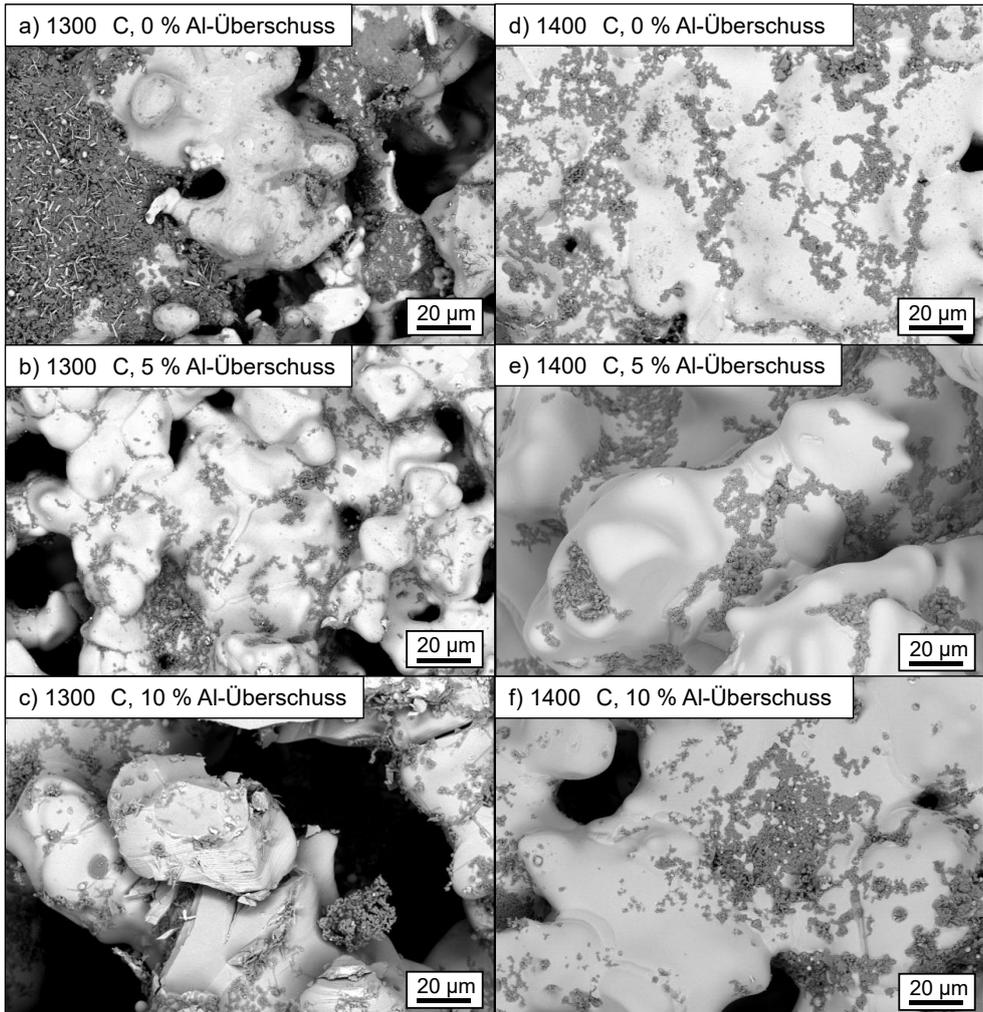


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Proben aus Cr_3C_2 , Al und Cr; Synthesetemperaturen 1300 °C und 1400 °C, Aluminium-Überschuss 0, 5, und 10 %

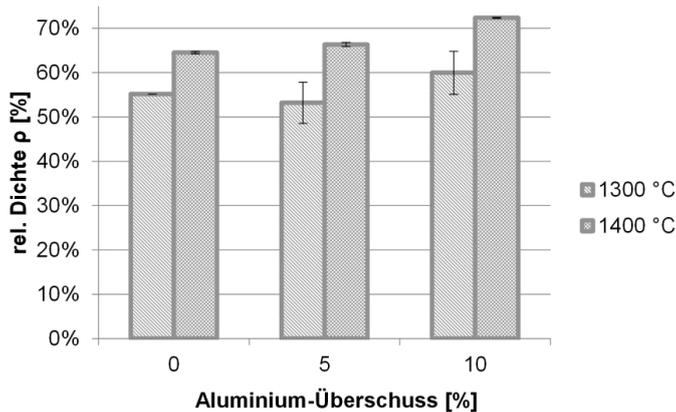


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Dichte vom Aluminium-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1300 °C und 1400 °C

6.1.3.3 Aluminiumchrom, Kohlenstoff

Das synthetisierte und gemahlene AlCr_2 ist in Abbildung 6.12a) abgebildet. Mittels REM sind keinerlei Zweitphasen sichtbar und die Partikelgrößenverteilung ist gleichmäßig. In dem Beugungsdiagramm (Abbildung 6.12b)) sind neben den Reflexen des AlCr_2 auch Reflexe von anderen Verbindungen zwischen Aluminium und Chrom zu finden. Die Reflexe mit den höchsten Intensitäten lassen sich AlCr_2 zuordnen, sodass davon auszugehen ist, dass das Material eine hohe Reinheit hat. Lediglich sehr kleine Reflexe können ausschließlich einer der anderen beiden Verbindungen zugeordnet werden.

Die REM-Aufnahme und das dazugehörige Beugungsdiagramm für Cr_2AlC aus AlCr_2 und Kohlenstoff sind in Abbildung 6.12c) und d) dargestellt. Im Mikroskopiebild ist die typische Struktur von Cr_2AlC zu erkennen. Es ist vergleichbar mit den Aufnahmen von Cr_2AlC , synthetisiert aus Chromcarbid, Aluminium und Chrom, vgl. Abbildung 6.10b) und e). Im Beugungsbild sind neben den Reflexen von Cr_2AlC ebenfalls Reflexe von Al_2O_3 und Al_6Cr_5 vorhanden. Die archimedisch bestimmte relative Dichte beträgt 67,0 % und ist damit im Bereich des auf anderen Wegen hergestellten Cr_2AlC s.

Da dieser Syntheseweg keine Vorteile gegenüber der anderen Synthesewege aufweist, wird er nicht mehr weiterverfolgt, da er durch das zweistufige Verfahren komplizierter und daher anfälliger für Fehler ist. Hochreines Cr_2AlC kann über die Verwendung von Chromcarbid, Aluminium und Chrom schneller hergestellt werden.

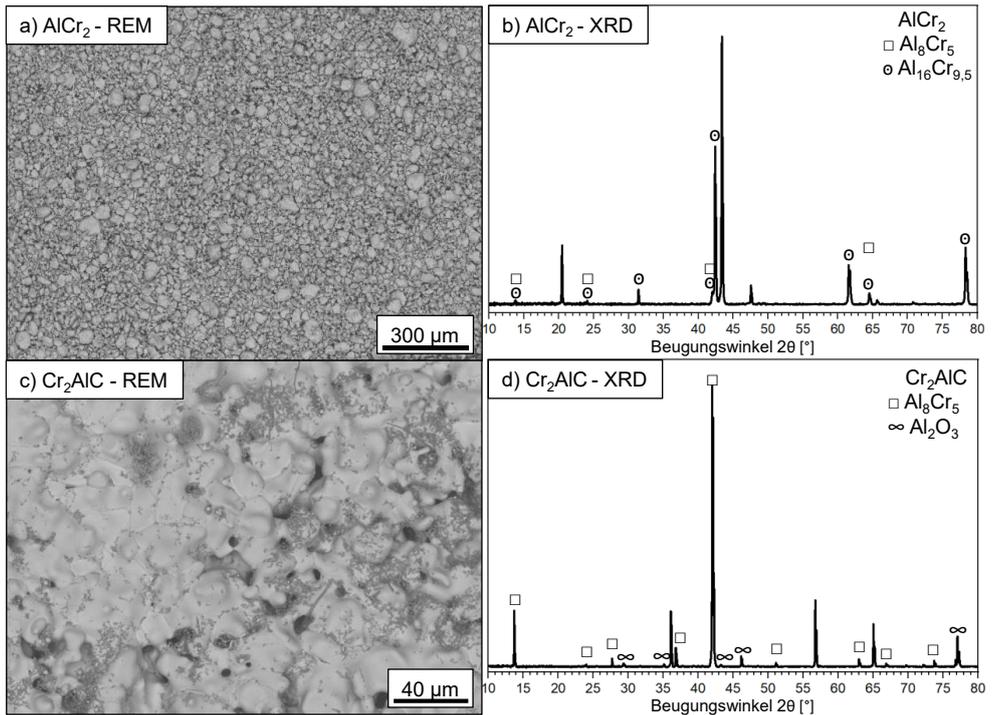


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen und Beugungsbilder von a) / b) AlCr_2 und c) / d) Cr_2AlC

6.1.4 Mahlversuche

Für das dichte Sintern des Cr_2AlC s wird eine Partikelgröße (d_{50}) unter $10\ \mu\text{m}$ sowie eine enge, monomodale Verteilung der Partikelgrößen angestrebt.

Die Ergebnisse der Prozessführung eins sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Bei hohen Drehzahlen, demnach einem hohen Energieeintrag, ist die Partikelgrößenverteilung schmaler. Eine Erhöhung der Mahldauer von 60 auf 180 min verringert den d_{50} -Wert nur gering. Durch eine niedrigere Drehzahl verbreitert sich die Verteilung im Vergleich zu den anderen Mahlvorgängen stark, der d_{10} -Wert wird geringer und gleichzeitig der d_{90} -Wert höher. Die XRD-Untersuchungen der verschiedenen Pulver ergeben in sämtlichen Fällen, dass hochreines Cr_2AlC vorliegt und demnach keine Unreinheiten durch den Mahlvorgang eingebracht wurden. Ausschlaggebende Unterschiede sind nicht festzustellen.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen für Prozessführung eins

Drehzahl [rpm]	Mahldauer [min]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
300	60	3,97	7,44	13,30
300	180	3,42	6,25	10,85
150	240	2,15	6,05	19,71

Ergebnisse

Aufgrund der schmaleren Partikelgrößenverteilung wird für weitere Versuche die Drehzahl von 300 rpm ausgewählt. Die Ergebnisse der Prozessführung zwei (Mahlen in Ethanol) sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

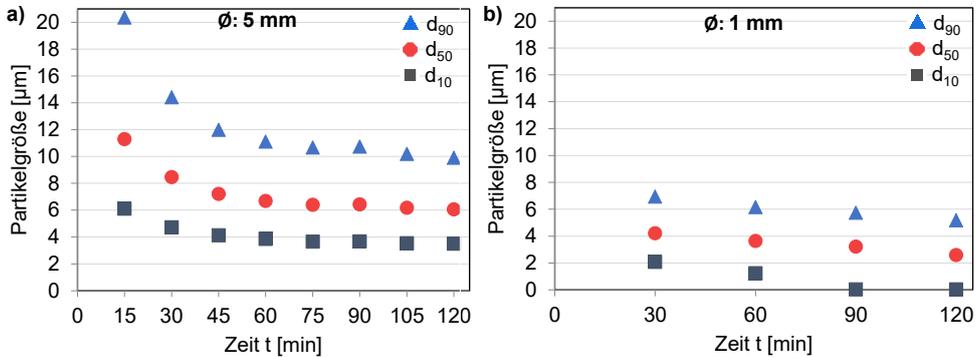


Abbildung 6.13: Partikelgrößenverteilung nach 15-120 min Mahldauer mit a) 5 mm und b) 1 mm großen Mahlkugeln

Bei Mahlkugeln mit 5 mm Durchmesser verringert sich die Partikelgröße ab einer Mahldauer von 60 min nur noch in sehr geringem Maße. Es wird nach 120 min ein d_{50} -Wert von 6,1 µm erreicht, nach 60 min beträgt dieser Wert 6,7 µm. Bei dem daran anschließenden Einsatz der Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 1 mm kann die Partikelgröße weiter verringert werden, siehe Abbildung 6.13b). Nach einer Mahldauer von 120 min beträgt der d_{50} -Wert 2,6 µm. Schon bei einer Mahldauer von 30 min ist die Verteilung der Partikelgrößen nicht mehr monomodal, sondern bimodal, vergleiche Abbildung 6.14a) mit b). Durch den Einsatz der Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 1 mm entstehen sehr kleine Partikel mit einer Größe von 0,03 - 0,07 µm. Eine Verringerung des Durchmessers der Mahlkugeln führt demnach nicht zu dem gewünschten Ergebnis, einer engen, monomodalen Partikelgrößenverteilung. Bei dem Vergleich der mit den Ø5 mm Mahlkugeln erreichten Partikelgrößen nach einer Mahldauer von 60 min mit den Dimensionen der später eingesetzten Fasern fällt auf, dass die Faserdurchmesser und die Pulverpartikel in der gleichen Größenordnung sind. Kohlenstofffasern haben einen Durchmesser von ca. 7 µm, SiC- und Al₂O₃-Fasern von ca. 12 µm. Daher ist davon auszugehen, dass die Dispersion der Fasern in der Cr₂AlC-Matrix gut gelingen wird.

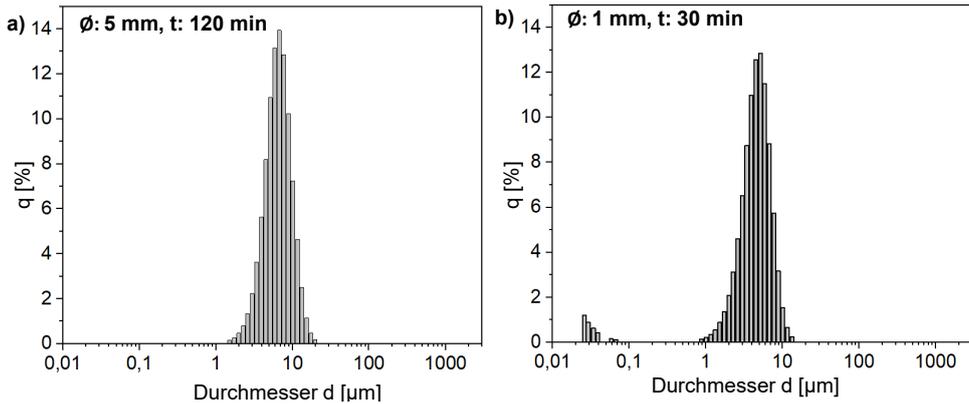


Abbildung 6.14: Partikelgrößenverteilung von a) \varnothing 5 mm Mahlkugeln, 120 min Mahldauer und b) \varnothing 1 mm Mahlkugeln, 30 min Mahldauer

Aus diesen Gründen wird das Cr_2AlC -Blockmaterial für die weiteren Versuche nach der Synthese grob zerkleinert und anschließend mit Ethanol und Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm für 60 min bei 300 rpm in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Die Morphologie des so hergestellten Pulvers ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Die Partikel weisen eine unregelmäßige Form auf, welche durch den Mahlvorgang entsteht. Einige Partikel agglomerieren bei der Trocknung des Pulvers. In der Detailansicht, Abbildung 6.15b), ist die für MAX-Phasen typische lamellare Struktur zu sehen. Diese entsteht durch Gleiten der mit Aluminium besetzten Ebenen, Abbildung 2.1b).

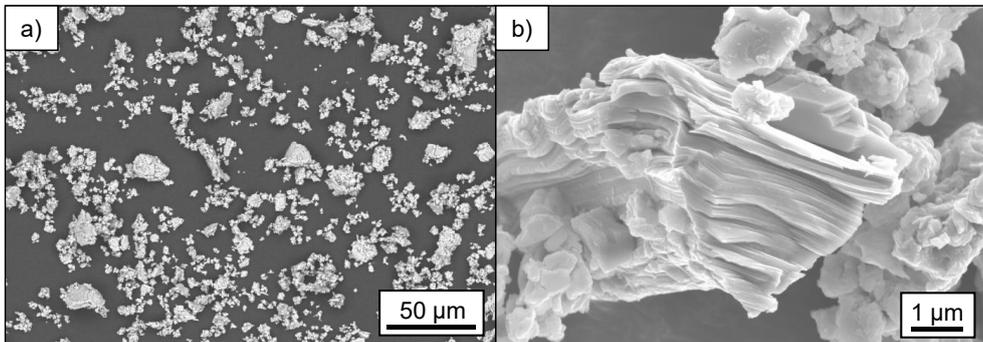


Abbildung 6.15: Pulvermorphologie, a) Übersicht, b) Detailansicht der lamellaren Struktur

6.1.5 Sintern des Cr_2AlC -Pulvers

Ziel dieses Schrittes ist eine hohe relative Dichte und eine hohe Reinheit der Proben. Es werden zwei Sintermethoden, freies Sintern und FAST/SPS, miteinander verglichen. Als Pulver werden zwei verschiedene eingesetzt. Beide werden aus Chromcarbid, Aluminium und Chrom hergestellt, die Menge an Aluminium wird variiert. Pulver mit 5 gew.-% Aluminiumüberschuss heißt ab hier Pulver-5 und Pulver mit 10 gew.-% Aluminiumüberschuss Pulver-10.

6.1.5.1 Freies Sintern

Die Proben für das freie Sintern wurden aus Pulver-5 hergestellt. Die gepressten Pellets haben eine relative Dichte von circa $56,4\% \pm 1,6\%$, siehe Abbildung 6.16. Dieser Wert wurde durch Wiegen und Volumenbestimmung bestimmt, da die archimedische Messung bei gepressten Pellets nicht möglich ist. Durch das freie Sintern steigt die relative Dichte, wie in Abbildung 6.16 dargestellt, an. Die Dichte der gesinterten Proben wurde archimedisch bestimmt. Bei einer Wärmebehandlung mit 800 °C verändert sich die Dichte im Vergleich zum gepressten Pellet kaum. Bei 1250 °C wird eine relative Dichte, berechnet basierend auf der Phasenverteilung bestimmt durch eine Rietveld-Verfeinerung, Tabelle 6.4, von $96,7\%$ erreicht. Im Vergleich zu Gonzalez et. al. [44] sind diese Werte hoch. Dort wurde mit freiem Sintern bei 1250 °C eine relative Dichte von $88,1\%$ erreicht. Mit einer Erhöhung der Temperatur auf 1300 °C kann hier die relative Dichte nicht weiter gesteigert werden.

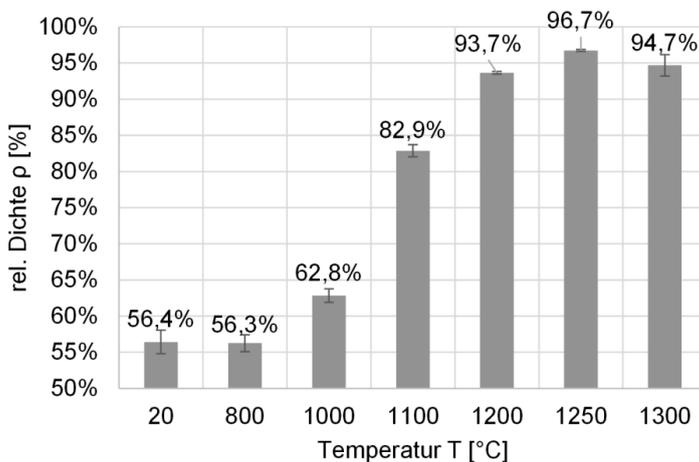


Abbildung 6.16: Änderung der relativen Dichte über die Sintertemperatur, berechnet basierend auf der durch eine Rietveld-Verfeinerung bestimmten Phasenverteilung, dargestellt in Tabelle 6.4

In Abbildung 6.17 sind die Querschliffe der Proben abgebildet. Die oben beschriebenen Unterschiede in der Dichte der Proben sind deutlich sichtbar; mit höherer Temperatur sind weniger Poren in den Proben zu finden. Bei Sintertemperaturen von 800 °C und 1000 °C sind die einzelnen Partikel des Pulvers in ihrer nach dem Mahlen unregelmäßigen Form gut erkennbar. Dieses Bild ist typisch für das Anfangsstadium des Sinterns, in welchem die Sinterhalsbildung stattfindet und noch kaum Annäherung der Pulverpartikel untereinander stattgefunden hat. Erst bei einer Temperatur von 1100 °C sintern die einzelnen Partikel sichtbar zusammen. Dieses Schliffbild ist typisch für das zweite Schwindungsstadium, bei welchem die Hauptschwindung stattfindet, hier steigt die relative Dichte um 20% . In der grauen Cr_2AC -Phase treten einzelne, sehr kleine – unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$ große – helle Partikel einer Zweitphase auf. Ein einzelner größerer Partikel erreicht eine Größe von circa $5\text{ mal }7\text{ }\mu\text{m}$. Diese zweite Phase,

welche im Pulver nicht detektiert wurde, deutet auf beginnende Zersetzungsreaktionen der MAX-Phase bei 1100 °C hin.

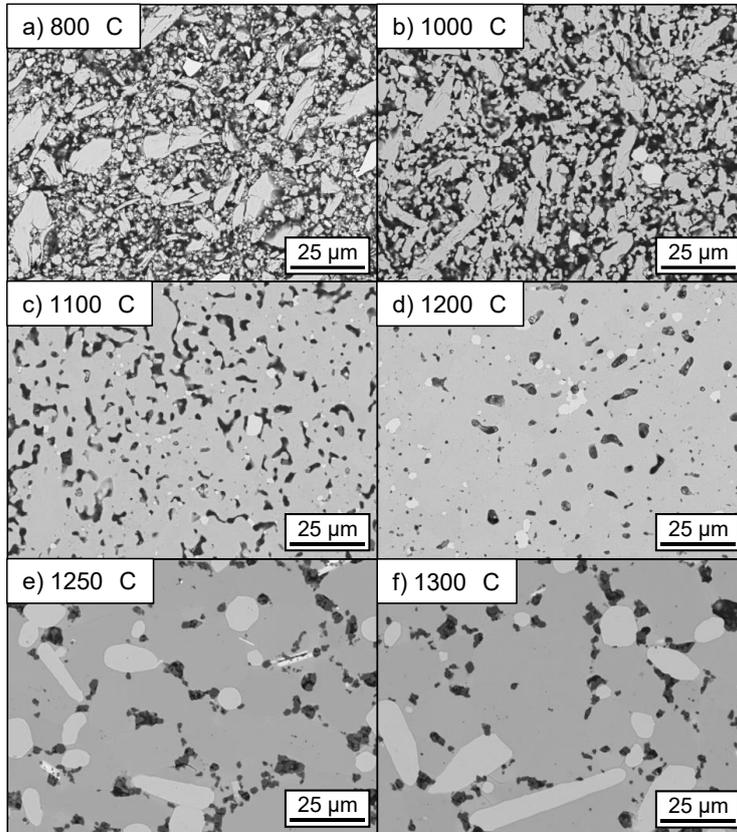


Abbildung 6.17: Querschliffe der durch freies Sintern hergestellten Cr_2AlC Proben. Sintertemperatur: a) 800 °C, b) 1000 °C, c) 1100 °C, d) 1200 °C, e) 1250 °C und f) 1300 °C

Bei 1200 °C sind nochmal deutlich weniger Poren sichtbar. Bei dieser Temperatur hat das dritte Sinterstadium gerade begonnen. Der Beginn dieses Stadiums wird bei dem Übergang von offener zu geschlossener Porosität, also einer Restporosität von 5 – 10 % beschrieben [96]. Die Restporosität dieser Probe liegt bei circa 6,3 %. Zudem ist der Querschliff sehr homogen, es sind nur vereinzelt Partikel einer hellen Phase zu sehen. Bei den beiden höchsten Temperaturen treten sehr große Körner dieser hellen Zweitphase auf. Mittels XRD wird später überprüft, ob von dieser Phase mehr als vorher vorhanden ist, oder sich die kleinen Partikel zu großen Körnern zusammengeschlossen haben. Daneben tritt in den Poren, bzw. zwischen den einzelnen, sehr groß gewordenen Cr_2AlC -Körnern, eine weitere, dunklere Phase auf. Das extreme Kornwachstum weist darauf hin, dass bei diesen Proben das Endstadium des Sinterns erreicht wurde, welches durch starkes Kornwachstum und geringen Veränderungen der Dichte gekennzeichnet ist.

Ergebnisse

In Tabelle 6.4 sind die mit Röntgenbeugung detektierten Phasen in Abhängigkeit der Sintertemperatur dargestellt. Bei Raumtemperatur wird nur Cr_2AlC detektiert. Bereits bei 800 °C sind weitere Phasen (Cr_7C_3 , AlCr_2) vorhanden, die durch Zersetzungsreaktionen entstehen können. Die Mengenanteile dieser beiden Phasen verändern sich mit steigenden Temperaturen demnach nicht, was auf eine Zersetzung von Cr_2AlC bei einer Sintertemperatur von schon 800 °C hindeutet. Ab 1000 °C wird Aluminiumoxid detektiert. Es besteht die Möglichkeit, dass in der Argon-Atmosphäre geringe Anteile Sauerstoff vorhanden sind, welche bei diesen Temperaturen mit dem Cr_2AlC reagieren und somit Aluminiumoxid bilden.

Tabelle 6.4: Phasenanteile des monolithischen Materials in Abhängigkeit der Sintertemperatur (freies Sintern), bestimmt nach Rietveld

Temperatur T [°C]	Cr_2AlC [gew.-%]	Cr_7C_3 [gew.-%]	Al_2O_3 [gew.-%]	Al_8Cr_5 [gew.-%]	AlCr_2 [gew.-%]
RT	99	-	-	-	1
800	95	3	-	-	2
1000	93	3	1	2	1
1100	92	3	1	3	1
1200	95	3	1	-	1
1250	91	3	2	3	1
1300	92	3	1	3	1

Bei der Sinterung von Cr_2AlC -Pulver lässt sich sagen, dass mit höherer Temperatur die theoretische Dichte annähernd erreicht wird. Durch die hohen Temperaturen oder zu lange Zeiten der Sinterung zersetzt sich die MAX-Phase und somit liegen unerwünschte Phasen im Material vor. Mikroskopische Aufnahmen und EDX-Messung einer bei 1200 °C gesinterten Probe sind in Abbildung 6.18 dargestellt. In der Übersicht (Abbildung 6.18a)) sind neben der Hauptphase Cr_2AlC eine hellere Phase und etwas Dunkleres zu sehen. Beides ist gleichmäßig verteilt. In der Vergrößerung (Abbildung 6.18b)) wird ersichtlich, dass die dunkleren Flecken teilweise Poren sind, in welchen sich eine dunkle Zweitphase befindet. Nur durch einen geringen Höhenunterschied im Schlibbild ist eine vierte Phase gekennzeichnet.

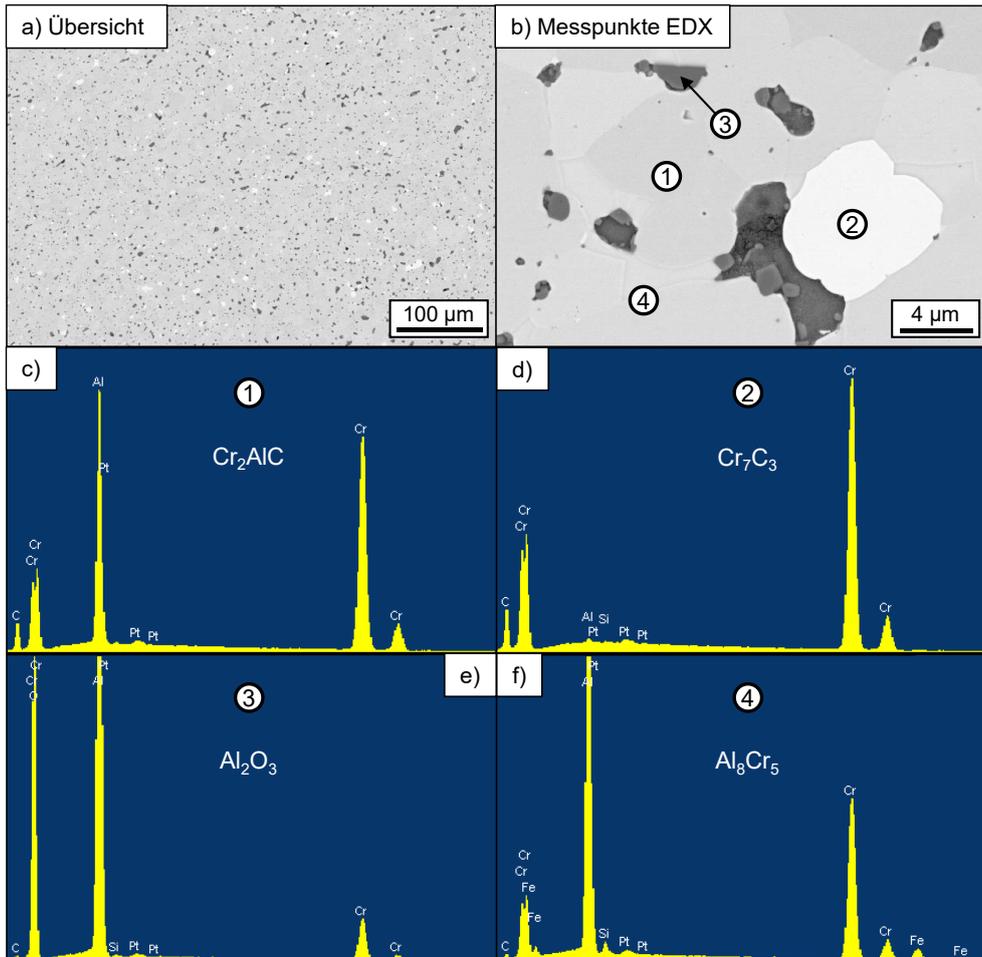


Abbildung 6.18: REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von frei gesintertem Cr_2AlC bei 1200 °C ; a) Übersicht der Struktur, b) Detailaufnahme zur EDX-Messung

Spektrum/Phase eins (Abbildung 6.18c)) repräsentieren die gewünschte MAX Phase Cr_2AlC . Die besonders helle Phase (Nummer zwei, Abbildung 6.18d)) besteht hauptsächlich aus Chrom und einem Anteil Kohlenstoff, sodass es sich sehr wahrscheinlich um die mittels XRD identifizierte Phase Cr_7C_3 handelt. Spektrum drei (Abbildung 6.18e)) ist von der dunklen Phase in den Poren des Materials und besteht hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff, sodass es sich hierbei um Al_2O_3 handelt. Die vierte Phase (Abbildung 6.18f)) ist weicher als die anderen Phasen, weswegen beim Schleifen und Polieren der Oberfläche mehr Material als bei den anderen Phasen abgetragen wurde. Diese Phase besteht aus viel Aluminium und etwas Chrom. In Proben, die bei anderen Temperaturen als 1200 °C gesintert wurden, konnte mit XRD die Phase Al_8Cr_5 detektiert werden, sodass es sich hier ebenfalls um diese Phase handeln könnte. In diesem Fall liegt sie in so geringer Menge vor, sodass sie nicht mittels

Röntgenbeugung detektiert werden kann. Mit freiem Sintern wird eine relative Dichte (bezogen auf die Dichte von Cr_2AlC) von 96,6 % bei einer Sinter Temperatur von 1250 °C erreicht. Neben Cr_2AlC treten weitere Phasen auf, welche mit Hilfe von EDX und XRD bestimmt werden können. Es handelt sich um Cr_7C_3 , Al_2O_3 , AlCr_2 und Al_8Cr_5 .

6.1.5.2 FAST/SPS

Ein erster Sinterversuch wurde mit Pulver-5 bei 1200 °C durchgeführt. Im Querschliff zeigt sich, dass eine große Menge einer zweiten Phase vorliegt, siehe Abbildung 6.19a). Die länglichen Körner dieser Phase haben eine Länge von bis zu 20 μm . Die Körner des Cr_2AlC sind wesentlich kleiner, was auf eine bevorzugte Bildung/Sinterung der Zweitphase schließen lässt.

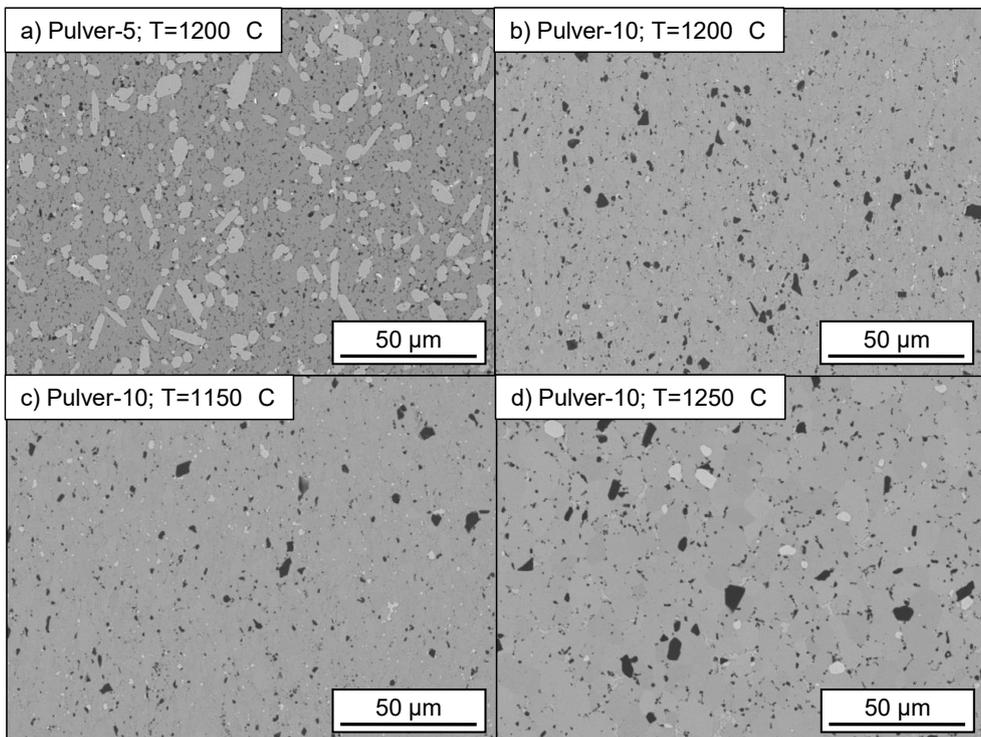


Abbildung 6.19: Querschliffe von mittels FAST/SPS gesinterten Proben, a) aus Pulver-5 bei 1200 °C, b) aus Pulver-10 bei 1200 °C, c) aus Pulver-10 bei 1150 °C und d) aus Pulver-10 bei 1250 °C

Eine Rietveld-Analyse zeigt, dass nach dem Sintern nur 75 % Cr_2AlC vorliegen und als weitere Phasen Cr_7C_3 (22 %) und Al_2O_3 (3 %), siehe Tabelle 6.5. Dieser hohe Anteil an Chromcarbid lässt darauf schließen, dass zu wenig Aluminium im Material vorliegt, um Cr_2AlC zu bilden. Viele Veröffentlichungen zeigen, dass ein Überschuss Aluminium im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung notwendig ist, um hochreines Cr_2AlC herzustellen [44, 46, 51, 53]. Der Grund dafür ist nicht bekannt, es wird vermutet, dass bei der Reaktion ein

kleiner Teil des flüssig gewordenen Aluminiums gasförmig wird und daher nicht mehr zur Reaktion zur Verfügung steht. Bei der Synthese des Pulvers wurde mittels XRD eine sehr hohe Reinheit festgestellt, sodass es nach der Synthese beim Sintern noch zu einem „Verschwinden“ von Aluminium kommen könnte, bzw. beim Sintern zusätzlich Reaktionen stattfinden, bei welchen sich ein zu niedriger Aluminiumgehalt im Pulver negativ auswirkt. Die genaue Ursache der Cr_7C_3 -Bildung konnte hier nicht festgestellt werden.

Aus diesem Grund wurde der Versuch mit einem anderen Cr_2AlC -Pulver, Pulver-10, wiederholt. Gleichzeitig wurde mit drei verschiedene Sintertemperaturen experimentiert. Bei der optischen Auswertung der Querschliffe (REM), Abbildung 6.19b)-d), gibt es kaum Unterschiede zwischen den drei Proben. In sämtlichen Proben liegt, in grau, viel Cr_2AlC vor. Hellgraue Phasenanteile (Cr_7C_3) sind nur vereinzelt sichtbar. Dies lässt darauf schließen, dass ausreichend Aluminium bei der Synthese des Pulvers vorhanden war. Im Gegensatz zu der Probe mit einem Aluminiumüberschuss von 5 % ist, in dunkelgrau, mehr Al_2O_3 sichtbar. Diese vorher im Pulver nicht vorhandene Phase kann durch geringe Sauerstoffreste in der FAST/SPS-Anlage, welche mit der Probe reagiert haben, entstanden sein. Eine Rietveld Analyse zeigt, dass bei einer Sinter Temperatur von 1150 °C nur 88 % Cr_2AlC vorliegen, siehe Tabelle 6.5. Daneben liegen 3 % Al_2O_3 und einige Phasen vor, bei welchen es mit Hilfe der Rietveldverfeinerung schwierig ist, festzustellen, ob sich diese Phasen tatsächlich in dem Material befinden. Da diese Phasen in sehr geringen Mengen vorliegen, welche im Bereich der Auflösungsgrenze des XRDs sind, ist die exakte Bestimmung schwierig. Zudem liegen einige der Reflexe nah beieinander, sodass eine Identifikation nicht verlässlich möglich ist. Daher sind die Angaben nur mögliche weitere Phasen. Im Gegensatz zu den anderen Proben scheint es hier Reaktionen im Pulvermaterial zu geben, welche bei 1150 °C in vielen Zweitphasen resultieren. Bei 1200 °C liegen diese nicht mehr vor. Hier sind Cr_2AlC (94 %), Al_2O_3 (2 %), Cr_7C_3 (1 %) und AlCr_2 (3 %) vorhanden. Damit wurde die Reinheit von 75 % auf 94 % durch die Erhöhung des Aluminiumüberschusses bei der Pulversynthese gesteigert. Durch die Erhöhung der Sinter Temperatur kann diese weiter auf 97 % gesteigert werden. Diese Probe hat an ihrem Rand während des Sintervorgangs mit der eingesetzten Graphitfolie und dem Graphitwerkzeug reagiert. Nur durch Beschädigung der beiden Stempel, so dass diese danach unbrauchbar waren, konnte die Probe von diesen abgelöst werden. Daher wurde nur eine Probe hergestellt und diese Sinter Temperatur für weitere Versuche ausgeschlossen.

Insgesamt sind die erreichten Reinheiten der mittels FAST/SPS hergestellten Proben im gleichen Bereich, über 90 %, wie die durch freies Sintern hergestellten Proben. Die längere Sinterdauer beim freien Sintern wirkt sich, obwohl schon Zersetzungreaktionen beginnen, nicht negativ auf die Reinheit der Proben aus. Auf diese Probeneigenschaft hat in dieser Arbeit demnach die Sintermethode keinen Einfluss. Die Mikrostruktur der unterschiedlich hergestellten Proben unterscheidet sich jedoch stark. Die einzelnen Körner der FAST/SPS-Proben sind,

Ergebnisse

aufgrund der kürzeren Sinterdauer, kleiner. Ihre Größe liegt im Bereich von ca. 4 – 8 μm , wobei eine Vergrößerung bei Erhöhung der Temperatur ebenfalls zu beobachten ist, siehe Abbildung 6.19. Am einfachsten lässt sich hier die Entwicklung der Korngrößen an den dunklen Al_2O_3 -Körner erkennen, welche in der 1250 °C-Probe deutlich größer sind als in den anderen Proben. Das Kornwachstum ist hier nicht so stark wie in den frei gesinterten Proben, da die Dauer des Sinterns wesentlich kürzer war und diese, neben der Sinter Temperatur, einen großen Einfluss auf das Kornwachstum hat. Demnach können mit der schnelleren Sintermethode FAST/SPS feinkörnigere Proben hergestellt werden, welche eine höhere Härte und eine höhere Biegefestigkeit aufweisen als Proben mit größeren Körnern [27, 54].

Tabelle 6.5: Phasenanteile in gew.-% nach Rietveld von synthetisierten Cr_2AlC Pulvern und mittels FAST/SPS gesinterten Proben

Phasen	Cr_2AlC aus Pulver-5 bei		Cr_2AlC aus Pulver-10	Cr_2AlC aus Pulver-10 bei 1150 °C	Cr_2AlC aus Pulver-10 bei 1200 °C	Cr_2AlC aus Pulver-10 bei 1250 °C
	Pulver-5	1200 °C	Pulver-10			
Cr_2AlC	99	75	96	88	94	97
Al_2O_3	-	3	2	3	2	3
Cr_7C_3	-	22	-	2*	1	-
AlCr_2	1	-	-	-	3	-
Al_8Cr_5	-	-	2	4*	-	-
Cr_{23}C_6	-	-	-	2*	-	-
Cr_3C_2	-	-	-	1*	-	-

*mögliche Zweitphasen, aufgrund der geringen Anteile ist genaue Bestimmung nicht zuverlässig

Wie erwartet steigt die Dichte mit der Temperatur an, Abbildung 6.20. Jedoch ist der Unterschied zwischen der Probe, die bei 1150 °C gesintert wurde mit einer rel. Dichte von 96,8 % und der Probe mit einer Sinter Temperatur von 1200 °C und einer rel. Dichte von 96,9 % sehr gering. Im Gegensatz dazu steigt die rel. Dichte bei einer weiteren Temperaturerhöhung von 50 °C auf 97,2 %. Damit sind alle Proben sehr dicht. Bei der hier angewandten Sintermethode sind hohe Dichten zu erwarten, da mit einem Druck von 50 MPa gesintert wird. Die relative Dichte kann im Vergleich zu den frei gesinterten Proben nochmals gesteigert werden, zum Beispiel bei einer Sinter Temperatur von 1200 °C von 93,7 % auf 96,9 %. Im Zusammenhang mit den oben genannten Ergebnissen, also der Reaktion der Probe mit den Stempeln der FAST/SPS-Anlage, ist es jedoch nicht sinnvoll, eine Sinter Temperatur von 1200 °C zu überschreiten. Da die Dichte der anderen Proben sehr ähnlich ist, ist die Reinheit der Proben die

entscheidende Eigenschaft: Bei 1200 °C ist kaum Cr_7C_3 in der Probe vorhanden, die rel. Dichte beträgt annähernd 97 %. Somit wird diese Temperatur für weitere Versuche ausgewählt.

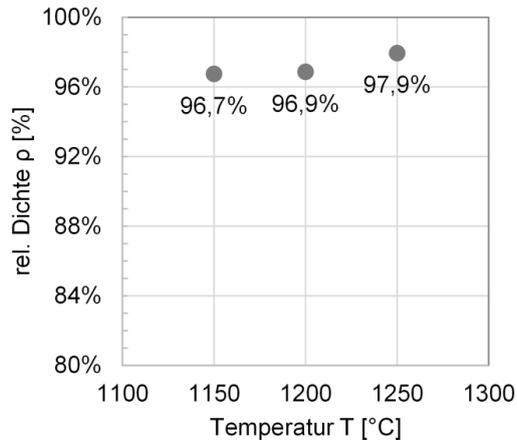


Abbildung 6.20: Abhängigkeit der Dichte von Cr_2AlC von der Sintertemperatur der FAST/SPS-Proben

6.1.6 Synthese von Cr_2AlC : Zusammenfassung

In Abbildung 6.21 sind die hier ausprobierten verschiedenen Wege zur Synthese von Cr_2AlC abgebildet. Das Cr_2AlC mit der höchsten Reinheit wurde über die Synthese mit Chromcarbid, Chrom und Aluminium erhalten. Hierbei sind die besten Synthesebedingungen:

- manuelles Mischen der Rohmaterialien,
- freies Sintern unter Vakuumatmosphäre (für 2 h bei 1300 °C und einer Heizrate von 5 °C/min),
- Mahlen mittels Planetenmühle bei 300 rpm für 60 min in Ethanol,
- Sintern des Pulvers mittels FAST/SPS bei 1200 °C für 10 min bei 50 MPa und einer Heizrate von 100 °C/min in Argonatmosphäre.

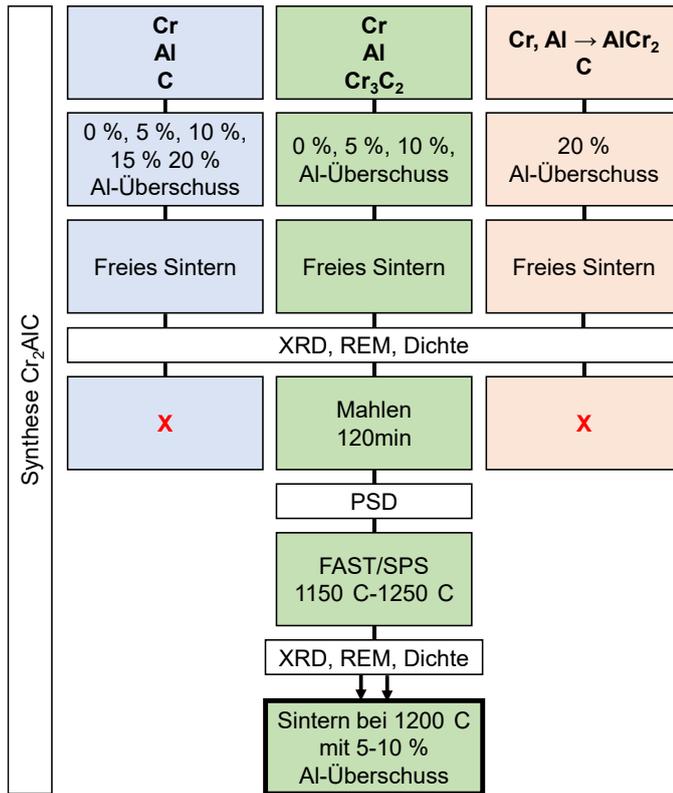


Abbildung 6.21: Zusammenfassung Synthese Cr₂AlC (sämtliche Prozentangaben sind gew.-%)

Bei dieser Synthese können bis zu 400 g Cr₂AlC auf einmal hergestellt werden, Abbildung 6.22a). Die Limitierung auf 400 g ist technisch bedingt. Da der synthetisierte Block anschließend mit einem Hammer zerkleinert wird, sollte die eingefüllte Pulvermenge nicht höher als circa 1,5 cm in dem Aluminiumoxidtiegel sein. Mit einem entsprechend größeren Tiegel oder einer anderen Methode für das erste Zerkleinern kann die Synthesemenge noch gesteigert werden. In Abbildung 6.22 sind die einzelnen Schritte von der Synthese bis zum gesinterten Cr₂AlC dargestellt. Nach der Synthese wird der Block grob zerkleinert und anschließend gemahlen. Danach findet das Sintern statt, in Abbildung 6.22d) ist eine mittels FAST/SPS gesinterte Probe abgebildet. Nach dem Entfernen der Graphitfolie schimmern die Proben metallisch.

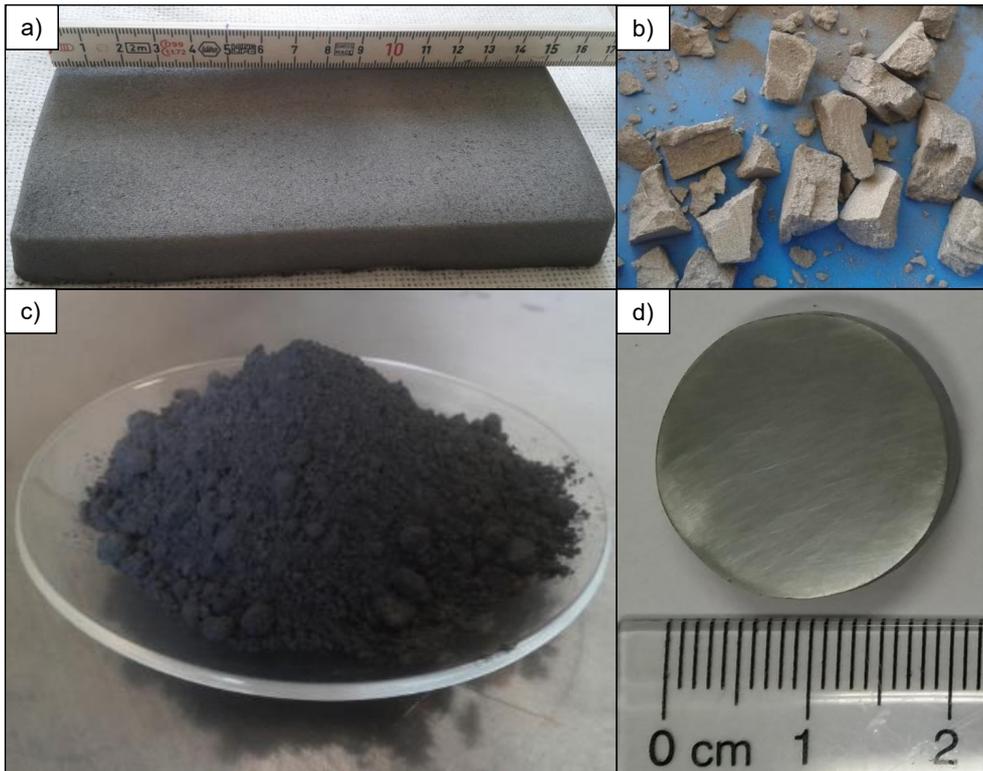


Abbildung 6.22: Schritte zur Herstellung von Cr_2AlC : a) Synthetisiertes Material im Block, b) grob zerkleinertes Material, c) Cr_2AlC nach dem Mahlen und d) mittels FAS/SPS gesintertes Cr_2AlC

6.2 CMCs

6.2.1 Dispersion und Reaktivität der Fasern

Die kommerziell erhältlichen Fasern haben, zum Schutz der Fasern bei der Herstellung und zur Verarbeitung, eine Schichte auf der Oberfläche. Diese besteht in allen drei Fällen aus Polyvinylalkohol (PVA) und Additiven wie Weichmachern und Schmiermittel. Die genaue Zusammensetzung ist jeweils Betriebsgeheimnis. Diese Schichte wird vor der Dispersion der Fasern entfernt. Die Carbon- und SiC-Fasern werden mehrfach mit kochendem Wasser gewaschen und gefiltert. Die Al_2O_3 -Fasern werden thermisch entschichtet, indem sie 30 min bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ in einen Ofen gegeben werden. Dieses Vorgehen entspricht den Angaben des Herstellers 3M. In Abbildung 6.23 sind die Al_2O_3 -Fasern vor und nach der Entfernung der Schichte zu sehen. In Abbildung 6.23a) ist die Schichte deutlich auf den Fasern zu erkennen und klebt diese teilweise zusammen, sodass mit der Schichte eine gleichmäßige Verteilung der Fasern in der Matrix nicht möglich ist. In Abbildung 6.23b) ist sämtliche Schichte entfernt und die Fasern liegen einzeln vor.

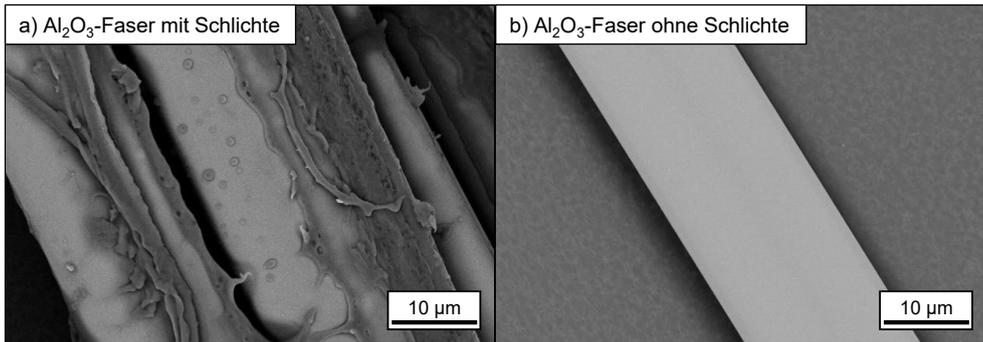


Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen der Al₂O₃-Fasern a) vor und b) nach Entfernung der Schlichte

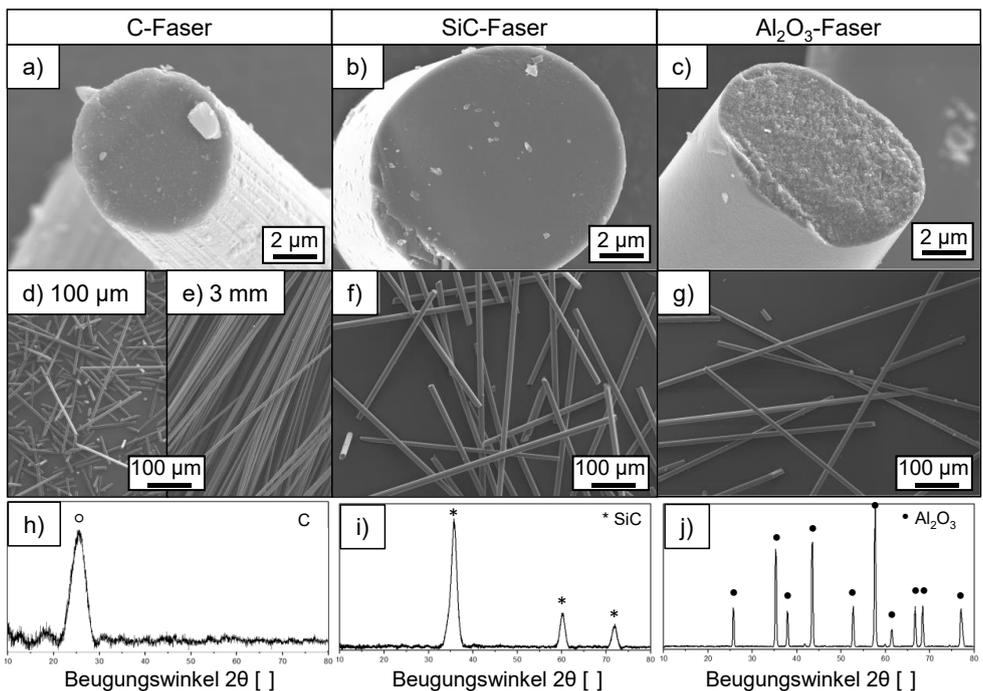


Abbildung 6.24: REM-Aufnahmen der Bruchflächen, Übersichtsbilder und Beugungsdiagramme der C-Fasers, der SiC-Faser und der Al₂O₃-Faser

In Abbildung 6.24a) - c) sind die Bruchflächen der drei Fasertypen bei gleicher Vergrößerung nach der Entschlichtung abgebildet. Die Carbon- und die SiC-Faser haben ein amorphes Erscheinungsbild, bei der Al₂O₃-Faser sind kleine kristalline Strukturen zu erkennen. Die Beobachtungen werden durch die Beugungsdiagramme (Abbildung 6.24h) – j)) bestätigt. Dort sind die Reflexe der Al₂O₃-Fasern sehr scharf, was auf eine hohe Kristallinität schließen lässt. Die Reflexe der anderen beiden Fasertypen sind sehr breit, die Fasern daher eher amorph. Der Durchmesser der Fasern ist in der gleichen Größenordnung von circa 7 bis 12 µm. In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der Elementanalyse der Fasern zusammengefasst. Es werden

die gleichen Elemente wie in Tabelle 6.2 (Ergebnisse der Elementanalyse der Rohstoffe) aufgeführt und zusätzlich Silizium.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Elementaranalyse der Fasern

Element	C-Fasern		SiC-Fasern		Al ₂ O ₃ -Fasern	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD
[gew.-%]						
Aluminium	<0,0002	-	<0,0004	-	56	2
Kohlenstoff	96,4	3	37,3	3	0,0214	3
Silizium	0,0362	0,0099	71	3	0,042	0,003
Sauerstoff	0,23	0,04	1,03	0,14	43,6	1,4
Eisen	0,0221	0,0017	0,00366	0,00099	0,377	0,009
Schwefel	< 0,0293	-	< 0,0147	-	< 0,0047	-

6.2.1.1 Carbonfasern

Jeweils 10 gew.-% der zwei verschiedenen langen Carbonfasertypen (100 µm und 3 mm) wurden durch manuelles Mischen mit dem Cr₂AlC-Pulver vermischt, zu Pellets gepresst und drucklos gesintert. REM-Aufnahmen der Querschliffe sind in Abbildung 6.25 zu sehen. Die kurzen Fasern (Abbildung 6.25a) sind im Matrixmaterial gut verteilt, die Struktur des CMCs ist gleichmäßig. Im Gegensatz dazu steht der Querschliff mit 3 mm langen Carbonfasern (Abbildung 6.25b)). Hier sind hellgraue Bereiche zu erkennen, in denen nur Cr₂AlC vorliegt, sowie große Risse und Bereiche mit Fasern und Matrix. Fasern mit einer Länge von 3 mm agglomerieren und führen somit nicht zu dem gewünschten Ergebnis, da sie nicht gleichmäßig in der Matrix verteilt werden können.

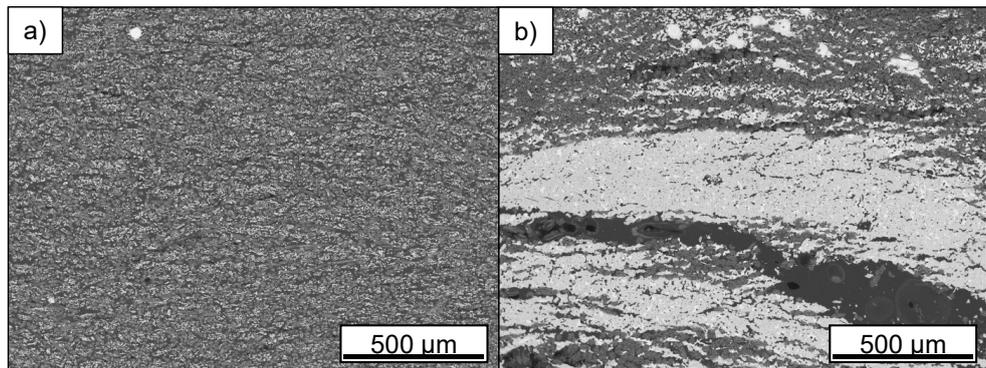


Abbildung 6.25: REM-Aufnahmen der gesinterten CMCs mit a) 100 µm und b) 3 mm langen Carbonfasern bei geringer Vergrößerung

Ergebnisse

Bei einer höheren Vergrößerung fällt in den REM-Aufnahmen auf, dass die Carbonfasern mit dem Matrixmaterial reagiert haben, siehe Abbildung 6.26. Die Fasern sind noch als solche zu erkennen, weisen jedoch in beiden Fällen eine brüchige, ungleichmäßige Struktur auf. Zwischen den Fasern sind nur kleine Bereiche mit Matrixmaterial (hellgrau) zu sehen. Die Dichte des CMCs mit den kurzen Fasern erreicht 37,3 % der theoretischen Dichte von $4,94 \text{ g/cm}^3$ und mit den 3 mm langen Fasern 70,4 %. Dieser Unterschied kann in der unterschiedlichen Reaktion der CMCs liegen. Mit den kurzen Fasern reagiert die Matrix gleichmäßig und ist kaum noch vorhanden. Bei den längeren Fasern sind Bereiche mit reinem Cr_2AlC vorhanden, die tendenziell eine höhere Dichte haben und daher steigt die Dichte insgesamt an.

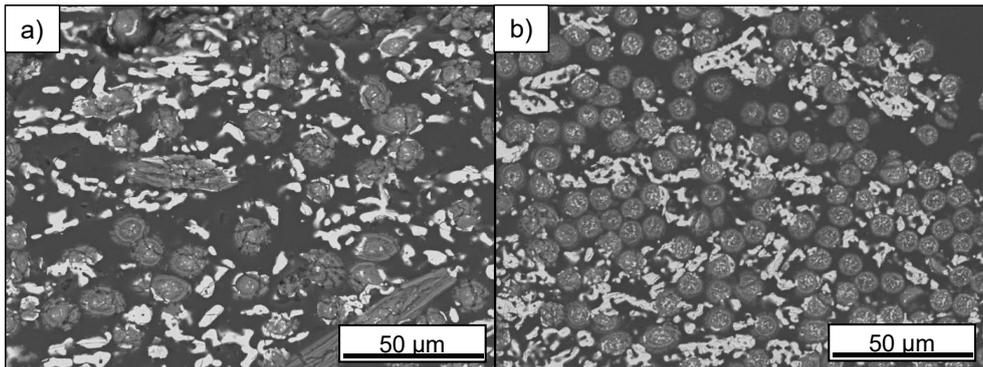


Abbildung 6.26: REM-Aufnahmen der gesinterten CMCs mit a) 100 µm und b) 3 mm langen Carbonfasern bei hoher Vergrößerung

Die Ergebnisse der FAST/SPS Experimente zeigen ein kinetisch anderes Reaktionsverhalten der Carbonfasern. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Sinterparameter zurückzuführen. Die isotherme Haltezeit beim freien Sintern beträgt drei Stunden, mittels FAST/SPS zehn Minuten unter 50 MPa Druck. Diese Unterschiede beeinflussen die Möglichkeit der einzelnen Elemente/Phasen zur Diffusion und Reaktion. Bei längeren Haltezeiten bei hohen Temperaturen wird die Diffusion begünstigt. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Reaktionen der Bestandteile des CMCs im Gebrauch bei hohen Temperaturen fortsetzen werden. Die Reaktionen zwischen Matrix und Fasern sind bei dieser schnellen Sintermethode geringer, siehe Abbildung 6.27. Bei geringer Vergrößerung (Abbildung 6.27a)) ist in hellgrau deutlich die Cr_2AlC -Matrix zu erkennen und darin in dunkelgrau die gut dispergierten Fasern. Bei hoher Vergrößerung (Abbildung 6.27b)) wird deutlich, dass eine Reaktion stattfindet, diese ist auf die Faser und ihre unmittelbare Umgebung begrenzt. Die Faser selbst reagiert fast vollständig, wie es an der Strukturierung ihres Querschliffes zu erkennen ist.

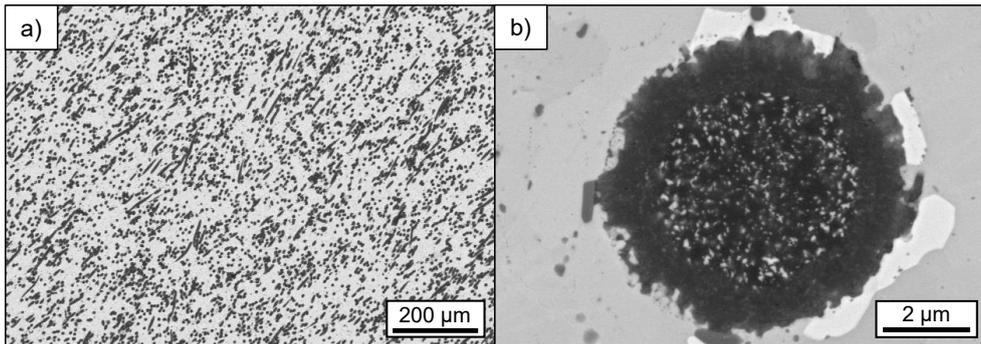


Abbildung 6.27: REM-Aufnahmen nach FAST/SPS von Cr_2AlC mit 100 μm langen Carbonfasern

Einige wenige Fasern weisen in ihrem Zentrum einen dunklen Bereich auf, Abbildung 6.28, in dem hauptsächlich Kohlenstoff vorliegt. Daneben können Spuren von Chrom detektiert werden. Im Inneren der Fasern sind außer diesen größeren, dunklen Bereichen, sehr kleine helle und dunkle Bereiche, welche aufgrund ihrer geringen Größe nicht einzeln analysiert werden können. Die EDX-Analyse ergibt in diesem Bereich Peaks für Kohlenstoff und Chrom. Im dunklen Rand der Faser liegen hauptsächlich Aluminium und Kohlenstoff vor, daneben wenig Chrom. Die sehr helle Phase am Rand der Faser enthält viel Chrom und Kohlenstoff und wenig Aluminium. Hierbei handelt es sich am wahrscheinlichsten um ein Chromcarbide. Eine Rietveld-Analyse ergibt sechs verschiedene Phasen in folgenden Gewichtsanteilen: 73 % Cr_2AlC , 12 % C, 6 % Cr_7C_3 , 4 % Cr_2Al , 3 % Cr_3C_2 und 2 % Al_2O_3 . Wird nur diese Analyse betrachtet, scheint es, als hätten die Fasern nicht reagiert, da mehr als 10 gew.-% Kohlenstoff vorhanden sind. Die REM-Bilder zeigen die Reaktion, bzw. die Diffusion von Chrom in die Faser jedoch deutlich. Im Vergleich zu dem monolithischen Material (Tabelle 6.5, Spalte „ Cr_2AlC aus Pulver-10 bei 1200 C“) entsteht der gleiche Anteil Al_2O_3 (2 gew.-%), er wird von der Faserzugabe nicht beeinflusst. Die Anteile der kohlenstoffhaltigen Phasen steigen jedoch an, da durch die Fasern mehr Kohlenstoff zur Verfügung steht. Die relative Dichte dieses CMCs, berechnet nach der Mischungsregel basierend auf den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, beträgt $84,9 \% \pm 0,1 \%$. Sie ist damit geringer als die Dichte des monolithischen Materials ($97,5 \% \pm 0,4 \%$). Aufgrund der starken Reaktion/Diffusion in diesem Carbonfaser/ Cr_2AlC -Verbundmaterial und der im Vergleich geringen finalen Dichte, wird dieses für weitere Untersuchungen nicht in Betracht gezogen. Um den gewünschten Effekt der mechanischen Verstärkung zu erreichen, sollte zumindest der Kern der Verstärkungsfaser intakt sein.

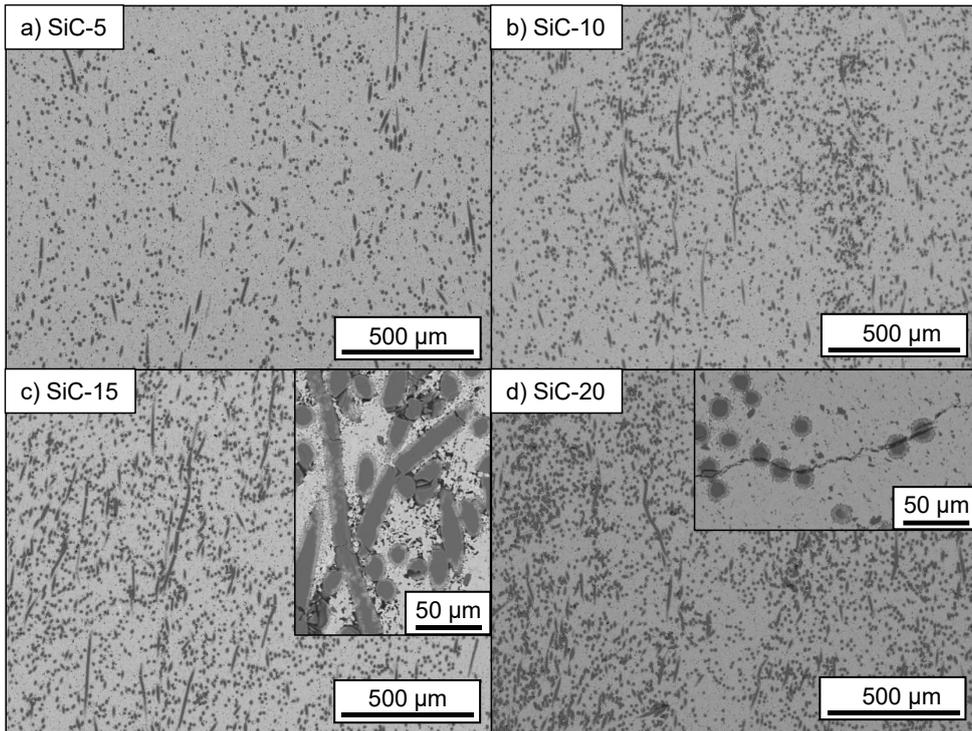


Abbildung 6.29: Querschliffe nach dem Sintern von a) SiC-5, b) SiC-10, c) SiC-15 und d) SiC-20

Durch die Agglomeration der Fasern entstehen Hohlräume, die beim Mischen nicht mit Pulver gefüllt werden können. Beim anschließenden Sintern werden diese Hohlräume komprimiert, es bleiben jedoch sehr kleine Poren übrig, wodurch mit steigendem Fasergehalt die relative Dichte der gesinterten Proben sinkt, Abbildung 6.30. Bei einem Fasergehalt von 20 gew.-% ist zudem die Standardabweichung größer und damit die Menge der Poren unterschiedlich. Die Standardabweichung der Dichte der anderen Proben ist im Bereich von 0,2 % - 0,5 %, was auf eine gleichmäßigere Verteilung der Fasern/Poren schließen lässt. Diese Beobachtung lässt sich mit dem sogenannten eingeschränkten Sintern (engl. constrained sintering) erklären, welches beim Sintern von Verbundwerkstoffen auftritt, da dort einer Matrix, die verdichtet werden soll, nicht verdichtende Einschlüsse, hier Fasern, hinzugefügt werden. In dieser Situation wirkt die mittlere Spannung auf den Einschluss als Druckspannung und auf die Matrix als Zugspannung, was der Verdichtung entgegenwirkt. Das innere Spannungsfeld hängt auch von der Form der zweiten Phase und ihrem Volumenanteil ab. In Übereinstimmung mit dieser einfachen Beschreibung bestätigten Studien [119, 120], dass die Verdichtungsrate mit zunehmendem Volumenanteil der Einschlüsse abnimmt und dass die Verdichtung offensichtlich aufhört, bevor die theoretische Dichte erreicht ist. Die Perkolationstheorie [121] wurde als relevant für das Zwangssintern von Verbundwerkstoffen befunden. Oberhalb der Perkolationsschwelle bildet die zweite Phase ein kontinuierliches Netzwerk, das wie

Ergebnisse

ein Skelett wirkt und die Verdichtung stark hemmt. Dieser Effekt könnte hier bei Fasergehalten von über 5 gew.-%, demnach mehr als 11 vol.-%, eintreten, da ab diesem Gehalt die Dichte stark abnimmt. Zusätzlich hat die Orientierung der Fasern einen Einfluss auf das Sinterverhalten, da die Fasern ein großes Aspektverhältnis, also dem Verhältnis der Länge der Fasern zu ihrer Dicke, aufweisen. Durch ihre Orientierung treten die oben erwähnten Hohlräume ebenfalls nicht isotrop verteilt auf.

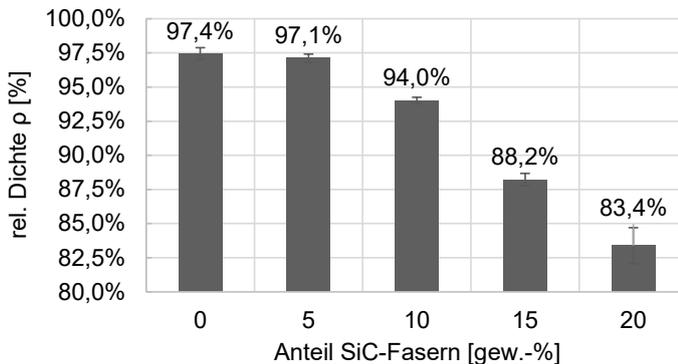


Abbildung 6.30: Dichte der SiC-CMCs in Abhängigkeit des SiC-Fasergehaltes

Bei hoher Vergrößerung, Abbildung 6.31, ist erkennbar, dass eine Reaktion zwischen den SiC-Fasern und der Cr_2AlC -Matrix stattgefunden hat. Der Rand der Fasern ist nicht mehr klar erkennbar. Eine EDX-Analyse zeigt, dass im Kern der Faser, wie vermutet, Silizium vorliegt. Da die Detektion eines so leichten Elements wie Kohlenstoff mittels EDX nicht verlässlich möglich ist, kann hier keine Aussage über die Menge des vorhandenen Kohlenstoffs gemacht werden. Es kann lediglich festgestellt werden, dass dieses Element vorhanden ist. Bei den anderen Elementen lässt sich aus der Höhe des Peaks die Menge des jeweiligen Elementes ableiten. Im helleren, äußeren Bereich der Faser liegt neben Silizium Aluminium vor, wie Messpunkt 2 in Abbildung 6.31 zeigt. In der dunklen, unregelmäßig geformten Phase (Messpunkt 3) ist hauptsächlich Aluminium vorhanden, daneben geringe Mengen Chrom und Silizium, ebenso Kohlenstoff. In der hellgrauen Phase, welche die dunkle, unregelmäßig geformte Phase einrahmt, wird viel Silizium und Chrom detektiert. Punkt 5 wurde im Matrixmaterial gemessen, hier wird die typische Zusammensetzung von Cr_2AlC festgestellt, vergleiche Abbildung 6.28, Punkt 4.

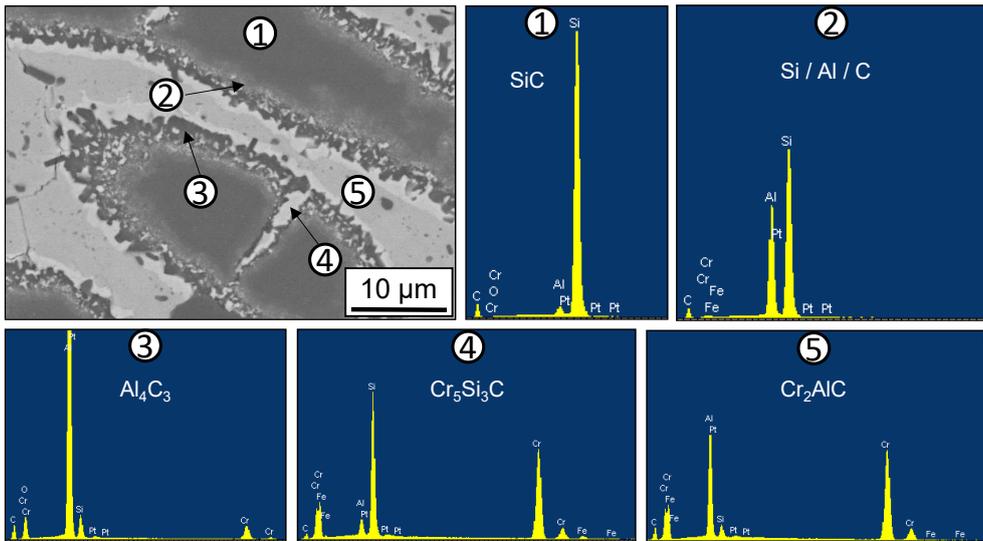


Abbildung 6.31: EDX-Analyse des SiC-CMCs

Mit einer Rietveld-Analyse von SiC-10 werden folgende Phasen, siehe Tabelle 6.7, bestimmt. Durch einen Vergleich mit dem EDX Ergebnissen können die Phasen dem REM-Bild zugeordnet werden. Bei $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ handelt es sich sehr wahrscheinlich um die hellgraue Phase (Messpunkt 4), welche die dunkle, unregelmäßige Phase umgibt. Bei dieser (Messpunkt 3) handelt es sich vermutlich um Al_4C_3 , da im EDX Spektrum ein starker Aluminiumpeak auftritt. Messpunkt 1, im Inneren der Faser, entspricht SiC. Messpunkt 2 kann den Ergebnissen der Rietveld-Analyse nicht zugeordnet werden. Eventuell handelt es sich bei dieser Zone um zwei oder mehr Phasen, welche in sehr kleinen Arealen nebeneinander liegen und somit wesentlich kleiner sind als die Anregungsbirne des Elektronenstrahls des REMs. Messpunkt 5 entspricht dem Matrixmaterial Cr_2AlC . Aluminiumoxid kann keinem der Messpunkte zugeordnet werden, es kommt zumeist in der Matrix und nicht in der Reaktionszone der Fasern vor. Der Vergleich der Zusammensetzung des Pulvers und des CMCs zeigt, dass jeweils 2 gew.-% Al_2O_3 vorliegen. Aus diesen beiden Gründen wird Aluminiumoxid bei der folgenden Reaktionsgleichung, die eine mögliche Reaktion zwischen Cr_2AlC und den SiC-Fasern beschreibt, vernachlässigt:



Im Gegensatz zu dem bei gleichen Parametern gesintertem Cr_2AlC bilden sich hier durch die Reaktion mit den SiC-Fasern wesentlich mehr Phasen. Andererseits verschwinden im Vergleich die Phasen AlCr_2 und Cr_7C_3 , Tabelle 6.7. Entweder, diese Phasen haben sich während des Sinterns nicht gebildet, oder sie sind in Mengen unterhalb der Nachweisgrenze des XRDs vorhanden.

Tabelle 6.7: Phasen nach Rietveld-Analyse der SiC-CMCs im Vergleich mit Cr₂AlC

Phase	Phasenanteil in ... [gew.-%]					Messpunkt
	SiC-5	SiC-10	SiC-15	SiC-20	Cr ₂ AlC	
Cr ₂ AlC	89	80	58	61	94	5
Cr ₅ Si ₃ C	5	8	13	12	-	4
Al ₄ C ₃	3	4	7	6	-	3
SiC	1	3	5	7	-	1
Cr ₃ C ₂	-	3	15	12	-	
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	
AlCr ₂	-	-	-	-	3	
Cr ₇ C ₃	-	-	-	-	1	

Diese Ergebnisse stimmen nicht mit der Literatur überein, in der keine Reaktion zwischen SiC-Fasern und Cr₂AlC auftrat [93]. Die Hauptunterschiede zwischen den vorherigen Ergebnissen in der Literatur und dieser Studie ist erstens die Art der SiC-Fasern und zweites die Reinheit des Cr₂AlC. Beide Fasertypen SF-7 (SI-TUFF SF-7, Advanced Composite Materials, LLC, USA) und Hi-Nicalon™ (Hi-Nicalon TM von COI Ceramics, Inc.) bestehen aus feinkörnigem β-SiC. Eine XRD-Analyse zeigte nur SiC-Reflexe für die Hi-Nicalon™-Fasern, Abbildung 6.32. Da die Nachweisgrenze für XRD bei etwa 1 – 2 gew.-% jeder Phase liegt, ist es mit dieser Methode nicht möglich, kleine Mengen an Additiven/Zweitphasen zu erfassen. Trotzdem können Unterschiede in der Zusammensetzung der Fasern zu Unterschieden in der Reaktion führen. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Reaktion können die Zweitphasen in der Matrix sein. Die Reinheit des Cr₂AlC-Pulvers wird bei Gonzalez et. al. nicht angegeben, in der durchgeführten XRD-Analyse werden nur Reflexe von Cr₂AlC detektiert, was eine höhere Reinheit als in dieser Arbeit nahelegt. Bei Spencer et. al. wurde eine Reaktion zwischen SiC-Fasern und kommerziell erhältlichem Ti₂AlC (- 325mesh, 3-ONE-2, Voorhees, NJ) beobachtet [87]. Bei kommerziell erhältlichem Ti₃SiC₂, ebenfalls von 3-ONE-2, wurde in derselben Veröffentlichung keine Reaktion beobachtet. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten derselben Fasern mit unterschiedlicher Matrix wird nicht gegeben. Da bei dem hier hergestellten CMC mit SiC-Fasern der Kern der Fasern unverändert vorliegt, werden weitere Versuche mit diesem CMC durchgeführt.

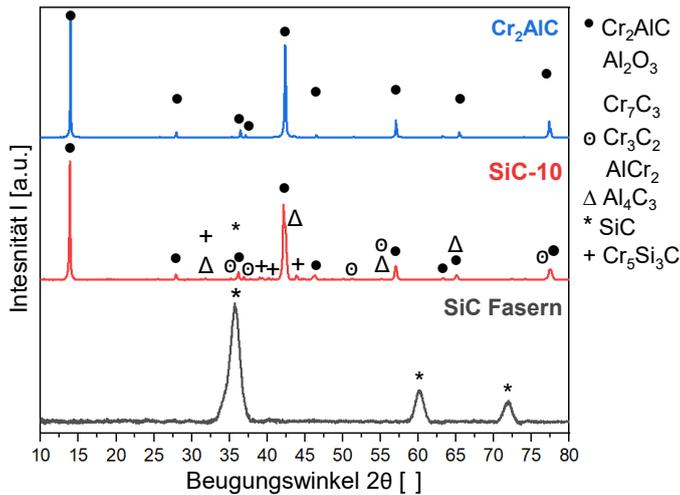


Abbildung 6.32: Beugungsbilder von SiC-Fasern, SiC-10 und Cr₂AlC

Die Stabilität von CMCs mit SiC-Fasern über längere Zeit ist begrenzt. Wie bei monolithischem Material, in dem Al₄C₃ vorhanden ist, zerfallen die CMCs bei längerer Lagerung an der Luft. Dieses Verhalten wurde in 6.1.3.1 bereits mit Reaktion 5-1 beschrieben. Mit steigendem Fasergehalt findet der Zerfall schneller statt, was an der steigenden Menge von Al₄C₃ liegen kann, welches durch die Reaktion von Cr₂AlC mit SiC entsteht.

6.2.1.3 Al₂O₃-Fasern

Die Dispersion der Al₂O₃-Kurzfasern in Cr₂AlC MAX Phase bei unterschiedlichen Al₂O₃-Fasergehalten ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Im Querschliff und einem Fasergehalt von 5 gew.-% (Abbildung 6.33a) ist die Dispersion der Fasern nicht optimal (Druckrichtung beim Sintern von links und rechts). Zwar liegen sie vereinzelt vor, die Verteilung ist jedoch ungleichmäßig; am rechten Rand des Bildes liegen mehr Fasern vor. Zudem tritt erwartungsgemäß eine Orientierung der Fasern durch den ausgeübten Druck beim Sintern mittels FAST/SPS auf. Die Fasern liegen vornehmlich orthogonal zur Druckrichtung in der Matrix. Im Übersichtsbild von der polierten Oberfläche der Probe (Druckrichtung beim Sintern in die Papierebene hinein) ist diese ungleichmäßige Dispersion bei SiC-5 ebenfalls gut erkennbar. Bei Erhöhung des Fasergehaltes auf 10 gew.-% sind deutliche Agglomerationen der Fasern sichtbar. Daneben liegt ein Großteil der Fasern vereinzelt vor. Bei der Probe Al₂O₃-15 sind neben erhöhter Agglomeration Risse in den agglomerierten Fasern sichtbar, Abbildung 6.33. In der Matrix wurden keinerlei Risse gefunden. Bei dem höchsten Fasergehalt von 20 gew.-% treten zusätzlich Risse in der Matrix auf.

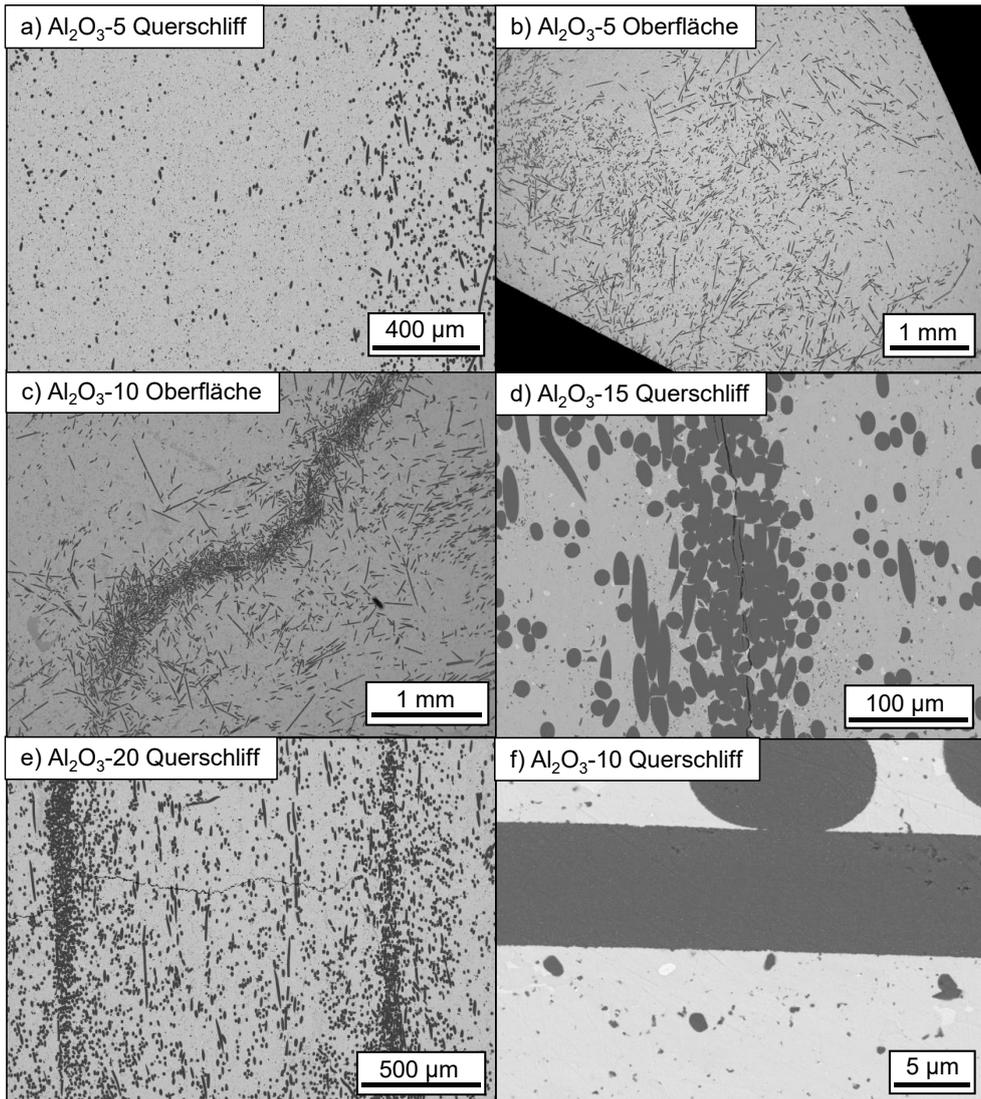


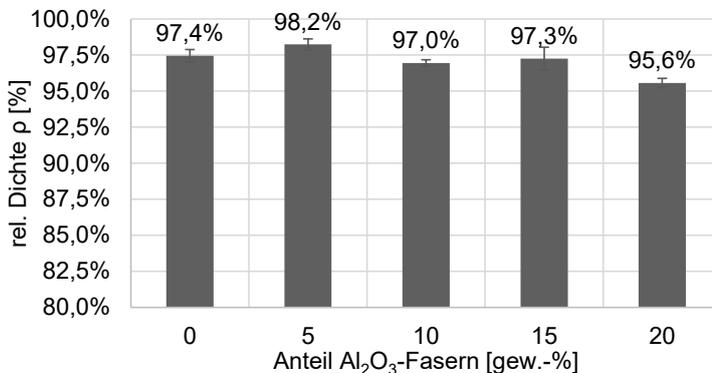
Abbildung 6.33: Dispersion der Al_2O_3 -Fasern in Cr_2AlC

Im Allgemeinen kann die Dispersion der Fasern eventuell durch die Zugabe von Dispergierhilfen während des Mischens mit dem Cr_2AlC -Pulver verbessert werden. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt. In der hohen Vergrößerung einer Faser in der Matrix ist erkennbar, dass die Al_2O_3 -Fasern im Gegensatz zu den SiC -Fasern nicht mit der Matrix reagieren, Abbildung 6.33f). Die Grenze zwischen den Fasern und dem Matrixmaterial ist deutlich sichtbar. Neben Cr_2AlC (grau) liegt in der Matrix Al_2O_3 (dunkle Bereiche) vor. Eine Rietveld-Analyse zeigt, dass in Al_2O_3 -10 ebenso 1 gew.-% Chrom vorhanden ist, Tabelle 6.8.

Tabelle 6.8: Phasenanteile nach dem Sintern in Abhängigkeit des Al₂O₃-Fasergehaltes

Phase	Phasenanteil in Al ₂ O ₃ -5 [gew.-%]	Phasenanteil in Al ₂ O ₃ -10 [gew.-%]	Phasenanteil in Al ₂ O ₃ -15 [gew.-%]	Phasenanteil in Al ₂ O ₃ -20 [gew.-%]
Cr ₂ AlC	93	88	80	75
Al ₂ O ₃	5	11	15	19
C	2	-	5	-
Cr	-	1	-	1
Cr ₃ C ₂	-	-	-	4
CrO ₂	-	-	-	1

Bei jeder Faserkonzentration liegt die entsprechende Menge an Al₂O₃ laut der Rietveld-Analyse später im CMC vor. Besonders im Gegensatz zu den SiC-CMCs, in denen der Phasenanteil von SiC durchgängig wesentlich geringer ist als die zugegebene Menge an SiC-Fasern, wird hier deutlich, dass die Al₂O₃-Fasern nicht mit der Matrix reagiert haben. Ebenso sind die Veränderungen der relativen Dichte (berechnet nach der Mischungsregel basierend auf den Ergebnissen der Rietveld-Analyse) durch die Zugabe der Fasern wesentlich geringer in Al₂O₃-CMCs als in SiC-CMCs, Abbildung 6.34. Im Vergleich zur relativen Dichte des monolithischen Materials sinkt diese durch die Zugabe von 20 gew.-% Al₂O₃-Fasern lediglich um 1,8 %. Zum Vergleich, bei der Zugabe von 20 gew.-% SiC-Fasern sinkt die relative Dichte um 14,1 %. Die Verringerung der relativen Dichte im Falle der Zugabe von Al₂O₃-Fasern ist auf die Agglomeration der Fasern und die dadurch entstehenden Risse/Poren zurückzuführen.

**Abbildung 6.34: Dichte der Al₂O₃-CMCs in Abhängigkeit des Al₂O₃-Fasergehaltes**

6.2.1.4 Zusammenfassung der Dispersion und Reaktionen

Im direkten Vergleich, Abbildung 6.35, werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Fasertypen sichtbar. Carbonfasern sind sehr gut in der Matrix dispergiert, reagieren jedoch fast vollständig mit Cr₂AlC. SiC-Fasern lassen sich ebenfalls gut dispergieren, es tritt allerdings

Ergebnisse

eine Reaktion des äußeren Bereiches der Faser mit der Matrix auf. Die Dispersion der Al_2O_3 -Fasern ist gut, aber nicht optimal. Zukünftig könnte die Dispersion durch Dispersionshilfsmittel wie Polyacrylsäure verbessert werden [122]. Ein großer Vorteil dieser Fasern besteht darin, dass hier keinerlei Reaktionen nachgewiesen werden können. Daher werden für die anschließenden Versuche zu den Oxidations- und mechanischen Eigenschaften nur Proben mit SiC- und Al_2O_3 -Fasern verwendet.

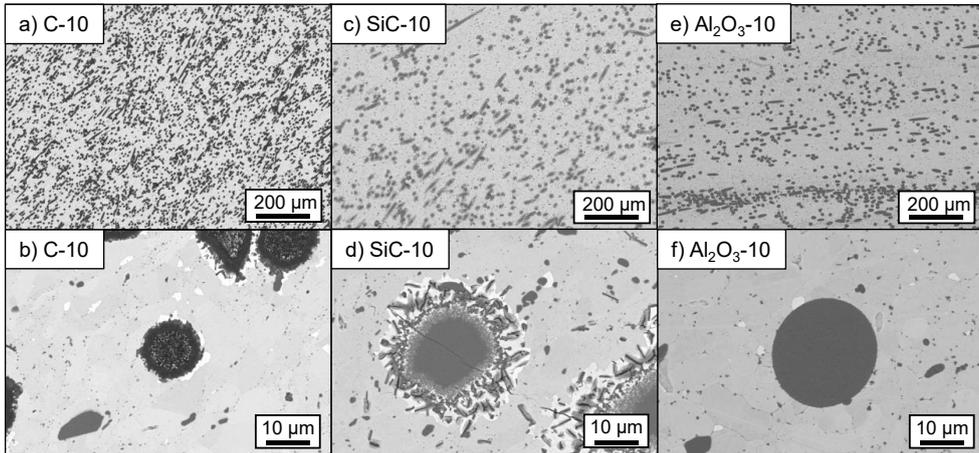


Abbildung 6.35: Dispersion und Faserquerschnitt von a)/b) Carbonfasern, c)/d) SiC-Fasern und e)/f) Al_2O_3 -Fasern

6.2.2 Oxidation der CMCs

Bei den Oxidationsversuchen wird die grundsätzliche Reaktion der CMCs auf hohe Temperaturen überprüft. Bei Cr_2AlC ohne Fasern bildet sich laut Literatur unter hohen Temperaturen eine schützende Al_2O_3 -Schicht mit einer darunter liegenden Cr_7C_3 -Schicht [37, 49, 64, 70]. Mit diesem beschriebenen Effekt werden die hier untersuchten Proben verglichen.

6.2.2.1 Langzeit-Oxidation im Ofen

Bei diesen Versuchen wurden sämtliche Komposite und zum Vergleich monolithisches Cr_2AlC verwendet und das Gewicht vor und nach der Temperaturbehandlung aufgezeichnet. Die Massenzunahme pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von Faserart und Fasergehalt ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Da die Massenzunahme der bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagerten Proben sehr gering ist, sind diese Werte im Diagramm nicht dargestellt. Beim Vergleich der Teilbilder untereinander ist die unterschiedliche Einteilung der Y-Achse zu beachten. Die Massenzunahme der monolithischen Proben zeigen genau das erwartete Verhalten: Die Oxidation nimmt bei längeren Oxidationszeiten und bei höheren Temperaturen zu. Bei den CMCs mit SiC-Fasern, Abbildung 6.36a), weisen die Proben, die für 4 Wochen bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert wurden jeweils die höchsten Massenzunahmen auf. Bei einem Fasergehalt von 20 gew.-% steigt die Massenzunahme sprunghaft an. Hier können die im Vergleich geringe Dichte und damit die

vorhandenen Poren eine Rolle spielen. Durch diese Poren ist mehr Oberfläche vorhanden, an der das Material oxidieren kann. Da die Proben aus einem gesinterten Pellet geschnitten wurden, befinden sich vorher geschlossene Poren an der Oberfläche und tragen somit zu der Oberflächenvergrößerung bei. Bei den anderen SiC-Proben ist kein eindeutiger Trend sichtbar. Bei den CMCs mit Al_2O_3 -Fasern liegt die Oxidation der Proben, ausgenommen 1200 °C/4Wochen, im gleichen Bereich wie die der CMCs mit SiC-Fasern, bei maximal 0,025 mg/mm². Bei langen Zeiten und hohen Temperaturen, 1200 °C/4Wochen, steigt die Massenzunahme stark an. Diese wird durch REM-Bilder später detaillierter untersucht.

Insgesamt wird die Aussagekraft der berechneten Werte der Massenzunahme durch die hohe Messunsicherheit gemindert. Die Veränderungen der absoluten Massen der Proben liegen im Bereich von 0,001 g, dem Anzeigelimit der verwendeten Waage. Demnach sind kleine Veränderungen schlecht feststellbar. Zudem spielt die teilweise nicht optimale Dispersion der Fasern eine große Rolle im unterschiedlichen Oxidationsverhalten der Proben. Die hier untersuchten Proben wurden aus gesinterten Proben herausgeschnitten. Hierbei kann es vorkommen, dass in einem Teil der Probe weniger oder mehr als die gewünschte Menge an Fasern ist. Daher ist die Einteilung nach Fasergehalt eventuell nicht exakt und führt zu ungenauen Schlussfolgerungen.

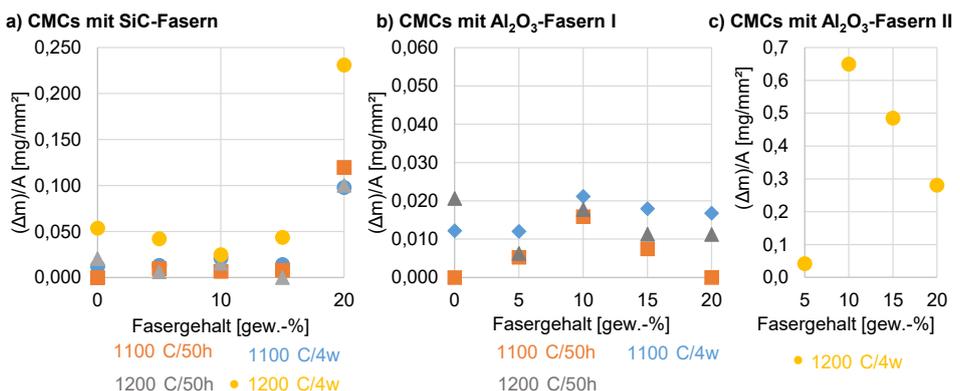


Abbildung 6.36: Abhängigkeit der Massenzunahme (Δm)/A vom Fasergehalt bei der Oxidation im Ofen

Einige Proben werden im Folgenden optisch analysiert. Eine dichte Al_2O_3 -Schicht mit einer Dicke von ungefähr 5 μm bildet sich bei der Oxidation für 50 h bei 1000 °C in einer Cr_2AlC -Probe ohne Fasern, Abbildung 6.37. Die Oberfläche ist eben und gleichmäßig. Unter dieser Aluminiumoxidschicht bildet sich eine Cr_7C_3 -Schicht mit vergleichbarer Dicke, wie es laut Literatur zu erwarten ist [64, 70]. Durch Fasern im Material verändert sich die Bildung der Oxidschicht. Mit SiC-Fasern bildet sich während der Oxidation eine sehr dünne ($\sim 0,5 - 1 \mu\text{m}$) kontinuierliche Aluminiumoxidschicht. Durch diese dünne Schicht (Abbildung 6.37c)) können

Ergebnisse

an der Oberfläche der Probe befindliche Fasern beobachtet werden. Zusätzlich nimmt die Reaktionszone zwischen den Fasern und der Matrix zu. Diese Reaktion ist demnach ein fortlaufender Prozess, wenn das Material hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

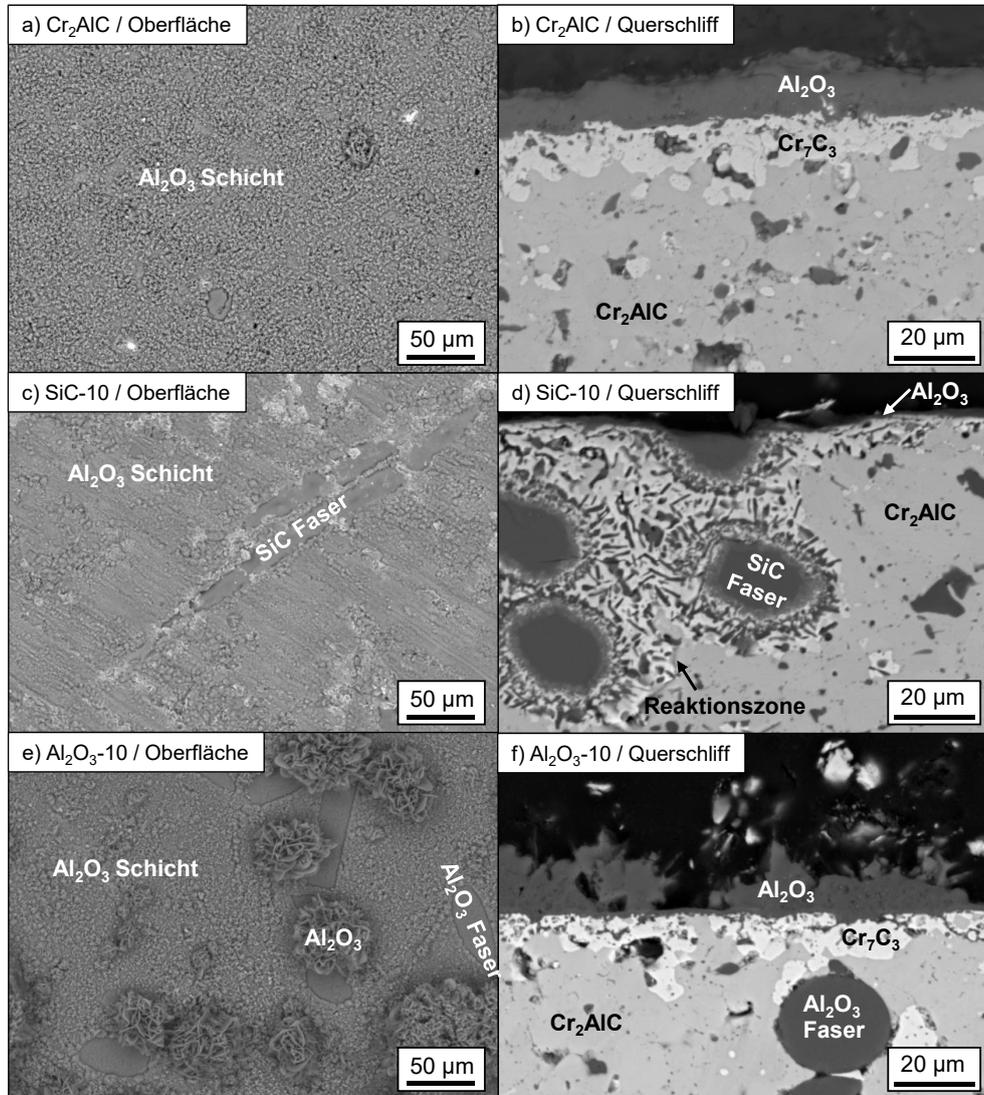


Abbildung 6.37: Proben nach 50 Stunden Oxidation bei 1000 °C, a) und b) Cr₂AlC, c) und d) SiC-10 und e) und f) Al₂O₃-10

Im Gegensatz dazu reagieren Al₂O₃-Fasern nicht mit dem Matrixmaterial (Abbildung 6.37f)). Mit eingearbeiteten Aluminiumoxidfasern bildet sich eine sehr dünne gleichmäßige Schicht mit einigen größeren Clustern von Al₂O₃ (Abbildung 6.37e)). Diese Cluster sind 6 μm bis 7 μm dick. Darunter bildet sich ebenfalls Cr₇C₃, jedoch nicht als kontinuierliche Schicht, eher ebenfalls als Cluster. Die Dicke dieses Cr₇C₃ entspricht in einer Näherung der

Dicke des Al_2O_3 darüber, unabhängig davon, ob es sich um die kontinuierliche Schicht oder ein Cluster handelt. Die hier eingebrachten Fasern könnten daher die Bildung einer kontinuierlichen Cr_7C_3 -Schicht behindern. In monolithischem Material diffundiert das Element mit der schwächsten Bindung, Aluminium, an die Oberfläche und bildet mit Luftsauerstoff eine Aluminiumoxidschicht [32, 68, 69]. Durch die dadurch entstehende Abwesenheit von Aluminium wird Cr_7C_3 gebildet. In diesem Material mit Aluminiumoxidfasern ist die Menge an schwach gebundenem Aluminium geringer und nicht so gleichmäßig verteilt wie in monolithischem Cr_2AlC . Regionen mit mehr (Cr_2AlC) und mit weniger (Al_2O_3 -Faser) Aluminium sind in dieser Art CMC verteilt. Infolgedessen ist die Bildung der Cr_7C_3 -Schicht inhomogen.

In Abbildung 6.38 ist das Aussehen der Proben Cr_2AlC und Al_2O_3 -10 nach den Langzeitexperimenten und der jeweils dazugehörige Querschliff abgebildet. Nach 4 Wochen bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt die monolithische Probe kaum äußerliche Veränderungen. Vor dem Versuch war diese Probe poliert und daher grau, aber glänzend. Dieser Glanz ist verschwunden, eine andersfarbige Schicht ist jedoch nicht zu erkennen. Im Querschliff wird eine dünne Aluminiumoxidschicht sichtbar. Diese ist ca. $6\text{ }\mu\text{m}$ dick, glatt und haftet gut, ohne Risse oder Faltenwurf, an der Probe. Darunter hat sich eine etwas dünnere Schicht aus Cr_7C_3 gebildet. Bei einer Auslagerungstemperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ist das äußere Erscheinungsbild der Probe abweichend. In Teilbild c) ist die neu gebildete Al_2O_3 -Schicht deutlich in weiß zu erkennen. Die Oberfläche ist ein wenig gewellt. Dieser Eindruck wird durch die Ansicht im Querschliff bestätigt. Hier hat sich die Aluminiumoxidschicht von der Probe gelöst und wirft Falten. Im Gegensatz zu der Probe, die bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert wurde ist die Chromcarbidschicht deutlich sichtbar und durchgängig, aber nicht gleichmäßig dick. Beim Vergleich der Korngrößen der beiden Proben fällt auf, dass bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ die deutlich sichtbaren Cr_7C_3 Körner größer sind als die Cr_7C_3 -Schicht bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Auslagerungstemperatur. Diese großen Körner führen zu einer ungleichmäßig dicken Chromcarbidschicht. Durch 10 gew.-% Aluminiumoxidfasern verändert sich die Oxidation der Proben. Bei einer Temperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ist das Äußere der Probe eine Mischung der beiden Cr_2AlC Proben, die Oberfläche ist weder grau noch so hell wie die Probe $\text{Cr}_2\text{AlC}/1200\text{ }^\circ\text{C}$. Sie ist ebenfalls etwas gewellter als die Probe $\text{Cr}_2\text{AlC}/1100\text{ }^\circ\text{C}$. Im Querschliff wird dieser Eindruck bestätigt. Die Aluminiumoxidschicht ist in etwa so dick wie bei der monolithischen Probe ($1100\text{ }^\circ\text{C}$), löst sich jedoch teilweise ab und wirft kleine Falten. Der Vergleich dieser beiden Proben zeigt, dass die Cr_7C_3 -Schicht mit Al_2O_3 -Fasern weniger ausgeprägt ist. Eventuell diffundiert entgegen bisheriger Annahmen Aluminium aus den Fasern zur Oberfläche des CMCs und beschleunigt dort die Bildung der Aluminiumoxidschicht. Dadurch wäre erklärt, warum diese Schicht bei einem Werkstoff mit Fasern ein wenig dicker ist als bei Cr_2AlC ohne Fasern. Ebenso wäre dadurch die Ausprägung der Cr_7C_3 -Schicht geringer, da aus diesem Bereich weniger Aluminium zur Bildung der Oxidschicht verbraucht wird.

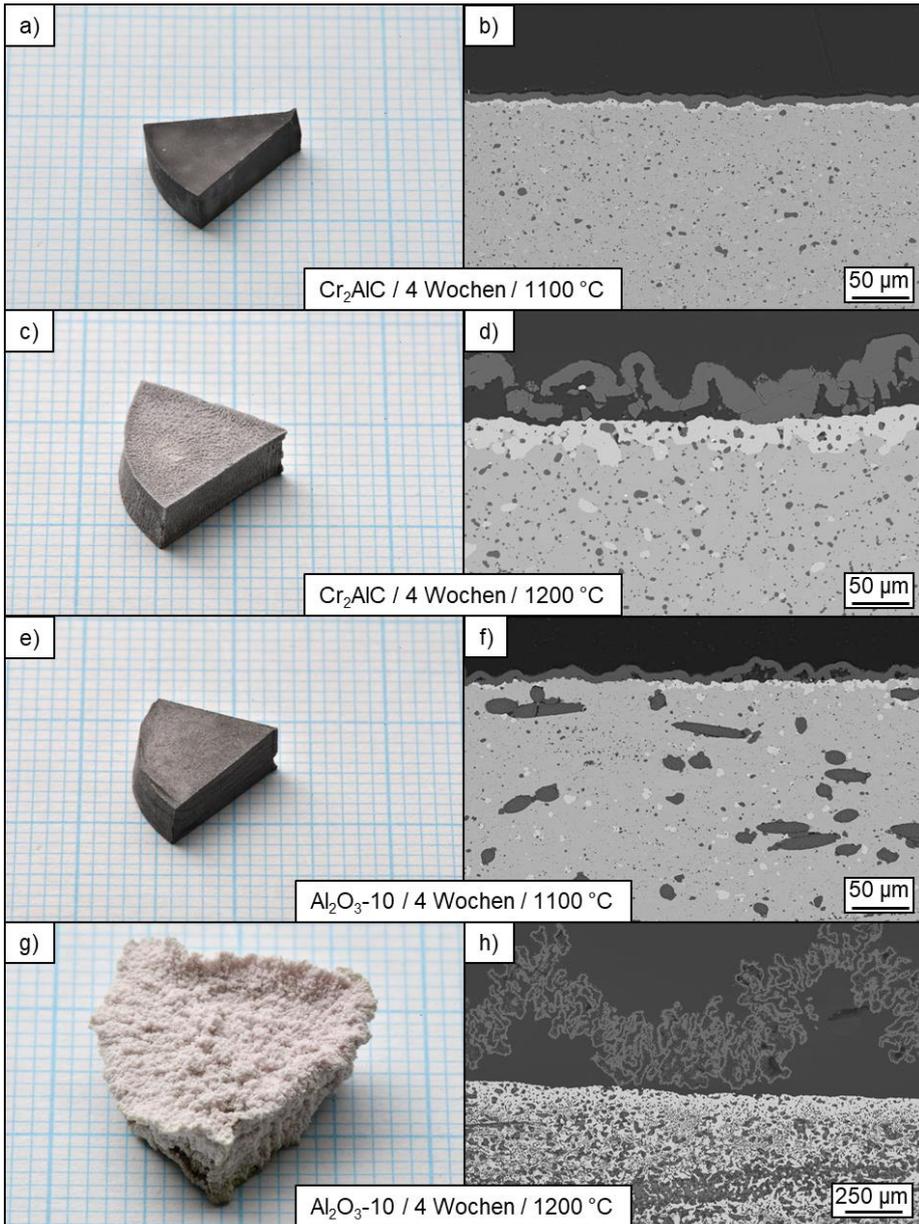


Abbildung 6.38: Aussehen und Querschliff der Probe Cr_2AlC bei a)/b) 1100 °C und c)/d) 1200 °C und der Probe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ bei e)/f) 1100 °C und g)/h) 1200 °C nach jeweils 4 Wochen Haltezeit

In Abbildung 6.38g) und h) ist die Probe mit der größten Massenzunahme (Abbildung 6.36) abgebildet. Die Massenzunahme ist in der Photographie deutlich durch die weiße, sehr unregelmäßige Oberfläche und die Volumenzunahme sichtbar. In der REM-Aufnahme ist der Unterschied zu den vorher diskutierten Proben sehr deutlich sichtbar. Die Al_2O_3 -Schicht ist zwar durchgängig, wirft jedoch sehr starke Falten und ist nicht dicht, sondern weist viele

Hohlräume auf. Diese Schicht sieht anders aus als in dieser Arbeit jemals vorher beobachtet. Ebenso weist die Probe darunter ein sehr unterschiedliches Erscheinungsbild auf. Es ist keine Cr_7C_3 -Schicht identifizierbar, ebenso wenig wie Aluminiumoxidfasern. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen der stark verformten und teilweise abgelösten Oxidschicht haben Badie et. al. 2020 veröffentlicht [62]. Sie haben die Oxidation von Ti_2AlC mit unterschiedlichen rauen Oberflächen untersucht, dabei das Phänomen Rumpeln (engl.: rumpling) festgestellt und ein Modell zur Abschätzung der Verformung und des Rumpelns der Oxidschicht als Folge von Spannungen in dieser Schicht vorgestellt. Kurz zusammengefasst hat die Rauheit der Probenoberfläche einen starken Einfluss auf das Rumpeln, da sie höhere Wachstumsspannungen in der Oxidschicht verursacht, was das Rumpeln und schließlich die Grenzflächendeckkohäsion fördert. Rumpeln entsteht durch einen ebenen Spannungszustand innerhalb der Oxidschicht, wodurch sich diese zu Wellen formt. Beim Wachstum dieser Wellen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Oxidschicht Risse bekommt, wodurch die Schutzwirkung dieser Oxidschicht stark reduziert wird, und weitere Oxidation stattfindet. Das Rumpeln ist in verschiedenen starken Ausprägungen bei allen Proben in Abbildung 6.38, außer der ersten sichtbar. Die hohe Temperatur von 1200 °C über eine Dauer von 4 Wochen ist im Anwendungsfall für ein CMC aus 10 gew.-% Aluminiumoxidfasern mit einer Cr_2AlC -Matrix nicht geeignet. Die weitgreifende Reaktion/Diffusion des Werkstoffes resultiert in einer porösen Probe hauptsächlich bestehend aus Al_2O_3 -Fragmenten der Fasern und Chromoxid. Diese Reaktion der Probe kann durch die Diffusion von Aluminium aus den Fasern zur Probenoberfläche ausgelöst werden. Dadurch könnte es zu einer Oxidation des Cr_2AlC s im Inneren der Probe kommen, wodurch wiederum nach Gleichung 2-2 gasförmiges CO_2 entsteht, welches Tunnel im Werkstoff verursacht. An diesen Tunneln wiederum kann die Oxidation durch Eindringen von Luft von außen beschleunigt stattfinden, was zu einem katastrophalen Ergebnis führt.

6.2.2.2 Thermogravimetrie

Die beiden Verbundstoffe, die SiC- und Aluminiumoxidfasern enthalten, sowie die Vergleichsprobe Cr_2AlC , wurden 68 h bei Temperaturen von bis zu 1300 °C oxidiert. In Abbildung 6.39 werden die TG-Kurven für die Vergleichsprobe und die Verbundstoffe, die jeweils 10 gew.-% Fasern enthalten abgebildet. Wie erwartet ist der Massengewinn für jedes Material umso höher, je höher die Temperatur ist. Bei Temperaturen von bis zu 1000 °C liegt der Massengewinn für alle Materialien unter $0,4\text{ mg/mm}^2$. Bei 1100 °C und 1200 °C ist die Massenzunahme moderat, mit höheren Werten für die monolithische Probe als für die Verbundstoffe, insbesondere für Al_2O_3 -10. Trotzdem liegt der Massengewinn für Cr_2AlC bzw. Al_2O_3 -10 unter 4 mg/mm^2 und 2 mg/mm^2 . Bei 1300 °C steigt der Massengewinn jedoch für alle Proben kontinuierlich und schnell an, was bedeutet, dass die Oxidation nach 24 Stunden gestoppt wurde.

Ergebnisse

Infolgedessen scheint 1200 °C die maximale Betriebstemperatur für Cr₂AlC-Materialien für Anwendungen zu sein, die mindestens mehrere Tage in Betrieb sind. Diese Ergebnisse stimmen mit anderen Veröffentlichungen überein [63, 67].

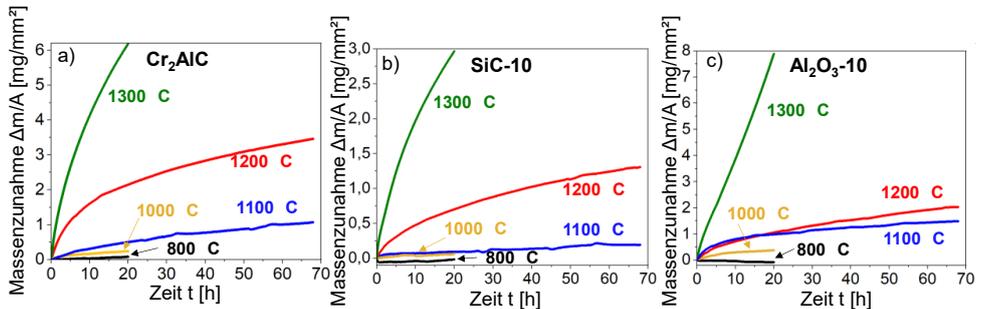


Abbildung 6.39: Massenzunahme in Abhängigkeit der Oxidationsdauer bei verschiedenen Temperaturen von a) Cr₂AlC, b) SiC-10 und c) Al₂O₃-10

Nach 68 h Oxidation bei 1200 °C bildet die monolithische Probe eine äußere dichte, aber ungleichmäßige Aluminiumoxidschicht. Diese Schicht ist dicker (5 – 10 µm) als die bei 1000 °C im Ofen gebildete Schicht, vgl. Abbildung 6.37, und bildet Wellen (siehe Abbildung 6.40a) Oberflächenansicht und b) Querschnitt). Dieses Ergebnis stimmt gut mit anderen in der Literatur angegebenen Oxidationstests von Cr₂AlC überein [32, 63, 66], bei welchen das Abplatzen der Aluminiumoxidschicht bei Temperaturen von 1200 °C beginnt. Wie erwartet bildet sich unter dieser Aluminiumoxidschicht eine Cr₇C₃-Schicht mit einer vergleichbaren Dicke (8 – 14 µm), wie in der Literatur angegeben [63, 64, 70]. SiC-10 bildet eine kontinuierliche Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von 6 – 9 µm, die gut am Substrat haftet. Zusätzlich nimmt die Reaktionszone zwischen den Fasern und der Matrix im Vergleich zur gesinterten Probe zu, Abbildung 6.40d). Somit wird diese Reaktion, die zuerst während des Sinterns beobachtet wurde, bei hohen Temperaturen fortgeführt. Eine mögliche Weiterentwicklung unter diesen Oxidationsbedingungen ist die vollständige Reaktion der Cr₂AlC MAX-Phase mit SiC-Fasern. Al₂O₃-10 verhält sich ähnlich wie das monolithische Cr₂AlC, zumindest hinsichtlich der Haftung der Aluminiumoxidschicht. Darüber hinaus weist Al₂O₃-10 eine Oberfläche auf, die der faltigen Oberfläche der Cr₂AlC -Probe ähnlich ist (Abbildung 6.40e). Cr₇C₃ wird auch unter der Aluminiumoxidschicht gebildet, wobei in diesem Fall die Menge geringer ist (Abbildung 6.40f). Die Aluminiumoxidfasern scheinen nicht mit dem Matrixmaterial zu reagieren, aber die Aluminiumoxidkörner wachsen während der Oxidation bei 1200 °C, was zu einem ungleichmäßigen Erscheinungsbild führt. Da die kontinuierliche Verwendungstemperatur dieser Fasern (Nextel 610) 1000 °C beträgt, wird diese Art von Kornwachstum erwartet. Bisher wurde die Oxidationsreaktion von Al₂O₃-10 durch das Kornwachstum nicht beeinflusst.

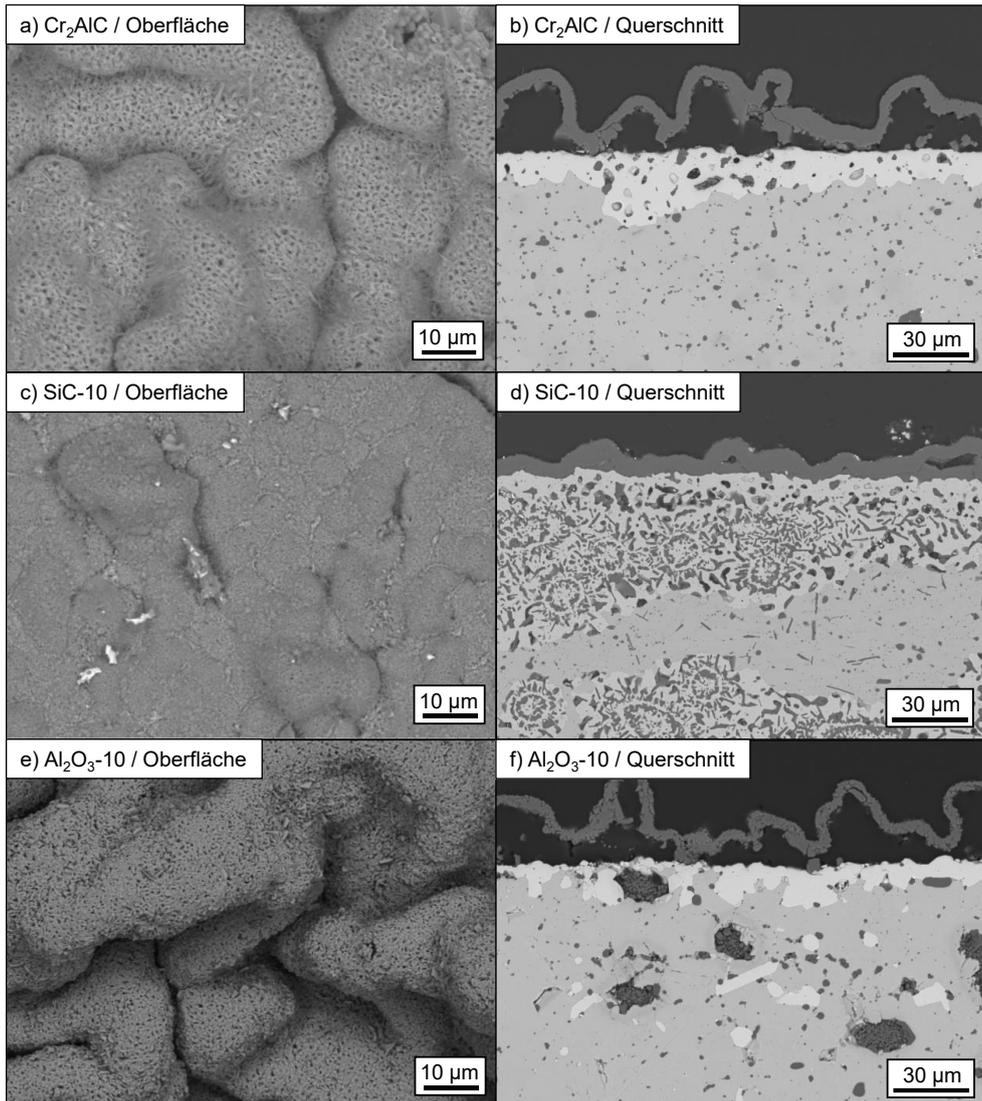


Abbildung 6.40: Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 nach der Oxidation für 68 h bei 1200 °C

In Abbildung 6.41 sind Querschliffe der Proben Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 nach den TG-Versuchen bei allen untersuchten Temperaturen im Vergleich dargestellt. Bei sämtlichen Proben ist das schnellere Wachstum der Aluminiumoxidschicht, unterschiedlich stark, bei steigenden Temperaturen zu beobachten. Bei 800 °C und 1000 °C ist die Oxidschicht sehr dünn und kaum sichtbar. Bei 1100 °C ist sie bei allen Proben gut sichtbar und haftet gut auf der Probenoberfläche. Bei 1200 °C wirft die Oxidschicht bei den Proben Cr₂AlC und Al₂O₃-10 Falten und löst sich von der Probe ab. Auf der Probe SiC-10 haftet die Oxidschicht weiterhin gut. Bei 1300 °C ist das Erscheinungsbild sehr ähnlich. Die Verwerfungen und Falten der Oxidschicht der beiden Proben Cr₂AlC und Al₂O₃-10 werden größer, auf der Probe SiC-10 haftet

Ergebnisse

die Oxidschicht gut. Hier zeigen sich einzelne Cluster aus Al_2O_3 , welche komplett mit Material gefüllt sind. An diesen Versuchen wird der Einfluss der Fasern im Material auf die Bildung der Aluminiumoxidschicht ebenfalls deutlich. Im Inneren der Probe wird die fortschreitende Reaktion der SiC-Fasern mit der Cr_2AlC -Matrix bei steigender Temperatur verdeutlicht. Bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ ist keine Veränderung zu der Probe vor den TG-Versuchen zu sehen. Bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ist der SiC-Kern der Fasern kleiner geworden und die Reaktionszone dort herum größer geworden. Ab $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ist kein einheitlich grauer SiC-Kern mehr sichtbar, die Fasern haben vollständig reagiert. Diese Reaktion könnte ein Grund für die gut haftende Oxidschicht sein, da bei den Reaktionen der Fasern mit der Matrix unter anderem Aluminium aus der Matrix verbraucht wird. Dieses Aluminium steht dann nicht mehr zur Oxidation an der Oberfläche der Probe zu Verfügung. Bei den anderen beiden Proben ist es möglich, dass bei fortschreitender Oxidation der Proben die Aluminiumoxidschicht nicht dicker wird, sondern sich Spannungen aufbauen, durch welche sich die Schicht ablöst, Falten wirft und somit die Schicht länger als dicker wird. Hier findet das oben erklärte Rumpeln statt. Ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sehen die Al_2O_3 -Fasern deutlich verändert aus, wie oben bereits erwähnt. Das Kornwachstum schreitet im Vergleich der Proben von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ zu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich fort. Bei dieser hohen Temperatur wachsen nicht nur die Körner der Fasern, sondern auch die Cr_7C_3 -Körner stark in den Proben Cr_2AlC und Al_2O_3 -10. Zudem befindet sich dieses Cr_7C_3 nicht wie in den anderen Proben ausschließlich direkt an der Oberfläche, sondern auch etwas weiter unterhalb davon in der Cr_2AlC -Phase verteilt. Das erhöhte Kornwachstum ist auf die durch die hohen Temperaturen erhöhte Diffusion im Material zurückzuführen.

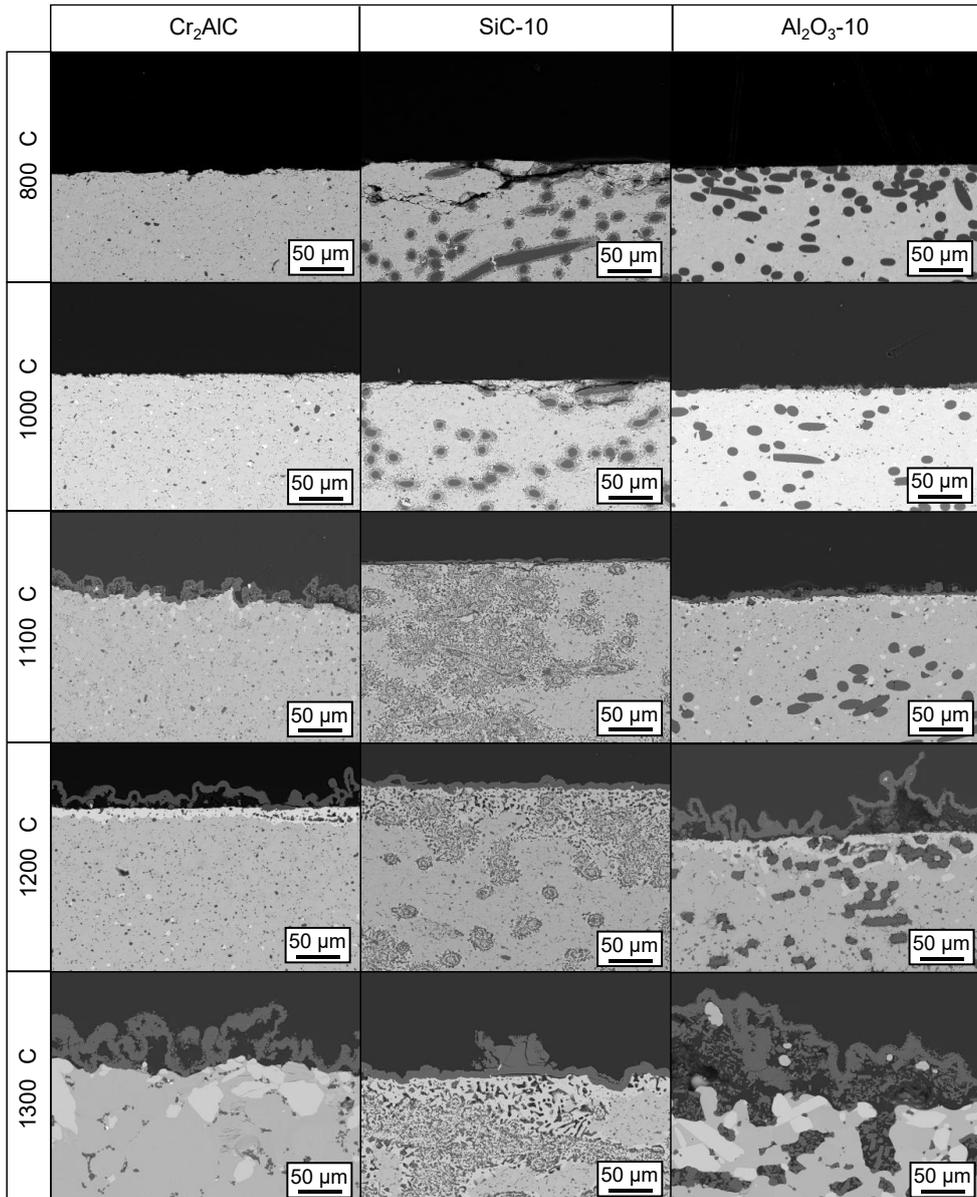


Abbildung 6.41: Übersicht der Querschliffe von Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 nach den TG Versuchen

Skizzen der Partikel und Phasen der CMC mit SiC-Fasern sind in Abbildung 6.42 dargestellt. Vor dem Sintern sind die Fasern deutlich vom Cr_2AlC -Matrixpulver getrennt, Teilbild a). Neben der Hauptphase Cr_2AlC befinden sich einige Partikel Al_2O_3 und Al_8Cr_5 in der Matrix, die über XRD nachgewiesen wurden. Nach dem Sintern (Abbildung 6.42b) besteht die Matrix aus Cr_2AlC und kleinen Partikeln von Al_2O_3 . Der Durchmesser der Faser mit reinem SiC nimmt ab und es bildet sich eine Zone mit zunehmender Menge an Aluminium, die hellgrau dargestellt

ist. Um diese herum bildet sich eine Zone, die aus vielen dunklen Partikeln besteht. Eine EDX-Analyse zeigt eine hohe Menge an Aluminium in dieser Phase, Messpunkt 3 in Abbildung 6.31. Die äußere Schicht ist weiß markiert, in die die dunklen Partikel mit viel Aluminium eingebettet sind. In dieser weißen Schicht werden große Mengen an Silizium und Chrom nachgewiesen. Direkt nach dem Sintern sind diese Reaktionszonen um die Fasern voneinander getrennt. Nach der Oxidation bei hohen Temperaturen dehnen sich diese Reaktionszonen mit dunklen Partikeln in einer weiß / hellgrauen Matrix aus (Abbildung 6.42c) und verbinden sich häufig miteinander. Gleichzeitig reagiert das reine SiC, der Kern der Faser, immer mehr, bis in diesen CMCs kein SiC durch REM oder XRD nachgewiesen werden kann, wie in Abbildung 6.41.

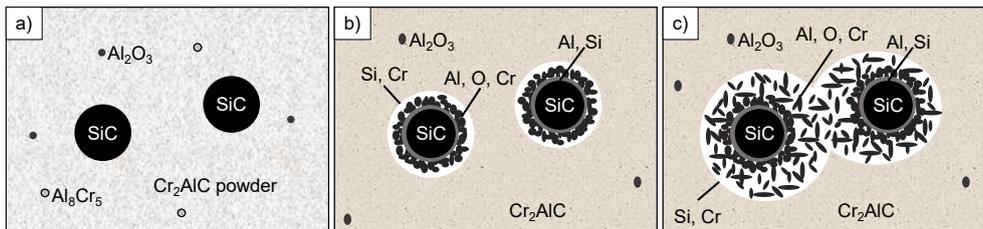


Abbildung 6.42: Skizze der vorliegenden Phasen a) vor dem Sintern, b) nach dem Sintern und c) nach der Oxidation von Cr_2AlC mit SiC-Fasern

Im folgenden Abschnitt werden die Messdaten der TG-Experimente für die verschiedenen Zusammensetzungen bei einer konstanten Temperatur verglichen, Abbildung 6.43. Bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ ist nur bei der Probe SiC-20 eine deutliche Massenzunahme zu sehen, nach 20 Stunden Oxidation beträgt sie $4,1\text{ mg/mm}^2$. In Abbildung 6.43b) sind die Gewichtsänderungskurven der anderen vier Materialien bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ abgebildet. Die Änderungen sind im Bereich von $-0,1\text{ mg/mm}^2$ bis $0,1\text{ mg/mm}^2$, das bedeutet, einige Composite haben bei dieser Temperatur Masse verloren. Hier können Zersetzungsprozesse unter der Entstehung von Gasen (z.B. CO_2 , wie in Formel 2-2) der Auslöser sein. Gonzalez et. al. fanden 2017 bei Temperaturen von bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$ nur eine sehr geringe Oxidation von Cr_2AlC [72]. Sie stellten fest, dass die Oxidation erst bei ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt. Diese Untersuchung deckt sich mit den vorliegenden Ergebnissen. Durch die größere Menge an Fasern in SiC-20 und daher eine größere Menge Material, welches reagiert hat, zeigt diese Probe bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ ein anderes Oxidationsverhalten als die anderen Materialien. Beim Vergleich der anderen Temperaturen fällt auf, dass dort SiC-10 jeweils am wenigsten Masse zunimmt. Ganz im Gegensatz zu SiC-20, die bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ eine deutliche höhere Massenzunahme hat als die anderen Materialien. Im Vergleich zu Cr_2AlC zeigt Al_2O_3 -10 bei niedrigeren Temperaturen (bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$) eine höhere Massenzunahme. Je höher die Oxidationstemperatur ist, desto größer ist der Vorteil von Aluminiumoxidfasern im Verbundwerkstoff; Der Massengewinn ist im Vergleich zu monolithischem Cr_2AlC bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich verringert. Hier ändert sich das Verhalten der Oxidationskurven; es gibt

eine höhere Oxidation von Cr_2AlC als von Al_2O_3-10 . Durch das Einbringen von Aluminiumoxidfasern nimmt die Menge an Cr_2AlC ab, weniger Aluminium kann an die Oberfläche diffundieren und somit wird weniger Al_2O_3 gebildet. Dieses Aluminiumoxid bildet jedoch immer noch eine wellenförmige, aber kontinuierliche und somit schützende Aluminiumoxidschicht, wie in Abbildung 6.40e) gezeigt. Es sind weniger die Fasern, die die Oxidationsreaktion eines Materials verändern können, sondern die Sekundärphasen, die vor der Oxidation vorhanden sind (vgl. Tabelle 6.7).

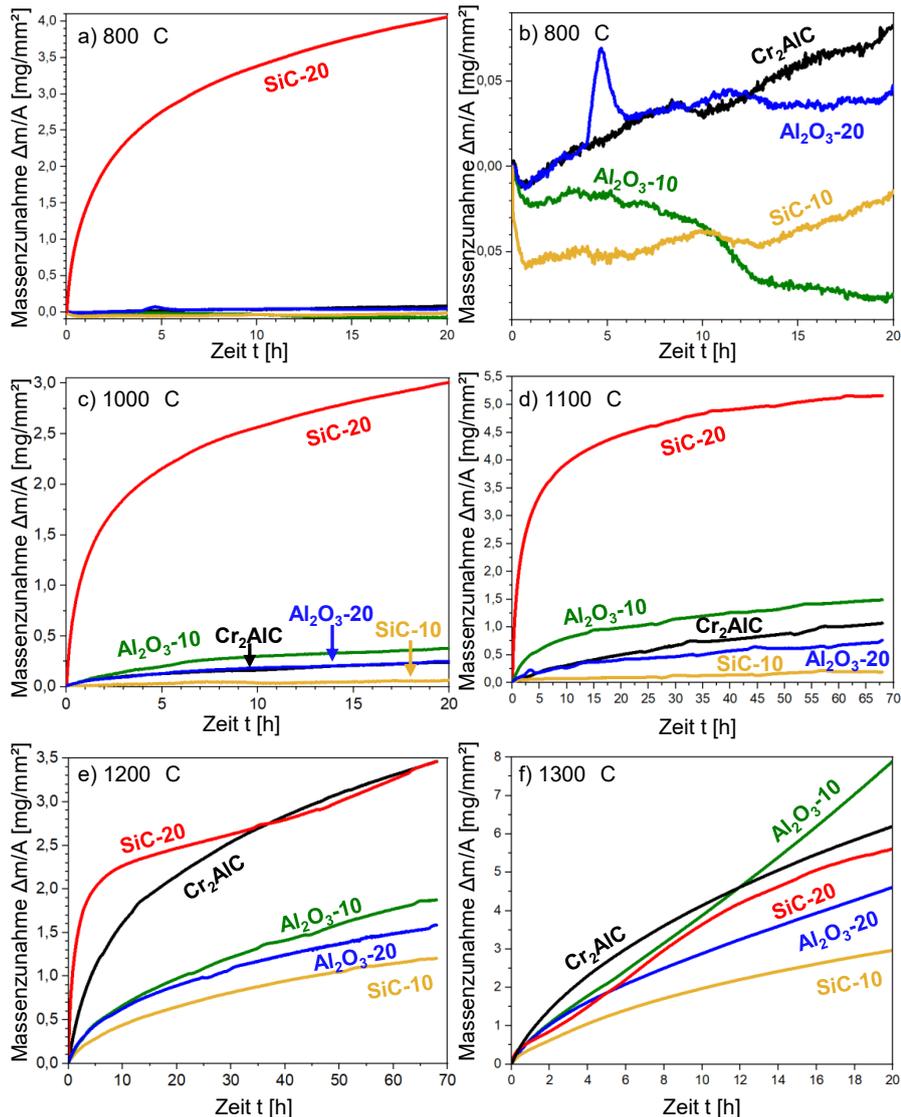


Abbildung 6.43: Massenzunahme der verschiedenen CMCs bei a) 800 °C, b) 800 °C (ohne SiC-10), c) 1000 °C, d) 1100 °C, e) 1200 °C und f) 1300 °C

Ergebnisse

Die verschiedenen Phasenzusammensetzungen vor und nach der 68-stündigen Oxidation von monolithischem Cr_2AlC , SiC -10 und Al_2O_3 -10 bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 6.44 gezeigt. Wie erwartet werden Aluminiumoxid und Cr_7C_3 auf der Oberfläche des monolithischen Materials nach Einwirkung von Luft bei hoher Temperatur nachgewiesen. Zusätzlich treten einige Reflexe der MAX-Phase Cr_2AlC auf. Cr_2AlC -Reflexe können auftreten, wenn die gebildete Aluminiumoxidschicht dünner als die Messtiefe der XRD ist. Es gibt einen deutlichen Unterschied zwischen dem Oxidationsverhalten des monolithischen Materials und SiC -10. Hier sind nach den TG-Experimenten verschiedene Phasen (rotes XRD-Beugungsbild, Abbildung 6.44), jedoch kein Cr_2AlC zu sehen. Dies ist ein Hinweis auf eine fortlaufende Reaktion zwischen den SiC -Fasern und der Cr_2AlC -Matrix. Die Beugungsbilder des monolithischen Cr_2AlC Materials und von Al_2O_3 -10 nach den TG-Experimenten sind sehr ähnlich. Die beiden Hauptphasen sind Al_2O_3 und Cr_7C_3 , was durch die Bildung der oben beschriebenen äußeren Schichten verursacht wird. Dementsprechend hat das Einbringen von Aluminiumoxidfasern keinen Einfluss auf die Oberfläche von Cr_2AlC nach Oxidation bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Insgesamt verändert das Vorhandensein von Sekundärphasen im Cr_2AlC MAX-Phasenmaterial die Oxidationsreaktion. Welche Zweitphase jedoch welchen Einfluss hat muss noch untersucht werden. Insbesondere das Vorhandensein von Cr_7C_3 kann die Oxidationsreaktion verändern, da diese Partikel die Bildung einer kontinuierlichen Aluminiumoxidschicht verhindern.

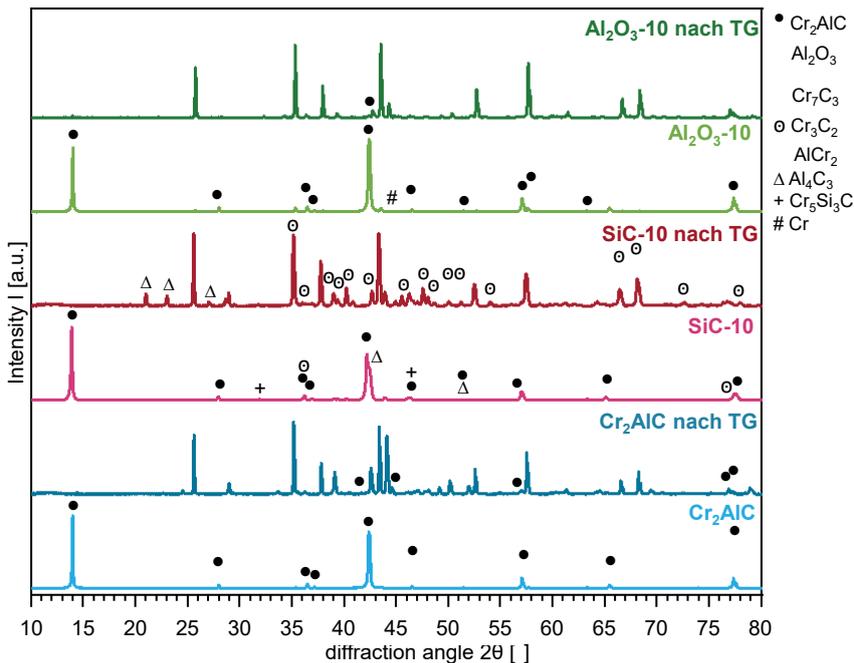


Abbildung 6.44: Vergleich der Beugungsbilder von Cr_2AlC , SiC -10 und Al_2O_3 -10 jeweils vor und nach der Oxidation

Die Oxidationskinetik jeder Probe und Temperatur wurde berechnet, einschließlich der parabolischen (k_p) und kubischen (k_c) Oxidationsraten. Die Ergebnisse der Berechnungen werden mit den entsprechenden R^2 -Werten angezeigt, und der k -Wert mit dem höheren R^2 -Wert ist fett hervorgehoben. Für die Proben Cr_2AlC , SiC-10, Al_2O_3 -10 und Al_2O_3 -20 bei 800 °C können aufgrund der sehr geringen Massenänderungen keine sinnvollen Werte für die Oxidationskonstante berechnet werden. Die Oxidationsraten passen für die meisten Berechnungen besser zum parabolischen Verhalten als zu einer kubischen Reaktion. Trotzdem sind beide R^2 -Werte (für k_p und k_c) ziemlich ähnlich und der Unterschied ist nur gering. Daher kann nicht bestätigt werden, dass diese Cr_2AlC -Materialien einem bestimmten Trend folgen. Dies könnte mit dem Gehalt an Sekundärphasen zusammenhängen, die das Oxidationsverhalten von Cr_2AlC -Materialien verändern [32, 37, 71]. Insgesamt sind in dieser Studie die Oxidationsraten höher als in der Literatur angegeben. Zum Beispiel fanden Lee et. al. eine parabolische Oxidationsrate für Cr_2AlC bei 1100 °C von $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ [64] im Vergleich zu $4,88 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$, die hier gefunden wurden. Lin et. al. berichten über eine parabolische Oxidationsrate von $1,08 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 800 °C und $2,96 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 1300 °C [66], während hier $5,58 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 1300 °C berechnet wird. Die Phasenzusammensetzung des MAX-Phasenmaterials spielt eine Rolle, da es nicht 100 % reines Cr_2AlC ist. Es ist unwahrscheinlich, dass die Menge an Al_2O_3 (2%) einen Einfluss hat, da Al_2O_3 während der Oxidation gebildet wird. AlCr_2 (3 %) und/oder Cr_7C_3 (1 %) sowie eine große Menge SiC-Fasern erleichtern jedoch die Oxidation. Cr_7C_3 und Sauerstoff bilden nach dieser Reaktion CO_2 und Chromoxid:



Die Bildung einer Gasphase kann zu Poren und Kanälen im Material führen, wie schon in [70] beobachtet. Bei einer größeren Oberfläche aufgrund der Wände dieser Defekte kann die Oxidation von Cr_2AlC und damit des gesamten Materials/Verbundwerkstoffs beschleunigt werden.

Tabelle 6.9: Berechnung der parabolischen und kubischen Oxidationsraten mit entsprechenden R^2 -Werten

Probe	k_p [$\text{kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$]	R^2 of k_p	k_c [$\text{kg}^3 \text{ m}^{-6} \text{ s}^{-1}$]	R^2 of k_c
1300 °C, Cr_2AlC	5.58E-04	0.99732	3.42E-03	0.96046
1300 °C, Al_2O_3 -10	8.36E-04	0.92844	5.93E-03	0.82531
1300 °C, Al_2O_3 -20	2.98E-04	0.98912	1.33E-03	0.93384
1300 °C, SiC-10	1.29E-04	0.99671	3.77E-04	0.95919
1300 °C, SiC-20	4,98E-04	0,98544	2,72E-03	0,94492
1200 °C, Cr_2AlC	4.76E-05	0.98871	1.76E-04	0.99851
1200 °C, Al_2O_3 -10	1.75E-05	0.99859	3.62E-05	0.96752
1200 °C, Al_2O_3 -20	1.20E-05	0.99773	2.12E-05	0.98872
1200 °C, SiC-10	7.33E-06	0.99892	9.89E-06	0.98267
1200 °C, SiC-20	3,95E-05	0,95394	1,72E-04	0,96521

1100 °C, Cr ₂ AlC	4.88E-06	0.99020	5.15E-06	0.94653
1100 °C, Al ₂ O ₃ -10	8.33E-06	0.97888	4.08E-06	0.88568
1100 °C, Al ₂ O ₃ -20	2.09E-06	0.98427	2.29E-06	0.94165
1100 °C, SiC-10	1.74E-07	0.90650	3.66E-08	0.83210
1100 °C, SiC-20	7,05E-05	0,79483	4,50E-04	0,87182
1000 °C, Cr ₂ AlC	7.86E-07	0.99463	1.97E-07	0.96917
1000 °C, Al ₂ O ₃ -10	2.02E-06	0.96862	7.92E-07	0.99146
1000 °C, Al ₂ O ₃ -20	8.25E-07	0.98798	2.11E-07	0.98308
1000 °C, SiC-10	4.46E-08	0.82341	2.69E-09	0.78023
1000 °C, SiC-20	1,05E-04	0,92612	3,62E-04	0,97772
800 °C, SiC-20	2,05E-04	0,95018	9,34E-04	0,99069

6.2.2.3 Zyklerversuche im Brennerstand

Nach dem Fräsen der Proben in die vorgegebene Geometrie und dem Auftragen der Magnetit-Schicht wurden die Proben wie in Abbildung 6.45a) in den Brennerstand eingebaut. Hierbei wird die Fläche, auf welcher das Pyrometer die Temperatur misst, durch den roten Kreis markiert. In Abbildung 6.45b) ist die Probe unter thermischer Belastung zu sehen, die Magnetitschicht leuchtet heller, hat demnach einen anderen Emissionskoeffizienten als das Probenmaterial. Die Magnetitschicht ist während des Versuchs nicht abgefallen, sondern fest auf der Probe geblieben.



Abbildung 6.45: Brennerprobe a) nach Einbau und b) während der thermischen Belastung

In Abbildung 6.46 ist die Probe SiC-10 nach 500 Zyklen bei 1200 °C Oberflächentemperatur abgebildet. Im Übersichtsbild, a), ist die Magnetitschicht an zwei kleinen Stellen leicht abgeplatzt. Da sich diese Stellen am Rand des Messbereiches des Pyrometers befinden, können sie einen geringen Einfluss auf die tatsächliche Oberflächentemperatur der Probe haben. Zusätzlich sind an einigen Stellen kleine, weiße Aufwachsungen sichtbar. Bei diesen handelt es sich um Al₂O₃.

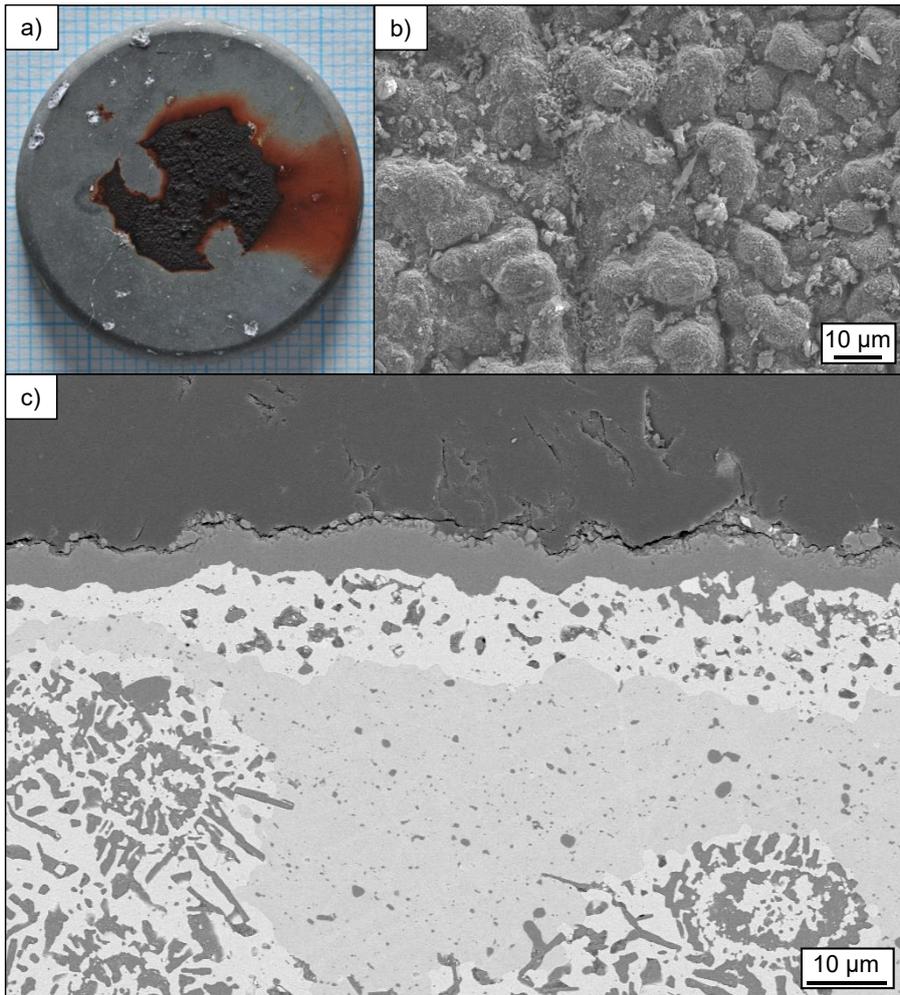


Abbildung 6.46: SiC-10 nach 500 Zyklen, a) Gesamtansicht, b) REM-Bild der Oberfläche und c) Querschliff

In Abbildung 6.46b) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der Probe zu sehen. Diese ist gewellt, weist aber keinerlei Risse oder andere Defekte auf. Im Querschliff ist erkennbar, dass es sich bei dieser oberflächennahen Schicht um Al_2O_3 handelt, welche fest mit der Probe verbunden ist. Unter dieser Aluminiumoxidschicht hat sich eine nicht gleichmäßig dicke, aber durchgängige Cr_7C_3 -Schicht gebildet. Diese Schicht ist teilweise circa viermal so dick, wie die gleichmäßig dicke Al_2O_3 -Schicht. Im Vergleich mit dem gesinterten SiC-CMC, Abbildung 6.31, sind die SiC-Fasern im CMC schwieriger erkennbar. Es gibt keinen gleichmäßig gefärbten Kern in der Mitte der Fasern, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion der Fasern mit der Matrix weiter fortgeschritten ist. Im gesamten Querschliff sind keine Fasern zu finden, die noch einen SiC-Kern haben, demnach hat das SiC vollständig mit der

Ergebnisse

Matrix reagiert. Neben diesen Faserresten gibt es weiterhin Gebiete, in denen die Matrix unverändert vorliegt.

Um die Reaktion der Fasern zu untersuchen, wurden EDX-Messungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 6.47 gezeigt. Messpunkt 1 ist im Matrixmaterial, demnach werden Chrom, Aluminium und Kohlenstoff detektiert. Punkt 2 befindet sich an einem Al_2O_3 -Partikel, welche durch ihre runde Form von der Reaktionszone der SiC-Fasern mit der Matrix unterschieden werden können. Die Messpunkte 3 und 4 unterscheiden sich kaum, es wird deutlich Chrom detektiert und der Kohlenstoffpeak am Anfang des Spektrums ist ebenfalls vorhanden. Kohlenstoff ist mittels Röntgenstrahlung aufgrund seines geringen Gewichts schwer zu detektieren. In der dunklen, unregelmäßig geformten Phase (Punkt 5) wird viel Aluminium und daneben Chrom detektiert. Die helle Phase weiter im ehemaligen Inneren der Faser (Punkt 6) weist deutlich Silizium und Chrom auf.

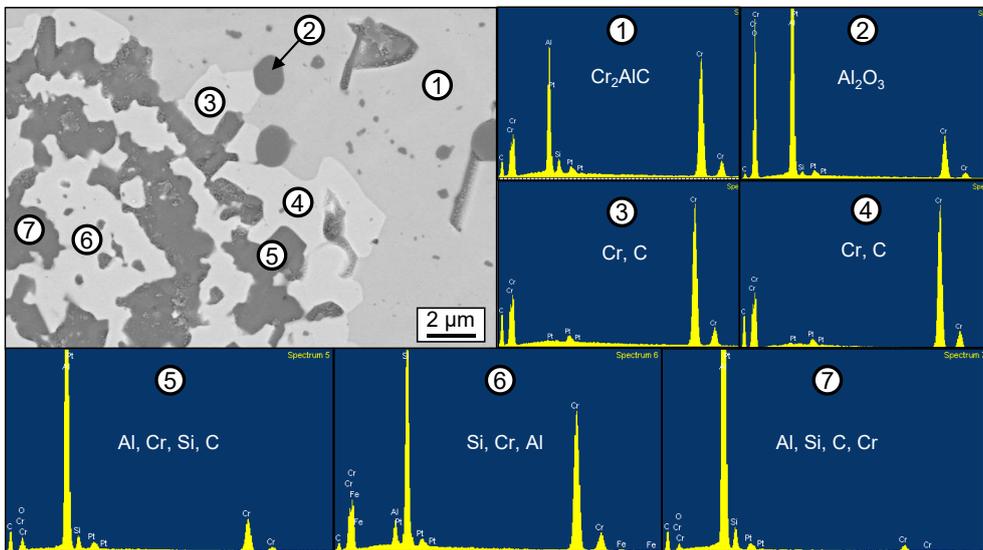


Abbildung 6.47: EDX-Messpunkte und die dazugehörigen Spektren in SiC-10 nach dem Zyklerversuch

Optisch ist zwischen den Punkten 3,4 und 6 kein Unterschied zu erkennen. Es wird erst durch die EDX-Messung sichtbar, dass es sich um verschiedene Zusammensetzungen/Phasen handelt. Punkt 7 sieht im REM-Bild Punkt 5 sehr ähnlich, es sind aber geringfügig andere Elemente vorhanden. Im Gegensatz zu Punkt 5 wird an Punkt 7 deutlicher Silizium detektiert und weniger deutlich Chrom. Diese Abweichungen können auf die Größe des durch die Röntgenstrahlung angeregten Bereiches zurückzuführen sein. Da nicht nur die Oberfläche, sondern besonders der Bereich darunter angeregt und demnach gemessen wird, besteht die Möglichkeit, dass dort andere Phasen vorliegen als im REM-Bild sichtbar. Besonders bei so ineinander verwinkelten Phasen wie hier, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, dass

nur diese eine Phase gemessen wurde. Hier sind lediglich Tendenzen sichtbar, welche Elemente vorhanden sind. Um die Unterschiede zwischen Messpunkt 3 bzw. 4 und 6 zu verdeutlichen, wird ein EDX-Mapping durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.48 dargestellt. In Teilbild a), dem REM-Bild, sind die hellen Bereiche nicht zu unterscheiden. Durch Einfärbung des Bildes mit den detektierten Intensitäten für die einzelnen Elemente (Blau = Chrom, Grün = Aluminium, Rot = Silizium und Weiß = Sauerstoff), Teilbild b), wird der Unterschied deutlich. Die helle Phase im Inneren der Faserreste und der noch sichtbare Ring bestehen hauptsächlich aus Chrom und Silizium, die helle Phase außen enthält viel Chrom, aber kaum Silizium oder Aluminium.

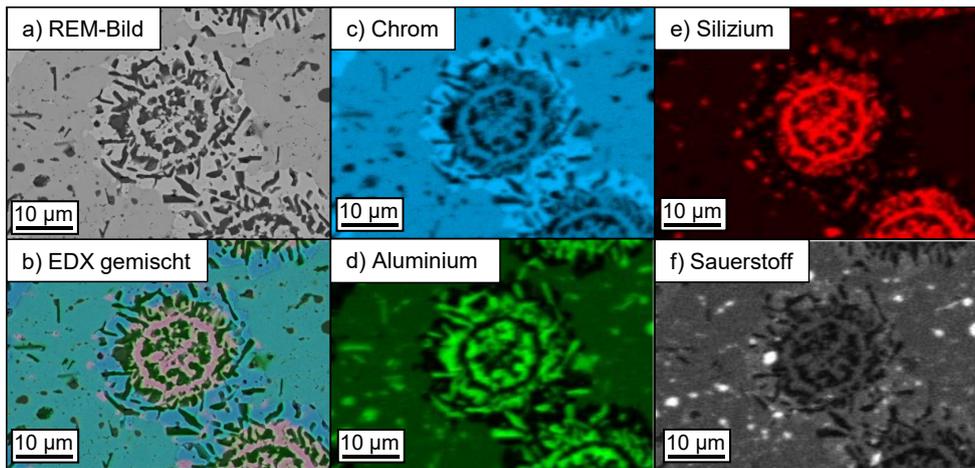


Abbildung 6.48: EDX-Mapping einer ehemaligen SiC-Faser in SiC-10

Probe Al_2O_3 -10 nach 500 Zyklen ist in Abbildung 6.49 abgebildet. In der Übersichtsfotografie, Teilbild a), ist sichtbar, dass die Oberfläche ohne Magnetitbeschichtung glatt ist. Die Magnetitbeschichtung ist vollständig erhalten. In der Oberflächenansicht, Teilbild b), scheint die Al_2O_3 -Schicht unebener zu sein als bei SiC-10. Dennoch ist die Schicht dicht und weist keine Defekte wie Risse oder Poren auf. Im Querschliff, Abbildung 6.49c), wird diese Vermutung bestätigt; die Aluminiumoxidschicht haftet gut an dem CMC-Material. Eine gleichmäßig dicke Schicht Cr_7C_3 wurde unterhalb der Oxidschicht gebildet. Diese wird nur unterbrochen, wenn sich Al_2O_3 - Fasern sehr nah an der Oberfläche befinden. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den oben beschriebenen TG-Experimenten und den Langzeitoxidationsversuchen, bei denen sich die Oxidschicht (teilweise) abgelöst hat. Ein Unterschied in den Experimenten ist die Abkühlung der zyklerten Probe nach jeweils 5 Minuten bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$, wodurch entstehende thermische Spannungen Zeit haben zu relaxieren. Dadurch wird dem Problem des Rumpelns, welches bei den Langzeitoxidationsversuchen stark und bei den TG-Experimenten leicht festgestellt wurde, entgegengewirkt. Zudem ist die Gesamtdauer der thermi-

Ergebnisse

schen Belastung mit 2500 min (41,6 h) geringer als bei den 1200 °C-TG-Experimenten (Haltezeit 68 h plus Heiz- und Abkühlzeiten). Welcher von diesen beiden Gründen der ausschlaggebende ist, könnte in Zukunft durch einen Zyklertest mit längerer Gesamtdauer überprüft werden. Dies wurde in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

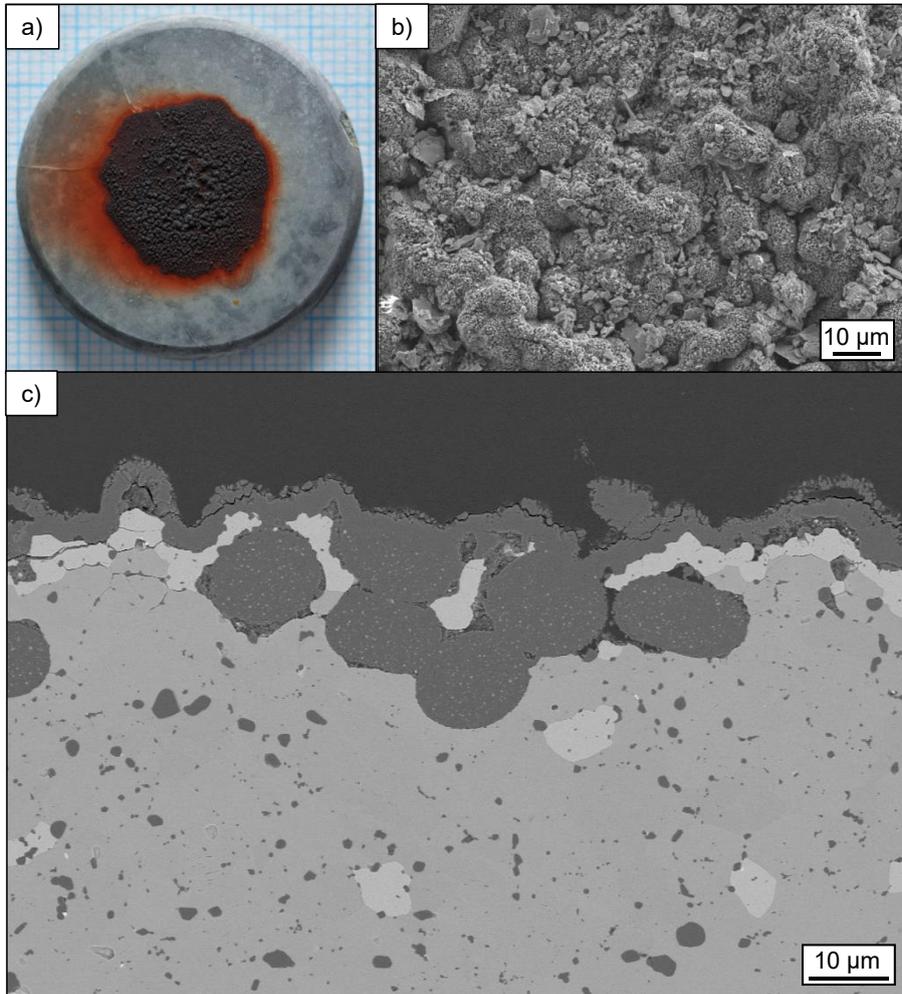


Abbildung 6.49: Al₂O₃-10 nach 500 Zyklen, a) Gesamtansicht, b) REM-Bild der Oberfläche und c) Querschliff

Zwischen den Fasern und der Matrix sind weiterhin keine Reaktionen sichtbar, die Fasern sind der Matrix gegenüber klar abgegrenzt. Bei Fasern, die sich nah an der Oberfläche befinden, ist es schwierig, den Unterschied zwischen Fasern und neu gebildeter Oxidschicht zu erkennen. Das Aussehen der Fasern hat sich gegenüber der lediglich gesinterten Probe, Abbildung 6.33, verändert. Die Fasern sind nicht mehr homogen, sondern haben kleine, helle, gut verteilte Bereiche. Zur Aufklärung, ob es sich bei diesen Bereichen um beginnende Kristallisation oder eine weitere Phase handelt, werden EDX-Untersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 6.50 ist das REM-Bild mit den entsprechenden Messpunkten, bzw.-bereichen abgebildet. Die Messpunkte 1 und 2 befinden sich in der neu gebildeten Aluminiumoxid-schicht. Es werden hauptsächlich Aluminium und Sauerstoff detektiert, daneben sind sehr kleine Peaks von Chrom vorhanden. Die Messungen 5 und 6 wurden jeweils über den markierten Bereich durchgeführt. An diesen Stellen liegt wieder viel Aluminium und Sauerstoff vor. Die Chrom-Peaks scheinen etwas größer zu sein. Hier wurde ein direkter Vergleich der Spektren durchgeführt, Abbildung 6.50b), aus dem deutlich wird, dass im Inneren der Fasern mehr Chrom vorhanden ist als in der Oxidschicht an der Oberfläche der Probe. Es lässt vermuten, dass Chrom in die Fasern diffundiert und als helle Phase sichtbar ist. Aufgrund der geringen Größe dieser hellen Stellen kann keine eindeutige Identifizierung durchgeführt werden, sondern lediglich festgestellt werden, dass dort mehr Chrom vorhanden ist. Trotz dieser Veränderungen der Fasern ist auch bei hohen Vergrößerungen nicht erkennbar, dass der Rand der Fasern mit der Matrix reagiert hat und sich dort eine weitere Phase, wie zum Beispiel bei den SiC-Fasern, gebildet hat. Zum Vergleich mit den Fasern, der Oxidschicht und vorherigen Proben wurde mit Messpunkt 3 im Matrixmaterial Cr_2AlC und Messpunkt 4 Cr_7C_3 analysiert. Diese Spektren sind mit denen aus vorherigen EDX-Analysen vergleichbar, zum Beispiel in Abbildung 6.31.

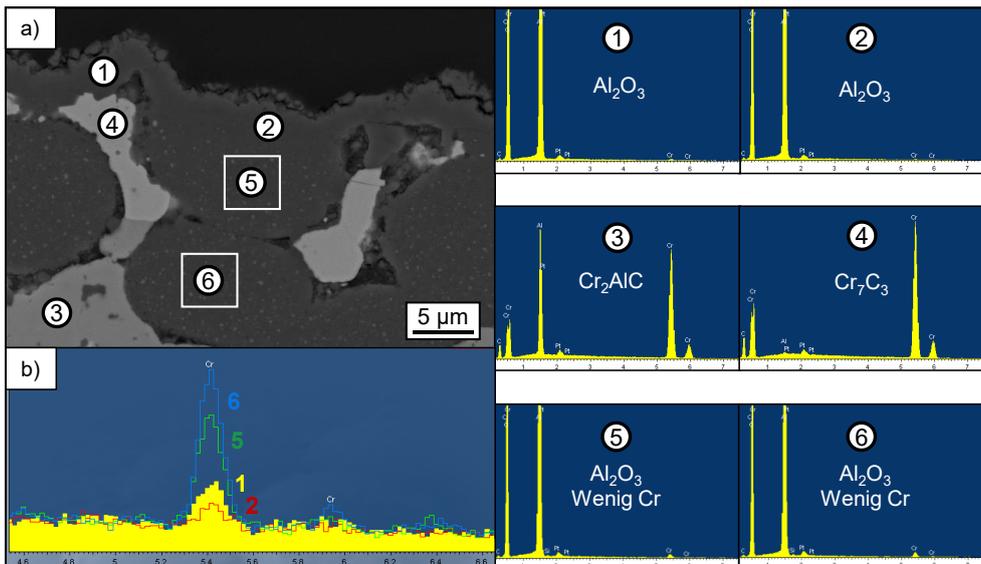


Abbildung 6.50: EDX-Analysen von Al_2O_3-10 nach 500 Zyklen im Brennerstand a) Übersicht der gemessenen Punkte und Flächen, b) Vergleich des Chrompeaks an den Messstellen 1, 2, 5 und 6

6.2.3 Mechanische Eigenschaften der CMCs

6.2.3.1 Bruchverhalten

Die Bruchflächen von SiC-10 und Al₂O₃-10 zeigen ein unterschiedliches Bruchverhalten (Abbildung 6.51). Die SiC-Fasern wurden gleichmäßig mit dem Matrixmaterial gebrochen, es gibt keinerlei Ablösen der Fasern von der Matrix. Zudem gibt es einige Risse, die gleichermaßen durch Fasern und Matrix gehen. Es hat demnach keine Rissablenkung stattgefunden. Diese Fasern haften stark an der Matrix, wahrscheinlich aufgrund der Reaktion zwischen Fasern und Matrix. Im Gegensatz dazu zeigen die Al₂O₃-Fasern und die Cr₂AlC-Matrix ein schwaches Grenzflächenverhalten. Einige Fasern lösen sich von der MAX-Phasenmatrix und so ist ihre glatte Oberfläche sichtbar. Zusätzlich sind in Abbildung 6.51b) Ansätze des Faser-Pull-Outs zu beobachten. Dieser Faser-Pull-Out könnte dazu beitragen, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Trotzdem brechen die Fasern. Ihre Bruchflächen sind so feinkörnig wie vor dem Sintervorgang mit Cr₂AlC. Insgesamt sind die MAX-Phasenkörner in der Bruchfläche von Al₂O₃-10 gröber als von SiC-10 und die typische MAX-Phasenschichtstruktur ist sichtbar. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass zwischen Al₂O₃-Fasern und Cr₂AlC-Matrixmaterial keine Reaktion stattfindet.

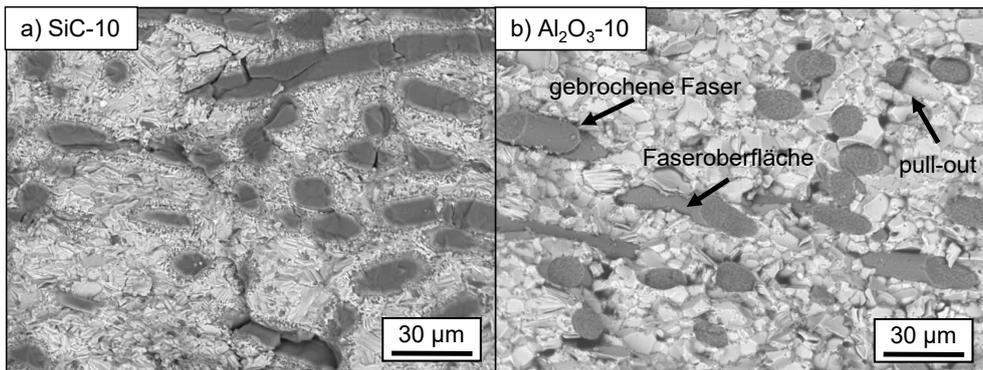


Abbildung 6.51: Bruchoberflächen von a) SiC-10 und b) Al₂O₃-10

6.2.3.2 Druckfestigkeit

Zur Bestimmung des Verhaltens unter mechanischer Belastung von faserverstärktem Cr₂AlC, wurden jeweils 5 Druckversuche mit Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 bei Raumtemperatur (20 °C) und 900°C durchgeführt. In Abbildung 6.52 sind die Bruchflächen der drei Materialien Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 nach den Versuchen abgebildet. Bei Raumtemperatur zeigen einige Cr₂AlC-Körner eine lamellare Struktur, welche durch ein Abgleiten der einzelnen Kristallebenen entsteht. Ebenso treten Bruchflächen in den einzelnen Körnern auf (transgranular), diese weisen eine sehr glatte Oberfläche auf. Einzelne Al₂O₃-Einschlüsse (dunkelgrau) sind ebenfalls erkennbar. Beim Bruch unter hohen Temperaturen sind keine lamellaren Strukturen

mehr erkennbar, siehe Abbildung 6.52b). Zudem sind Risse im Gefüge ausschließlich intergranular. Im linken, oberen Bereich des Bildes ist die Oberfläche sehr rau. An dieser Stelle befinden sich viele, kleine Al_2O_3 -Partikel, an deren Oberfläche entlang sich der Riss unter Druckbelastung ausbreitet, der Riss geht nicht durch diese Partikel. Der Bruchmechanismus von Cr_2AlC verändert sich demnach bei hohen Temperaturen von spröde zu duktil.

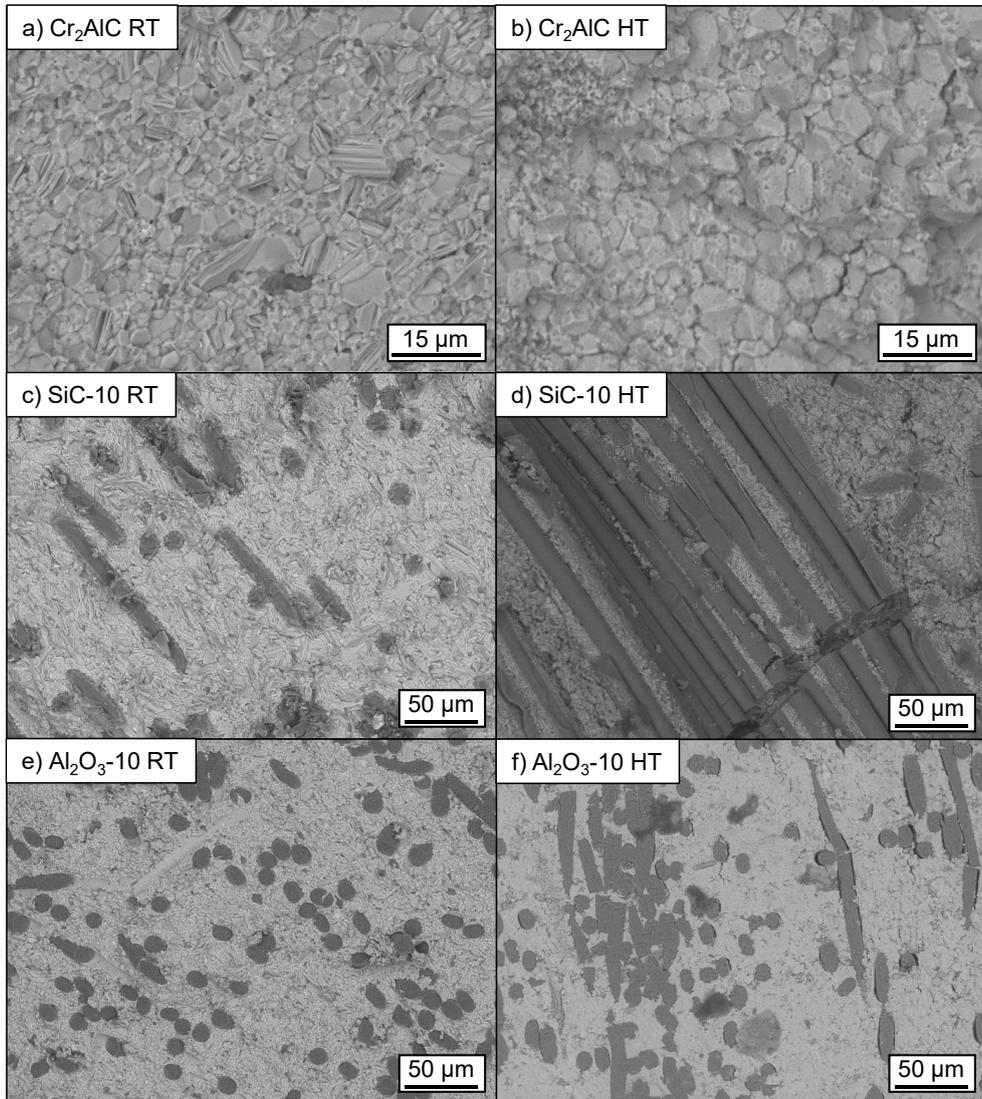


Abbildung 6.52: Gefügeveränderungen nach Durchführung der Druckversuche bei Raumtemperatur (RT) und 900 °C (HT)

In der Probe SiC -10 sind ebenfalls Veränderungen im Bruchverhalten nach Erhöhung der Temperaturen ersichtlich. Bei Raumtemperatur, Abbildung 6.52c), weisen die meisten Kör-

ner eine lamellare Struktur auf, was auf ein Abgleiten der einzelnen Kristallebenen untereinander spricht. Die SiC-Fasern brechen sowohl vertikal als auch horizontal, es findet keinerlei Ablösung von der Matrix statt. Durch die Reaktion der Fasern mit der Matrix beim Sintern sind diese fest in der Matrix verankert, sodass eine Ablösung an der Grenzfläche von Matrix und Fasern nicht möglich ist. Der durch den Druck induzierte Riss beschädigt gleichermaßen die Fasern und die Matrix. Bei 900 °C ist das Bruchverhalten an Stellen im Material an denen die Fasern einzeln vorliegen dem Verhalten bei Raumtemperatur ähnlich, siehe obere rechte Ecke in Abbildung 6.52d). Hier brechen die Fasern gleichermaßen vertikal und horizontal. An Stellen, an welchen viele Fasern vorliegen, sind diese gut erkennbar. Es besteht die Möglichkeit, dass an diesen Stellen aufgrund der Agglomeration kein Cr₂AlC zwischen den Fasern vorliegt, sondern Poren als Schwachstelle im Materialverbund auftreten. Dafür spricht ebenfalls, dass die Oberfläche der Fasern glatt ist und nicht mit der Matrix reagiert hat. In der unteren Hälfte des Bildes sind die freiliegenden Fasern zusätzlich gebrochen. Demnach stellen die agglomerierten Fasern eine Schwachstelle im SiC-CMC dar. Bei Raumtemperatur ähneln sich die Bruchflächen des Matrixmaterial von SiC-10 und Al₂O₃-10, die einzelnen Körner weisen eine lamellare Struktur auf. Im Gegensatz zu SiC-Fasern ist bei Al₂O₃-Fasern eine deutliche Ablösung der Fasern von der Matrix sichtbar (Debonding), siehe Abbildung 6.52e), wie schon in Abbildung 6.51 beobachtet. Bei 900 °C sind zwischen einigen Fasern und der Matrix deutliche Risse sichtbar, unabhängig von der Orientierung der Fasern. Lücken, an deren Fasern heraus gelöst wurden sind im Gegensatz zur Probe Al₂O₃-10 bei RT nicht zu erkennen.

Bei der Durchführung des Druckversuches werden die aufgebrauchte Kraft und die Längenänderung der Probe aufgezeichnet. Daraus werden die Längenänderung Δl (in %) und der Druck σ berechnet. Die Anhängigkeit der Längenänderung vom Druck ist in Abbildung 6.53 gezeigt. Bei der Probe SiC-10 wurden mehrere Be- und Entlastungszyklen durchgeführt, wobei der maximale Druck schrittweise erhöht wurde, bis die Probe schließlich versagt. Dieser Druck ergibt sich aus der wirkenden Kraft F und Fläche der Probe A nach folgender Formel:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6-12)$$

Aus der Steigung der Geraden wird der E-Modul E nach folgender Formel bestimmt:

$$E = \frac{\sigma}{\Delta l} \quad (6-13)$$

Aus der Druckkraft im Moment des Versagens der Probe wird die Druckfestigkeit σ_d bestimmt. Der E-Modul und die Druckfestigkeit bei Raumtemperatur sind in Abbildung 6.54 dargestellt. Aufgrund des duktilen Verhaltens konnten diese Werte nicht für die Versuche bei 900 °C bestimmt werden. Für monolithisches Cr₂AlC gibt es in der Literatur ebenfalls Druckversuche von Tian et. al. [48]. Dort versagen die Cr₂AlC-Proben in einem spröden Modus abrupt, nachdem die maximale Druckspannung erreicht ist, wenn sie unter 700 °C getestet werden. Bei Tests

bei Temperaturen über 800 °C wird jedoch ein offensichtlich plastischer Verformungsbereich in den Spannungs-Dehnungs-Kurven beobachtet, und dieser Bereich wird bei 900 °C verbreitert. Diese Ergebnisse stimmen mit den hier gemessenen Kurven gut überein, vgl. Abbildung 6.53 a) mit b). Durch Fasern im Komposit verändert sich die Druckfestigkeit, bei Raumtemperatur wird die Druckfestigkeit durch die Fasern im Gegensatz zu Cr_2AlC erhöht. Die Ergebnisse von Al_2O_3 -10 weisen eine höhere Standardabweichung als Cr_2AlC auf. Wahrscheinlich ist diese Streuung der Ergebnisse, auf die nicht optimale Dispersion der Fasern in der Matrix zurückzuführen. Mit SiC-Fasern im Material steigt die Druckfestigkeit deutlich an, von 523 MPa auf 856 MPa, Abbildung 6.54b). Hier können die zahlreichen Zweitphasen, welche durch die Reaktion der Fasern mit der Cr_2AlC -Matrix entstanden sind, zu dieser allgemeinen Steigerung der Druckfestigkeit beitragen. Erstens werden die Fasern durch die entstandenen Phasen fest mit der Matrix verbunden. Die entstandene Struktur, vgl. Abbildung 6.31, bildet einen unregelmäßigen Übergang zwischen Faser und Matrix und erhöht damit die Festigkeit. Zweitens weisen Phasen wie zum Beispiel Chromcarbid (Cr_3C_2) an sich eine hohe Druckfestigkeit von 4138 MPa auf und festigen somit das Material [123].

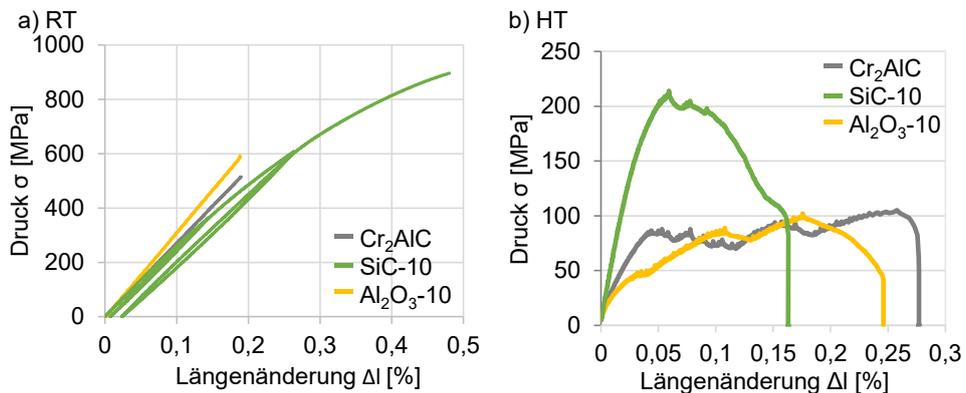


Abbildung 6.53: Abhängigkeit der Längenänderung Δl vom Druck σ bei a) Raumtemperatur (RT) und b) 900 °C (HT)

Der berechnete E-Modul von Cr_2AlC liegt mit 296 GPa im erwarteten Bereich. In der Literatur finden sich Werte von 228 GPa [16], über 245 GPa [124] bis hin zu 288 GPa [125]. Die E-Moduli der CMCs unterscheiden sich von diesen Werten nicht signifikant. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung lässt sich keine Aussage zur Auswirkung der Fasern auf den E-Modul machen.

Ergebnisse

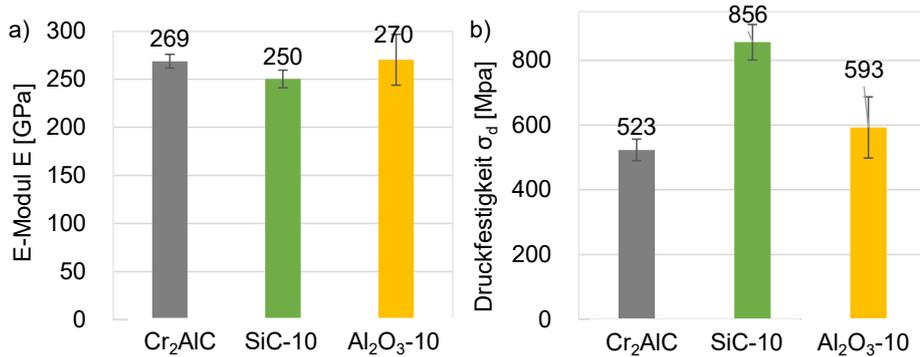


Abbildung 6.54: Veränderung des a) Elastizität-Modul und b) Druckfestigkeit durch die Zugabe von 10 gew.-% SiC- oder Al₂O₃-Fasern zu Cr₂AlC

Bei 900 °C lässt sich am Druck-Längenänderung-Diagramm, Abbildung 6.53b), erkennen, dass sämtliche Proben duktilen Verhalten aufweisen. Laut diesen Versuchen ist das Material für einen Einsatz unter Druckkräften nicht für Temperaturen von 900 °C geeignet. Um die Temperatur zu bestimmen, bei der die drei Materialien Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 hohem Druck ausgesetzt werden können, wird ein weiterer Versuch durchgeführt. Hierbei werden die Proben einem konstanten Druck (100 MPa) ausgesetzt und die Temperatur langsam erhöht. Die resultierenden Kurven aus Längenänderung über Temperatur sind in Abbildung 6.55a) zu sehen. Die Probe Cr₂AlC verformt sich bei der geringsten Temperatur, ab ca. 800 °C. Bei geringfügig höherer Temperatur verformt sich Al₂O₃-10 stark. Bei ca. 900 °C verformt sich schließlich SiC-10. Zur genauen Bestimmung dieser Temperatur wird eine Gerade in den unteren Teil der Kurve gelegt, welcher die starke Verformung der Probe darstellt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der x-Achse ergibt eine Temperatur, welche näherungsweise für den Start der plötzlichen, großen Verformung steht. Diese Temperaturen sind in Abbildung 6.55b) dargestellt.

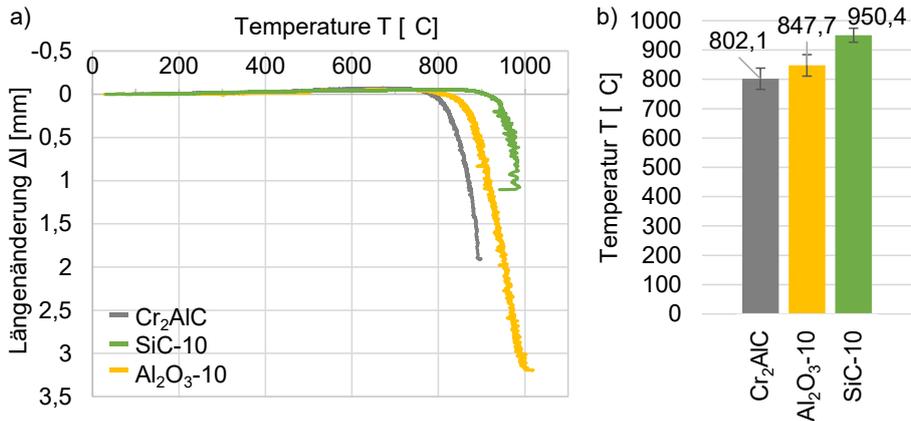


Abbildung 6.55: a) Deformationskurven unter 100 MPa Druck von Cr₂AlC, SiC-10 und Al₂O₃-10 und b) die errechnete Temperatur großer Verformung

Der oben beobachtete Effekt einer mechanischen Verstärkung des Materials durch SiC-Fasern wird hier bestätigt, wobei wahrscheinlich weniger die Fasern an sich, sondern die durch die Reaktion entstehende Phasen die Verstärkung verursachen. Eine Differenzierung der beiden Effekte (Verstärkung durch die Fasern oder Verstärkung durch die Zweitphasen) ist hier nicht eindeutig möglich. In der Literatur ist ein Beispiel zu finden, in dem die Verschleißfestigkeit von Cr₂AlC durch SiC im Material um ca. 70 – 80 °C gesteigert werden kann [93]. Generell ist die Verstärkung von MAX-Phasen mit SiC-Fasern möglich, wie Dash et. al. bei der Verwendung von SiC-Fasern in Ti₃SiC₂ ebenfalls gezeigt haben, wobei keine Reaktion zwischen Matrix und Fasern aufgetreten ist [85, 86]. Nichtsdestoweniger können in dieser Arbeit auch Al₂O₃-Fasern die MAX-Phase Cr₂AlC, gemeinsam als CMC verarbeitet, mechanisch geringfügig widerstandsfähiger machen, wie an der gesteigerten Druckfestigkeit in Abbildung 6.54 zu sehen ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung eines Kompositwerkstoffes, bestehend aus der MAX-Phase Cr_2AlC und keramischen Kurzfasern, Carbonfasern, SiC-Fasern und Al_2O_3 -Fasern. Dafür ist es wichtig, einen Syntheseweg für Cr_2AlC zu finden, über den ausreichend MAX-Phasenmaterial mit einer hohen Reinheit hergestellt werden kann. Erst danach erfolgt die Herstellung der CMCs und im letzten Schritt deren Charakterisierung. Demnach wurde diese Arbeit in zwei Bereiche, die Synthese von Cr_2AlC und die Herstellung/Charakterisierung der CMCs, eingeteilt.

Für die Synthese werden drei verschiedene Wege ausprobiert. Im ersten Fall werden die Ausgangsmaterialien Chrom, Aluminium und Kohlenstoff verwendet. Die Synthesetemperatur (800 °C bis 1400 °C) und der Überschuss an Aluminium im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung (0 gew.-% bis 20 gew.-%) werden variiert. Hierbei treten bei einer Synthesetemperatur von 1300 °C und einem Aluminiumüberschuss von 5, bzw. 10 gew.-% die wenigsten Zweitphasen auf. Neben der Hauptphase Cr_2AlC wird im XRD lediglich Al_4Cr_3 detektiert. Im zweiten Fall wird als Quelle für den Kohlenstoff in der MAX-Phase Chromcarbid (Cr_3C_2) verwendet und mit Aluminium und zusätzlichem Chrom gemischt. Dabei werden 0 gew.-%, 5 gew.-% und 10 gew.-% Aluminiumüberschuss und Synthesetemperaturen von 1300 °C und 1400 °C erprobt. Die Beugungsbilder von Synthesen bei 1300 °C mit 10 gew.-% Aluminiumüberschuss und bei 1400 °C mit 5 gew.-% und 10 gew.-% Aluminiumüberschuss enthalten nur Reflexe von Cr_2AlC . Die REM-Aufnahmen zeigen jedoch bei sämtlichen Proben Zweitphasen. Diese haben demnach Konzentrationen unterhalb des Detektionslimits des XRDs (ca. 1-2 gew.-%). Ein Unterschied zwischen diesen Proben liegt in der Dichte, bei niedrigerer Synthesetemperatur ist die Dichte ebenfalls niedriger. Für den anschließenden Schritt der mechanischen Zerkleinerung ist eine niedrigere Dichte vorteilhaft. Im dritten Fall wird aus Aluminium und Chrom zuerst Aluminiumchrom (AlCr_2) synthetisiert, bevor dieses mit Kohlenstoff durch Mischen und eine Temperaturbehandlung zu Cr_2AlC verarbeitet wird. Die Reinheit des Endproduktes ist nicht besser als bei den vorherigen beiden Verfahren, sodass diese Methode aufgrund des zusätzlichen Prozessschrittes nicht mehr in Betracht gezogen wird. Bei der langzeitigen Lagerung der über verschiedene Wege hergestellten Materialien zerfällt das Material nach Herstellungsweg eins. Ein Grund dafür kann die Zweitphase Al_4Cr_3 sein, welche mit dem in der Luft vorhandenen Wasser zu Methan und Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) reagiert und durch diese Reaktion sämtliches Material zu Pulver zerfällt. Demnach ist die Synthese über Chromcarbid, Aluminium und Chrom die sicherste Methode, um Cr_2AlC mit einer hohen Reinheit herzustellen. Mit den hier vorgestellten Synthesebedingungen können bis zu 400 g Cr_2AlC in einem Synthesedurchgang hergestellt werden.

Nach der Synthese erfolgt die Zerkleinerung der MAX-Phase zu Pulver mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung im Bereich einiger Mikrometer. Hierfür wird das Material erst grob zerkleinert und anschließend mit einer Planetenmühle gemahlen. Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm, ein Kugel-zu-Pulver-Verhältnis von 4:1 und Ethanol als Medium werden bei dem Mahlvorgang für 60 min und einer Geschwindigkeit von 300 rpm eingesetzt. Daraus resultiert Cr_2AlC -Pulver mit einer Partikelgröße (d_{50}) von ca. 7 μm .

Im Anschluss werden geeignete Sinterparameter zur Herstellung möglichst dichter, aber gleichzeitig möglichst reiner Cr_2AlC -Pellets gesucht. Hierfür wird das Pulver frei und mittels FAST/SPS gesintert. Eine relative Dichte von 96,6 % wird beim Sintern bei 1200 °C für 10 min bei 50 MPa und einer Heizrate von 100 K/min mittels FAST/SPS in Argonatmosphäre erreicht. Neben 94 gew.-% Cr_2AlC liegen die Phasen Al_2O_3 (2 gew.-%), Cr_7C_3 (1 gew.-%) und AlCr_2 (3 gew.-%) vor. Sowohl die Reinheit als auch die Dichte können durch Erhöhung der Sintertemperatur auf 1250 °C gesteigert werden, jedoch lässt sich diese Probe nicht ohne Beschädigung der benötigten Stempel aus dem Werkzeug lösen. Daher ist diese Temperaturerhöhung nicht für die Anwendung geeignet. Damit ist der erste Teil der Arbeit abgeschlossen.

Für den zweiten Teil der Arbeit, die Herstellung und Charakterisierung der MAX-Phasen-CMCs, wird zuerst die Schlichte auf den Fasern entfernt. Die Fasern werden bei Bedarf auf eine Länge von ca. 1 mm geschnitten und erste Versuche zur Reaktion der Fasern mit der Cr_2AlC -Matrix werden durchgeführt. Bei diesen reagierten die Carbonfasern umfassend mit der Matrix. Nach dem Sintern waren nur sehr kleine Bereiche im Inneren der Fasern von der Reaktion unberührt. Demnach sind Carbonfasern nicht für die Verstärkung von Cr_2AlC geeignet. Beim Sintern von SiC-Fasern mit Cr_2AlC treten ebenfalls Reaktionen auf. Diese beschränken sich jedoch auf den äußeren Rand der Fasern, sodass im Inneren ein intakter Kern aus SiC bestehen bleibt. In einem CMC mit Al_2O_3 -Fasern treten keinerlei Reaktionen zwischen Fasern und Matrix auf. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionen der Fasern wird die Charakterisierung der CMCs nur mit SiC- und Al_2O_3 -Fasern durchgeführt. Die Dispersion der Fasern hängt von dem Fasermaterial und dem Fasergehalt im CMC ab. Generell ist die Dispersion der SiC-Fasern besser als die der Al_2O_3 -Fasern, welche zur Agglomeration neigen. Bei beiden Fasermaterialien wird die Gleichmäßigkeit der Dispersion schlechter, umso mehr Fasern im CMC enthalten sind. Bei Konzentrationen von 5, bzw. 10 gew.-% Fasern ist die Dispersion annehmbar, aber nicht optimal, bei höheren Konzentrationen (15 und 20 gew.-%) überwiegen Agglomerationen. In diesen agglomerierten Fasern kommen überdurchschnittlich viele Poren und Risse vor, sodass die relative Dichte der CMCs sinkt.

Drei verschiedene Methoden zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit der CMCs wurden durchgeführt, die Langzeitoxidation im Ofen, die Oxidation während einer Thermogravimetrie-Messung und unter realistischen Bedingungen im Thermo-Zyklierstand. Bei den

Langzeitversuchen im Ofen zeigt sich der Einfluss der Keramikfasern auf die Bildung der Aluminiumoxidschicht, welche sich auf monolithischem Material bei der Oxidation bildet. Mit SiC-Fasern ist diese Schicht bei der Oxidation unter gleichen Parametern zwar gleichmäßig, jedoch wesentlich dünner. Ein Grund dafür kann die fortgesetzte Reaktion zwischen den SiC-Fasern und dem Matrixmaterial sein, da bei dieser Reaktion Aluminium aus der Matrix mit den Fasern reagiert. Dieses Aluminium steht anschließend nicht mehr zur Oxidation der Probe zur Verfügung. Mit Al_2O_3 -Fasern ist die Bildung der Oxidschicht ebenfalls anders als bei monolithischem Material. Hier ist die Oxidschicht nicht gleichmäßig ausgebildet. Eine dünne Schicht bedeckt die gesamte Oberfläche und darauf befinden sich einige größere Aluminiumoxid-Cluster. Die gleichzeitig mit der Oxidschicht direkt darunter gebildete Cr_7C_3 -Schicht ist in diesem CMC ebenfalls nicht gleichmäßig. Es besteht die Möglichkeit, dass die Al_2O_3 -Fasern hemmend auf die Oxidbildung an der Oberfläche der Probe wirken, da an Stellen, an denen Fasern im Material vorliegen weniger Aluminium zur Verfügung steht, um zur Oberfläche zu diffundieren und dort zu oxidieren. Dadurch ist das in der Matrix schwach gebundene Aluminium ungleich verteilt, wodurch die Bildung der Oxidschicht ungleichmäßig ist. Neben dieser unterschiedlichen Bildung der Aluminiumoxidschicht haben die Langzeitoxidationsversuche gezeigt, dass eine Temperatur von 1200 °C über 4 Wochen für CMCs mit Al_2O_3 -Fasern im Anwendungsfall nicht geeignet ist. Bei dieser hohen Temperatur findet eine so starke Oxidation statt, dass das Material fast vollständig oxidiert. Bei der Thermogravimetrie zeigt sich, dass eine Massenzunahme bei 800 °C lediglich bei der Probe SiC-20 signifikant zu beobachten ist. Erst bei höheren Temperaturen wird eine Massenzunahme deutlicher sichtbar. Unabhängig von der Temperatur ist die Massenzunahme bei der Probe SiC-10 am geringsten und bei der Probe SiC-20 am höchsten. Der Unterschied zwischen Proben mit und ohne Al_2O_3 -Fasern wird erst ab Temperaturen von mind. 1100 °C sichtbar. Ab dieser Temperatur ist die Massenzunahme mit Fasern geringer als in dem monolithischen Material. Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur wurde die Oxidationsrate parabolisch und kubisch aus den TG-Messkurven berechnet. Eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse mit den errechneten Werten ergibt sich bei parabolischer Berechnung, weshalb das Oxidationsverhalten von Cr_2AlC und den CMCs als parabolisch einzustufen ist. Allgemein sind die Oxidationsraten in dieser Arbeit um einiges höher als in der Literatur. Ein Grund dafür können die im Material vorhandenen Zweitphasen sein, welche die Oxidation beeinflussen.

Die Oxidationsversuche unter realistischen Bedingungen wurden mit den Proben SiC-10 und Al_2O_3 -10 durchgeführt. Dabei wurde die Oberfläche der Probe in Zyklen auf 1200 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Nach 500 Zyklen wurden die Proben untersucht. Bei der Probe SiC-10 hat sich eine dichte, gut anhaftende, schützende Al_2O_3 -Schicht mit einer Cr_7C_3 -Schicht darunter gebildet. Die im Material vorhandenen Fasern haben vollständig mit der Matrix reagiert, sodass es nur noch Reaktionszonen mit Cr_2AlC dazwischen gibt, jedoch kein SiC

mehr. Mit Al_2O_3 -Fasern wird ebenfalls eine schützende und durchgängige Al_2O_3 -Schicht auf der Probenoberfläche gebildet. Wie schon bei den Langzeitversuchen im Ofen gesehen, ist die Ausbildung der Chromcarbidschicht nicht gleichmäßig. Zu diesem Phänomen weisen die Al_2O_3 -Fasern keine einheitliche Färbung auf den REM-Bildern auf. Eine EDX-Untersuchung zeigt, dass in den Fasern nach dieser zyklischen Belastung Chrom vorliegt, welches aus der Matrix in die Fasern diffundiert ist. Dennoch sind die äußeren Ränder der Fasern klar von der Matrix unterscheidbar, es scheint keine Reaktion in diesem Bereich stattgefunden zu haben.

Nach den oxidativen Eigenschaften wurde die mechanische Verstärkung von Cr_2AlC durch die Keramikfasern untersucht. Die Proben SiC-10 und Al_2O_3 -10 wurden zerbrochen und ihre Bruchfläche mittels REM untersucht. Die SiC-Fasern wurden gleichmäßig mit dem Matrixmaterial gebrochen, es gibt keinerlei Ablösen der Fasern von der Matrix. Zudem gibt es einige Risse, die gleichermaßen durch Fasern und Matrix gehen. Es hat demnach keine Rissablenkung stattgefunden. Diese Fasern haften stark an der Matrix, wahrscheinlich aufgrund der Reaktion zwischen Fasern und Matrix. Im Gegensatz dazu zeigen die Al_2O_3 -Fasern und die Cr_2AlC -Matrix ein schwaches Grenzflächenverhalten. Einige Fasern lösen sich von der MAX-Phasenmatrix und so ist ihre glatte Oberfläche sichtbar.

Zudem wurden Experimente zur Druckfestigkeit durchgeführt. Diese kann bei Raumtemperatur durch die Fasern deutlich gesteigert werden, wobei SiC-Fasern, bzw. die durch die Reaktion der Fasern entstandene Phasen, das Material besser verstärken als Al_2O_3 -Fasern. Bei hohen Temperaturen (900 °C) ändert sich das Bruchverhalten aller drei Proben von spröde zu duktil. Ein Unterschied zwischen Cr_2AlC und Al_2O_3 -10 ist nicht signifikant, SiC-10 widersteht auch hier den höchsten Druckspannungen. In einem Experiment mit konstanter Spannung wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher sich das Material plötzlich stark verformt. Diese Temperatur kann von monolithischem Material (ca. 800 °C) über Al_2O_3 -10 (ca. 850 °C) bis hin zur Probe SiC-10 (950 °C) gesteigert werden. Wie bei Betrachtung der Bruchflächen ist die Steigerung der Druckfestigkeit, bzw. der Temperaturbeständigkeit unter Druck bei SiC-10 weniger auf die Fasern an sich, sondern auf die durch die Reaktion entstandenen Phasen zurückzuführen.

Über sämtliche Versuche hinweg sind das Oxidationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften bis zu einer Belastungstemperatur von 800 °C sehr gut. Bei Temperaturen von bis zu 1100 °C treten bei SiC-10 vermehrt Reaktion auf, bzw. werden diese fortgeführt. Bei Temperaturen darüber beginnt das Ablösen der Al_2O_3 -Schicht und dadurch ausgelöst das vorfrühe Versagen des Bauteils, sodass diese Temperaturen als Betriebstemperaturen für CMCs aus Cr_2AlC mit SiC- oder Al_2O_3 -Fasern nicht empfohlen werden können.

Zukünftige Forschungsgegenstände können die Reduktion der auftretenden Zweitphasen sein, sowie die Reduktion der Reaktion zwischen SiC-Fasern und der Matrix. Dieses

Zusammenfassung und Ausblick

könnte durch eine Beschichtung der Fasern erreicht werden, falls die Reduktion der Zweitphasen nicht ausreicht. Zudem ist die Dispersion der Fasern in der Matrix nicht optimal. Hier könnte durch den Einsatz von Dispergierhilfsmitteln eine gleichmäßigere Verteilung der Fasern im Werkstoff erreicht werden. Durch Erforschung dieser Punkte besteht die Möglichkeit die Oxidationsbeständigkeit der CMCs zu erhöhen und somit neue Einsatzgebiete zu erschließen.

8 Literaturverzeichnis

1. Kyprianidis, K., *Future Aero Engine Designs - An Evolving Vision*, Kyprianidis. Advances in Gas Turbine Technology, 2011: p. 21.
2. Richards, B.T. and H.N.G. Wadley, *Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(12): p. 3069-3083.
3. Bansal, N.P., *Handbook of Ceramic Composites*. 2006: Springer.
4. Schawaller, D., B. Clauss, and M.R. Buchmeiser, *Ceramic Filament Fibers - A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2012. **297**(6): p. 502-522.
5. Smialek, J.L., et al. *Oxidation of Alumina-Forming MAX Phases in Turbine Environments*. in *Materials for High Temperature Applications: Next Generation Superalloys and Beyond*. 2017. San Diego.
6. Gupta, S., E.N. Hoffman, and M.W. Barsoum, *Synthesis and oxidation of Ti_2InC , Zr_2InC , $(Ti_{0.5},Zr_{0.5})_2InC$ and $(Ti_{0.5},Hf_{0.5})_2InC$ in air*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **426**(1-2): p. 168-175.
7. Smialek, J.L., B.J. Harder, and A. Garg, *Oxidative durability of TBCs on Ti_2AlC MAX phase substrates*. Surface and Coatings Technology, 2016. **285**: p. 77-86.
8. Gonzalez-Julian, J., et al., *Thermal cycling testing of TBCs on Cr_2AlC MAX phase substrates*. Surface and Coatings Technology, 2018. **340**: p. 17-24.
9. Smialek, J.L., et al., *Durability of YSZ coated Ti_2AlC in 1300°C high velocity burner rig tests*. Journal of the American Ceramic Society, 2020. **103**(12): p. 7014-7030.
10. Barsoum, M.W., *The MAX Phases a new class of solids*. 2000.
11. Nowotny, V., *Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn*. Progress in Solid State Chemistry, 1971. **5**: p. 27-70.
12. Sun, Z.M., *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds*. International Materials Reviews, 2013. **56**(3): p. 143-166.
13. Barsoum, M.W., *MAX Phases : Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. 2013, Weinheim, GERMANY: John Wiley & Sons, Incorporated.
14. Gonzalez-Julian, J., *Processing of MAX phases: From synthesis to applications*. Journal of the American Ceramic Society, 2020. **104**(2): p. 659-690.
15. Barsoum, M.W. and T. ElRaghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2* . Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1953-1956.
16. Radovic, M. and M.W. Barsoum, *MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics*. American Ceramic Society Bulletin, 2013. **92**(3): p. 20-27.
17. Barsoum, M.W., et al., *Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa*. Nature Materials, 2003. **2**(2): p. 107-111.
18. Barsoum, M.W., et al., *Dynamic elastic hysteretic solids and dislocations*. Phys Rev Lett, 2005. **94**(8): p. 085501.
19. Radovic, M., et al., *Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension*. Acta Materialia, 2002. **50**(6): p. 1297-1306.
20. Zhen, T., M.W. Barsoum, and S.R. Kalidindi, *Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti_3SiC_2* . Acta Materialia, 2005. **53**(15): p. 4163-4171.
21. Pimenta, S., et al., *A micromechanical model for kink-band formation: Part I - Experimental study and numerical modelling*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(7-8): p. 948-955.
22. Barsoum, M.W. and T. El-Raghy, *Room-temperature ductile carbides*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1999. **30**(2): p. 363-369.
23. Barsoum, M.W., *Physical Properties of the MAX Phases*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2006. p. 1-11.
24. Tian, W.B., et al., *Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC* . Scripta Materialia, 2006. **54**(5): p. 841-846.

25. Dhakal, C., et al., *Approximate lattice thermal conductivity of MAX phases at high temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(12): p. 3203-3212.
26. Riedel, R. and I.W. Chen, *Ceramics Science and Technology*. Ceramics Science and Technology. Vol. 2. 2010: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
27. Amini, S., M.W. Barsoum, and T. El-Raghy, *Synthesis and Mechanical Properties of Fully Dense Ti₂SC*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **0**(0): p. 070926191407003-???
28. Kulkarni, S.R., et al., *High-Temperature Thermal Expansion and Stability of V₂AlC Up To 950°C*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 3013-3016.
29. Kulkarni, S.R., et al., *Thermal expansion and stability of Ti₂SC in air and inert atmospheres*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **469**(1-2): p. 395-400.
30. Go, T., et al., *Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. **39**(4): p. 860-867.
31. Barsoum, M.W. and M. Radovic, *Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases*. Annual Review of Materials Research, Vol 41, 2011. **41**(1): p. 195-227.
32. Tallman, D.J., B. Anasori, and M.W. Barsoum, *A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air*. Materials Research Letters, 2013. **1**(3): p. 115-125.
33. Pei, R., et al., *Crack healing behaviour of Cr₂AlC MAX phase studied by X-ray tomography*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(2): p. 441-450.
34. Yang, H.J., Y.T. Pei, and J.T.M. De Hosson, *Oxide-scale growth on Cr₂AlC ceramic and its consequence for self-healing*. Scripta Materialia, 2013. **69**(2): p. 203-206.
35. Hajas, D.E., et al., *Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410 °C*. Surface & Coatings Technology, 2011. **206**(4): p. 591-598.
36. Sundberg, M., et al., *Alumina forming high temperature silicides and carbides*. Ceramics International, 2004. **30**(7): p. 1899-1904.
37. Lee, D.B., et al., *Oxidation of Cr₂AlC at 1300 °C in air*. Corrosion Science, 2007. **49**(10): p. 3926-3934.
38. Hogberg, H., et al., *Growth and characterization of MAX-phase thin films*. Surface & Coatings Technology, 2005. **193**(1-3): p. 6-10.
39. Lis, J., et al., *Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system*. Solid State Ionics, 1997. **101**: p. 59-64.
40. Li, S.-B., et al., *Synthesis of Ti₃SiC₂ powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **407**(1-2): p. 315-321.
41. H.B. Zhang, Y.W.B., Y.C. Zhou, *Current Status in Layered Ternary Carbide Ti₃SiC₂, a Review*. J. Mater. Sci. Technol., 2009. **25**(01): p. 1-38.
42. Wang, P., et al., *Synthesis of Ti₂AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(5): p. 1001-1004.
43. Barsoum, M.W., M. Ali, and T. El-Raghy, *Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2000. **31**(7): p. 1857-1865.
44. Gonzalez-Julian, J., et al., *Effect of sintering method on the microstructure of pure Cr₂AlC MAX phase ceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(4): p. 415-420.
45. Duan, X.M., et al., *Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr₂AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(5): p. 1393-1400.
46. Zhu, J.F., et al., *Synthesis, microstructure and mechanical properties of Cr₂AlC/Al₂O₃ in situ composites by reactive hot pressing*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(16): p. 4137-4144.
47. Tian, W.-b., et al., *Mechanical Properties of Cr₂AlC Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(5): p. 1663-1666.
48. Tian, W.B., et al., *Compressive deformation behavior of ternary compound Cr₂AlC*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(1): p. 102-107.

49. Gibson, J.S.K.L., et al., *Mechanical characterisation of the protective Al₂O₃ scale in Cr₂AlC MAX phases*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. **39**(16): p. 5149-5155.
50. Xiao, L.O., et al., *Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(8): p. 1497-1502.
51. Tian, W., et al., *Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2007. **61**(22): p. 4442-4445.
52. Ying, G.B., et al., *Synthesis and mechanical properties of nano-layered composite*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **506**(2): p. 734-738.
53. Tian, W.B., et al., *Phase formation sequence of Cr₂AlC ceramics starting from Cr-Al-C powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **443**(1-2): p. 229-234.
54. Li, S.B., et al., *Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr₂AlC ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(1-2): p. 217-224.
55. Barsoum, M.W., T. El-Raghy, and L.U.J.T. Ogbuji, *Oxidation Of Ti₃SiC₂ in Air*. Journal of The Electrochemical Society, 2019. **144**(7): p. 2508-2516.
56. Amini, S., A.R. McGhie, and M.W. Barsoum, *Isothermal Oxidation of Ti₂SC in Air*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(7): p. P101-P106.
57. Zhou, Y.C., H.Y. Dong, and X.H. Wang, *High-Temperature Oxidation Behavior of a Polycrystalline Ti₂SnC Ceramic*. Oxidation of Metals, 2004. **61**(5/6): p. 365-377.
58. Gupta, S., D. Filimonov, and M.W. Barsoum, *Isothermal Oxidation of Ta₂AlC in Air*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(9): p. 2974-2976.
59. Azina, C., et al., *Oxidation behaviour of V₂AlC MAX phase coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2020. **40**(13): p. 4436-4444.
60. Salama, I., T. El-Raghy, and M.W. Barsoum, *Oxidation of Nb₂AlC and (Ti,Nb)₂AlC in Air*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(3).
61. Wang, X.H. and Y.C. Zhou, *Oxidation behavior of Ti₃AlC₂ at 1000–1400 °C in air*. Corrosion Science, 2003. **45**(5): p. 891-907.
62. Badie, S., et al., *Synthesis, sintering, and effect of surface roughness on oxidation of submicron Ti₂AlC ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2021. **104**(4): p. 1669-1688.
63. Lee, D.B. and T.D. Nguyen, *Cyclic oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300 °C in air*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **464**(1-2): p. 434-439.
64. Lee, D.B., T.D. Nguyen, and S.W. Park, *Long-Time Oxidation of Cr₂AlC Between 700 and 1,000 °C in Air*. Oxidation of Metals, 2012. **77**(5-6): p. 275-287.
65. Wang, X.H. and Y.C. Zhou, *High-temperature oxidation behavior of Ti₂AlC in air*. Oxidation of Metals, 2003. **59**(3-4): p. 303-320.
66. Lin, Z.J., et al., *High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr₂AlC*. Acta Materialia, 2007. **55**(18): p. 6182-6191.
67. Araki, W., et al., *Lifetime estimation of Cr₂AlC MAX phase foam based on long-term oxidation and fracture mechanisms*. Materialia, 2020. **12**.
68. Lee, D.B. and S.W. Park, *Oxidation of Cr₂AlC Between 900 and 1200 °C in Air*. Oxidation of Metals, 2007. **68**(5-6): p. 211-222.
69. Tian, W., et al., *Oxidation behavior of Cr₂AlC ceramics at 1,100 and 1,250 °C*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(8): p. 2785-2791.
70. Gonzalez-Julian, J., et al., *Environmental resistance of Cr₂AlC MAX phase under thermal gradient loading using a burner rig*. Journal of the American Ceramic Society, 2018. **101**(5): p. 1841-1846.
71. Smialek, J.L., *Unusual Oxidative Limitations for Al-MAX Phases*. 2017.
72. Gonzalez-Julian, J., et al., *High-temperature oxidation and compressive strength of Cr₂AlC MAX phase foams with controlled porosity*. Journal of the American Ceramic Society, 2018. **101**(2): p. 542-552.
73. Krenkel, W., *Ceramic Matrix Composites*. 2008, Weinheim: WILEY-VCH Verlag
74. Henning, F. and E. Moeller, *Handbuch Leichtbau: Methoden, Werkstoffe, Fertigung*. 2011.

75. Tsai, K.-H. and K.-S. Kim, *The micromechanics of fiber pull-out*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996. **44**(7): p. 1147-1177.
76. Chawla, K., *Composite Materials*. 2012, New York: Springer Science + Business.
77. Rüdinger, A. and W. Pritzkow, *Entwicklung oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe*. Keramische Zeitschrift, 2013. **65**: p. 4.
78. AVK, *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*. 2 ed, ed. A.-I.V.K. e.V. 2013, Wiesbaden: Springer Verlag.
79. Flores, O., et al., *Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(6): p. 621-636.
80. Chandradass, J. and M. Balasubramanian, *Sol-gel processing of alumina fibres*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **173**(3): p. 275-280.
81. Chandradass, J. and M. Balasubramanian, *Effect of magnesium oxide on sol-gel spun alumina and alumina-zirconia fibres*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(13): p. 2611-2617.
82. Wilson, D.M. and L.R. Visser, *High performance oxide fibers for metal and ceramic composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(8): p. 1143-1153.
83. Bunsell, A., *Oxide Fibers*. 2004.
84. Lenz, F. and W. Krenkel, *Fabrication of fiber composites with a MAX phase matrix by reactive melt infiltration*. 3rd International Congress on Ceramics (Icc3): Advanced Engineering Ceramics and Composites, 2011. **18**(20).
85. Dash, A., et al., *Compressive creep of SiC whisker/Ti₃SiC₂ composites at high temperature in air*. Journal of the American Ceramic Society, 2020. **103**(10): p. 5952-5965.
86. Dash, A., et al., *Short SiC fiber/Ti₃SiC₂ MAX phase composites: Fabrication and creep evaluation*. Journal of the American Ceramic Society, 2020. **103**(12): p. 7072-7081.
87. Spencer, C.B., et al., *The Reactivity of Ti₂AlC and Ti₃SiC₂ with SiC Fibers and Powders up to Temperatures of 1550 °C*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(6): p. 1737-1743.
88. Spencer Jr., C.B., *Fiber-Reinforced Ti₃SiC₂ and Ti₂AlC MAX Phase Composites*. 2010, Drexel University.
89. Guo, S., et al., *SiC(SCS-6) fiber-reinforced Ti₃AlC₂ matrix composites: Interfacial characterization and mechanical behavior*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(5): p. 1375-1384.
90. Guo, S., *Improvement of mechanical properties of SiC(SCS-6) fibre-reinforced Ti₃AlC₂ matrix composites with Ti barrier layer*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. **36**(6): p. 1349-1358.
91. Naik Parrikar, P., et al., *Static and Dynamic Thermo-Mechanical Behavior of Ti₂AlC MAX Phase and Fiber Reinforced Ti₂AlC Composites*, in *Dynamic Behavior of Materials, Volume 1*. 2015. p. 9-14.
92. Spencer, C.B., et al., *Phase Evaluation in Al₂O₃Fiber-Reinforced Ti₂AlC During Sintering in the 1300°C-1500°C Temperature Range*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(10): p. 3327-3334.
93. Gonzalez-Julian, J., et al., *Novel Cr₂AlC MAX-phase/SiC fiber composites: Synthesis, processing and tribological response*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(2): p. 467-475.
94. Geguzin, J.E., *Physik des Sinterns*. 1973, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 290.
95. Fick, A., *Über Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie, 1855. **170**(1): p. 59-86.
96. Salmang, H. and H. Scholze, *Keramik*. Vol. 7. 2007, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
97. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.

98. Guillon, O., et al., *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(7): p. 830-849.
99. Suarez, M., et al., *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*, in *Sintering Applications*. 2013.
100. Deboer, G.B.J., et al., *Laser Diffraction Spectrometry - Fraunhofer-Diffraction Versus Mie Scattering*. Particle Characterization, 1987. **4**(1): p. 14-19.
101. Spieß, L., et al., *Moderne Röntgenbeugung*. 2019, Wiesbaden: Springer Spektrum.
102. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch. 2007.
103. Harris, S., E.M. Odom, and B.W. Tew, *Using Archimedes' principle to determine cross-sectional areas*. Experimental Techniques, 1998. **22**(5): p. 17-18.
104. von Ardenne, M., *Das Elektronen-Rastermikroskop*. Zeitschrift für Physik, 1938. **109**(9-10): p. 553-572.
105. Hornbogen, E. and B. Skrotzki, *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. 2009.
106. Michler, G.H., *Electron Microscopy of Polymers*. 2008: Springer, Berlin, Heidelberg.
107. Linnemann, A. and S. Kühl, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*. 2018: UTB GmbH.
108. Hemminger, W. and H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. 1 ed. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. 24. 1989, Berlin: Springer.
109. e.V., D.I.f.N., *DIN 51005 Thermische Analyse (TA) - Begriffe*. 2019, Beuth Verlag: Berlin.
110. Monceau, D. and B. Pieraggi, *Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves*. Oxidation of Metals, 1998. **50**(5-6): p. 477-493.
111. Tammann, G., *Über Anlauffarben von Metallen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1920. **111**(1): p. 78-89.
112. Pieraggi, B., *Calculations of Parabolic Reaction-Rate Constants*. Oxidation of Metals, 1987. **27**(3-4): p. 177-185.
113. Traeger, F., et al., *Thermal cycling setup for testing thermal barrier coatings*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**(6): p. 429-+.
114. Aesar, A., *Certificate of analysis: Chromium powder, -325 mesh, 99% (metals basis)*, A. Aesar, Editor. 2016.
115. Aesar, A., *Certificate of analysis: Chromcarbid, 99,5%*, A. Aesar, Editor. 2016.
116. Aesar, A., *Certificate of analysis: Aluminum powder, -325 mesh, 99.5% (metals basis)*, A. Aesar, Editor. 2016.
117. Shang, L., et al., *Effect of Si additions on the Al₂O₃ grain refinement upon oxidation of Cr₂AlC MAX phase*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(4): p. 1339-1347.
118. Ying, G.B., et al., *Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr₂AlC ceramic*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2011. **528**(6): p. 2635-2640.
119. De Jonghe, L.C., M.N. Rahaman, and C.H. Hsueh, *Transient stresses in bimodal compacts during sintering*. Acta Metallurgica, 1986. **34**(7): p. 1467-1471.
120. Sudre, O. and F.F. Lange, *Effect of Inclusions on Densification: I, Microstructural Development in an Al₂O₃ Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO₂ Inclusions*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(3): p. 519-524.
121. Stauffer, D. and A. Aharony, *Perkolations-theorie: eine Einführung*. . 1995, Weinheim: VCH Verl. Ges.
122. Karimi, S., et al., *Cr₂AlC MAX phase foams by replica method*. Materials Letters, 2019. **240**: p. 271-274.
123. Shackelford, J.F., et al., *Materials Science and Engineering Handbook*. 4 ed. 2015: CRC Press
124. Hettinger, J.D., et al., *Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V)*. Physical Review B, 2005. **72**(11).
125. Tian, W.B., et al., *Effect of composition and processing on phase assembly and mechanical property of Cr₂AlC ceramics*. Materials Science and Engineering a-

Literaturverzeichnis

Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **454**(5): p. 132-138.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: a) Elemente, die in MAX-Phasen vorkommen und b) Struktur von MAX-Phasen, beides [14].....	6
Abbildung 2.2: a) Knickband mit den beschreibenden Parametern; α : Winkel der Ebenen β : Winkel des Knickbandes w : Breite des Knickbandes aus [21], b) Knickbänder in Ti_2AlC aus [14].....	8
Abbildung 2.3: Cr_2AlC a) zu Beginn und b) während der Oxidation, c) Elektronenmikroskopiebild nach der Oxidation	13
Abbildung 2.4: Spannungs-Dehnungsdiagramm eines monolithischen und eines faserverstärkten Keramikwerkstoff nach Henning et. al. [74]	17
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rissablenkung	18
Abbildung 2.6: Einteilung der Keramikfasern nach Werkstoffen und Herstellungsverfahren nach AVK [11]	19
Abb. 3.1: Prinzipskizze einer FAST/SPS Apparatur nach [98]	23
Abbildung 3.2: Beugungsprinzip nach Bragg	24
Abbildung 3.3: a) Prinzipskizze und b) Foto einer Planetenmühle	25
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Anregungsbirne und der entstehenden Strahlung bei der Rasterelektronenmikroskopie, nach [105].....	27
Abbildung 5.1: Geometrie der Standardbrennerprobe für Brennerzyklrierstand	35
Abbildung 5.2: Zusammenfassung der Versuchsdurchführung (sämtliche Prozentangaben in gew.-%).....	37
Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen der Rohmaterialien; a) Chrom (-325 mesh), b) Chromcarbid, c) Aluminium und d) Kohlenstoff.....	38
Abbildung 6.2: Verteilung der Pulver nach a) Kugelmahlen und b) manuelles Mischen und Aussehen der gesinterten Proben nach c) Kugelmahlen und d) manuellem Mischen.....	40
Abbildung 6.3: XRD-Reflexe von Chrom, Aluminium und Kohlenstoff (Zusammensetzung: 2 : 1,05 : 1) bei verschiedenen Temperaturen drucklos gesintert.....	41
Abbildung 6.4: Oberflächenstruktur nach der Synthese der Zusammensetzung 2 : 1,05 : 1 bei verschiedenen Temperaturen.....	43
Abbildung 6.5: Abhängigkeit der auftretenden Phasen von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien Chrom, Aluminium und Kohlenstoff bei einer Synthesetemperatur von 1300 °C	44
Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen der Proben aus Chrom, Aluminium und Kohlenstoff mit verschiedenen Zusammensetzungen	45
Abbildung 6.7: a) zerfallenes Cr_2AlC und b) Beugungsdiagramme vor und nach dem Zerfall	46

Abbildung 6.8: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von dem Al-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1300 °C	47
Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von dem Al-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1400 °C	48
Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Proben aus Cr_3C_2 , Al und Cr; Synthesetemperaturen 1300 °C und 1400 °C, Aluminium-Überschuss 0, 5, und 10 %	49
Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Dichte vom Aluminium-Überschuss bei der Synthese von Cr_2AlC bei 1300 °C und 1400 °C	50
Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen und Beugungsbilder von a) / b) AlCr_2 und c) / d) Cr_2AlC .	51
Abbildung 6.13: Partikelgrößenverteilung nach 15-120 min Mahldauer mit a) 5 mm und b) 1 mm großen Mahlkugeln	52
Abbildung 6.14: Partikelgrößenverteilung von a) \varnothing 5 mm Mahlkugeln, 120 min Mahldauer und b) \varnothing 1 mm Mahlkugeln, 30 min Mahldauer	53
Abbildung 6.15: Pulvermorphologie, a) Übersicht, b) Detailansicht der lamellaren Struktur .	53
Abbildung 6.16: Änderung der relativen Dichte über die Sintertemperatur, berechnet basierend auf der durch eine Rietveld-Verfeinerung bestimmten Phasenverteilung, dargestellt in Tabelle 6.4	54
Abbildung 6.17: Querschliffe der durch freies Sintern hergestellten Cr_2AlC Proben. Sintertemperatur: a) 800 °C, b) 1000 °C, c) 1100 °C, d) 1200 °C, e) 1250 °C und f) 1300 °C	55
Abbildung 6.18: REM-Aufnahmen und EDX-Messungen von frei gesintertem Cr_2AlC bei 1200 °C; a) Übersicht der Struktur, b) Detailaufnahme zur EDX-Messung	57
Abbildung 6.19: Querschliffe von mittels FAST/SPS gesinterten Proben, a) aus Pulver-5 bei 1200 °C, b) aus Pulver-10 bei 1200 °C, c) aus Pulver-10 bei 1150 °C und d) aus Pulver-10 bei 1250 °C	58
Abbildung 6.20: Abhängigkeit der Dichte von Cr_2AlC von der Sintertemperatur der FAST/SPS-Proben	61
Abbildung 6.21: Zusammenfassung Synthese Cr_2AlC (sämtliche Prozentangaben sind gew.-%).....	62
Abbildung 6.22: Schritte zur Herstellung von Cr_2AlC : a) Synthetisiertes Material im Block, b) grob zerkleinertes Material, c) Cr_2AlC nach dem Mahlen und d) mittels FAS/SPS gesintertes Cr_2AlC	63
Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Fasern a) vor und b) nach Entfernung der Schlichte.....	64
Abbildung 6.24: REM-Aufnahmen der Bruchflächen, Übersichtsbilder und Beugungsdiagramme der C-Fasern, der SiC -Faser und der Al_2O_3 -Faser	64

Abbildung 6.25: REM-Aufnahmen der gesinterten CMCs mit a) 100 μm und b) 3 mm langen Carbonfasern bei geringer Vergrößerung	65
Abbildung 6.26: REM-Aufnahmen der gesinterten CMCs mit a) 100 μm und b) 3 mm langen Carbonfasern bei hoher Vergrößerung	66
Abbildung 6.27: REM-Aufnahmen nach FAST/SPS von Cr_2AlC mit 100 μm langen Carbonfasern	67
Abbildung 6.28: EDX-Analyse des Carbonfaser-CMCs	68
Abbildung 6.29: Querschliffe nach dem Sintern von a) SiC-5, b) SiC-10, c) SiC-15 und d) SiC-20	69
Abbildung 6.30: Dichte der SiC-CMCs in Abhängigkeit des SiC-Fasergehaltes.....	70
Abbildung 6.31: EDX-Analyse des SiC-CMCs	71
Abbildung 6.32: Beugungsbilder von SiC-Fasern, SiC-10 und Cr_2AlC	73
Abbildung 6.33: Dispersion der Al_2O_3 -Fasern in Cr_2AlC	74
Abbildung 6.34: Dichte der Al_2O_3 -CMCs in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Fasergehaltes	75
Abbildung 6.35: Dispersion und Faserquerschnitt von a)/b) Carbonfasern, c)/d) SiC-Fasern und e)/f) Al_2O_3 -Fasern	76
Abbildung 6.36: Abhängigkeit der Massenzunahme (Δm)/A vom Fasergehalt bei der Oxidation im Ofen.....	77
Abbildung 6.37: Proben nach 50 Stunden Oxidation bei 1000 $^\circ\text{C}$, a) und b) Cr_2AlC , c) und d) SiC-10 und e) und f) Al_2O_3 -10.....	78
Abbildung 6.38: Aussehen und Querschliff der Probe Cr_2AlC bei a)/b) 1100 $^\circ\text{C}$ und c)/d) 1200 $^\circ\text{C}$ und der Probe Al_2O_3 -10 bei e)/f) 1100 $^\circ\text{C}$ und g)/h) 1200 $^\circ\text{C}$ nach jeweils 4 Wochen Haltezeit	80
Abbildung 6.39: Massenzunahme in Abhängigkeit der Oxidationsdauer bei verschiedenen Temperaturen von a) Cr_2AlC , b) SiC-10 und c) Al_2O_3 -10	82
Abbildung 6.40: Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 nach der Oxidation für 68 h bei 1200 $^\circ\text{C}$	83
Abbildung 6.41: Übersicht der Querschliffe von Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 nach den TG Versuchen.....	85
Abbildung 6.42: Skizze der vorliegenden Phasen a) vor dem Sintern, b) nach dem Sintern und c) nach der Oxidation von Cr_2AlC mit SiC-Fasern.....	86
Abbildung 6.43: Massenzunahme der verschiedenen CMCs bei a) 800 $^\circ\text{C}$, b) 800 $^\circ\text{C}$ (ohne SiC-10), c) 1000 $^\circ\text{C}$, d) 1100 $^\circ\text{C}$, e) 1200 $^\circ\text{C}$ und f) 1300 $^\circ\text{C}$	87
Abbildung 6.44: Vergleich der Beugungsbilder von Cr_2AlC , SiC-10 und Al_2O_3 -10 jeweils vor und nach der Oxidation	88
Abbildung 6.45: Brennerprobe a) nach Einbau und b) während der thermischen Belastung	90
Abbildung 6.46: SiC-10 nach 500 Zyklen, a) Gesamtansicht, b) REM-Bild der Oberfläche und c) Querschliff	91

Abbildung 6.47: EDX-Messpunkte und die dazugehörigen Spektren in SiC-10 nach dem Zyklerversuch	92
Abbildung 6.48: EDX-Mapping einer ehemaligen SiC-Fasern in SiC-10	93
Abbildung 6.49: Al ₂ O ₃ -10 nach 500 Zyklen, a) Gesamtansicht, b) REM-Bild der Oberfläche und c) Querschliff	94
Abbildung 6.50: EDX-Analysen von Al ₂ O ₃ -10 nach 500 Zyklen im Brennerstand a) Übersicht der gemessenen Punkte und Flächen, b) Vergleich des Chrompeaks an den Messstellen 1, 2, 5 und 6	95
Abbildung 6.51: Bruchoberflächen von a) SiC-10 und b) Al ₂ O ₃ -10	96
Abbildung 6.52: Gefügeveränderungen nach Durchführung der Druckversuche bei Raumtemperatur (RT) und 900 °C (HT)	97
Abbildung 6.53: Abhängigkeit der Längenänderung Δl vom Druck σ bei a) Raumtemperatur (RT) und b) 900 °C (HT)	99
Abbildung 6.54: Veränderung des a) Elastizitäts-Modul und b) Druckfestigkeit durch die Zugabe von 10 gew.-% SiC- oder Al ₂ O ₃ -Fasern zu Cr ₂ AlC	100
Abbildung 6.55: a) Deformationskurven unter 100 MPa Druck von Cr ₂ AlC, SiC-10 und Al ₂ O ₃ -10 und b) die errechnete Temperatur großer Verformung	101

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Ausgewählte Eigenschaften von Cr_2AlC	10
Tabelle 6.1: Partikelgrößen der Rohmaterialien.....	39
Tabelle 6.2: Ergebnisse der Elementanalyse der Rohmaterialien.....	39
Tabelle 6.3: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungen für Prozessführung eins	51
Tabelle 6.4: Phasenanteile des monolithischen Materials in Abhängigkeit der Sintertemperatur (freies Sintern), bestimmt nach Rietveld	56
Tabelle 6.5: Phasenanteile in gew.-% nach Rietveld von synthetisierten Cr_2AlC Pulvern und mittels FAST/SPS gesinterten Proben	60
Tabelle 6.6: Ergebnisse der Elementaranalyse der Fasern	65
Tabelle 6.7: Phasen nach Rietveld-Analyse der SiC-CMCs im Vergleich mit Cr_2AlC	72
Tabelle 6.8: Phasenanteile nach dem Sintern in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Fasergehaltes	75
Tabelle 6.9: Berechnung der parabolischen und kubischen Oxidationsraten mit entsprechenden R^2 -Werten	89

11 Danksagung

Zunächst gilt mein Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), das im Zuge des Projekts MAXCOM (MAX phase composites: new materials for elevated temperature service, Fördernummer: 03SF0534) meine Arbeit finanzierte.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Jesus Gonzalez-Julian danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, sowie für die vielen fachlichen Diskussionen und seine Expertise auf dem Gebiet der MAX-Phasen. Auch danke ich besonders für die stets offene Tür – so konnten wissenschaftliche Probleme auch auf dem kurzen Dienstweg immer schnell ausdiskutiert werden. Besonders möchte ich mich hier für das stets großartige Feedback, zahlreiche Ideen und Vorschläge bedanken – es hat immer Spaß gemacht!

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Olivier Guillon, für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, danken. Herrn Prof. Jochen Schneider, Ph.D., gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitreferats.

Am IEK-1 danke ich meinen Kollegen und hier besonders Dr. Doris Sebold für ihre wertvolle Hilfe bei den REM- und EDX-Analysen, Volker Bader für die unzähligen Wärmebehandlungen meiner Proben, Marie-Theres Gerhards für ihre Hilfe bei den vielen TG-Messungen, Dr. Yoo Jung Sohn für ihre Unterstützung bei den Rietveld-Verfeinerungsanalysen, Andrea Hilgers für die Durchführung der Partikelgrößenbestimmung, Dr. Daniel Mack und Martin Tandler für die Durchführung der Experimente mit der Brenneranlage und Sylvain Badie für seine Unterstützung bei der Herstellung der Magnetitbeschichtung. Für die Unterstützung bei allen administrativen Fragen danke ich Vicky Tirtey, Stefan Weitz, Sandra Schädel und Yvonne Lichtenfeld.

Auch möchte ich mich bei allen übrigen ehemaligen und aktuellen Arbeitskollegen, die direkt oder indirekt in diese Arbeit involviert waren, für die schöne gemeinsame Zeit am Forschungszentrum Jülich bedanken. Besonders erwähnen möchte ich hier Dr. Caren Gatzen und Sabrina Ecker und für die sehr schöne Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen und persönlichen Gespräche danken. Des Weiteren haben folgende Kollegen sehr dazu beigetragen, dass ich immer gerne ins IEK-1 gekommen bin: Dr. Fabian Grimm, Melina Poll, Dr. Carolin Frey, Dr. Christoph Vorkötter, Sylvain Badie, Rimy Gabriel, Jochen Fiebig, Philipp Odenwald und Grit Häuschen.

Weiterer Dank geht an meine Freunde, Karo und Patrick Jagla, die quasi zur Familie gehören, Marcel Schreiber, Michael und Anna Andrä für die zahlreichen witzigen Mawi-Essen, die mich vom Studium bis zum Ende der Promotion begleitet haben. Zudem haben meine

„Besten“ und davon besonders Nadine Lesch und Nicole Klejewski immer dazu beigetragen, mich bei bester Laune zu halten.

Meine gesamte Familie, egal ob blutsverwandt oder durch die Hochzeit hinzugewonnen, hat mich immer besonders unterstützt. Moni, danke, dass du immer für mich da bist und dass du die ganze Arbeit Korrekturgelesen hast. Du bist die tollste Schwester, die ich mir wünschen kann. Mama, Papa, ihr habt mich von klein auf darin bestärkt meinen eigenen Weg zu gehen und einfach zu machen, worauf ich Lust habe. Danke für diesen wichtigen Rückhalt und eure Unterstützung in allen Lebenslagen!

Nico, danke, dass du mich seit unglaublichen 17 Jahren liebst, unterstützt und es so unendlich einfach ist, jeden Tag mit dir zu genießen. Ohne dich und unsere Tochter Sandra hätte ich in der ein oder andern Krise mein Ziel aus den Augen verloren. Danke, dass ihr immer für mich da seid!

Band / Volume 544

**Synthese und Charakterisierung von Geopolymeren
für die Entsorgung der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr**

S. K. Weigelt (2021), VI, 186 pp

ISBN: 978-3-95806-559-8

Band / Volume 545

**Potential depletion of ozone in the mid-latitude lowermost
stratosphere in summer under geoengineering conditions**

S. Robrecht (2021), 185 pp

ISBN: 978-3-95806-563-5

Band / Volume 546

**Two-phase Flow in Porous Transport Layers of Polymer
Electrolyte Membrane Electrolysers**

D. Borah (2021), xi, 196 pp

ISBN: 978-3-95806-564-2

Band / Volume 547

Effects of root temperature on food quality of horticultural crops

F. He (2021), V, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-565-9

Band / Volume 548

Verhalten und Kontrolle von Schlacken des bioliq®-Vergasers

K. Mielke (2021), 162, XXXV pp

ISBN: 978-3-95806-566-6

Band / Volume 549

Gravity waves resolved in Numerical Weather Prediction products

C. Strube (2021), iii, 139 pp

ISBN: 978-3-95806-567-3

Band / Volume 550

**Experimental study of the chemical degradation of biogenic volatile
organic compounds by atmospheric OH radicals**

M. Rolletter (2021), XIII, 199 pp

ISBN: 978-3-95806-568-0

Band / Volume 551

Infiltrated Positive Electrodes for All-Solid-State Sodium Batteries

T. Lan (2021), vi, 104 pp

ISBN: 978-3-95806-576-5

Band / Volume 552

**Trajectory Analysis on the Asian Tropopause Aerosol Layer (ATAL)
based on Balloon Measurements at the Foothills of the Himalayas**

S. Hanumanthu (2021), xiv, 147 pp

ISBN: 978-3-95806-578-9

Band / Volume 553

Field assisted sintering of yttria ceramics for plasma etching applications

M. Kindelmann (2021), VI, 122, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-579-6

Band / Volume 554

**Characterisation of the effect of redox potential on the emission of
greenhouse gases using wireless sensing techniques**

J. Wang (2021), XIV, 104 pp

ISBN: 978-3-95806-581-9

Band / Volume 555

**Stability assessment of variably saturated hillslopes
using coupled hydromechanical models**

S. Moradi (2021), xxxii, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-583-3

Band / Volume 556

**Catalytic-doping of Silicon Alloys for the Use in Silicon Heterojunction
Solar Cells**

Y. Liu (2021), 126 pp

ISBN: 978-3-95806-591-8

Band / Volume 557

**Formation of highly oxygenated organic molecules from α -pinene
photochemistry**

S. Kang (2021), xvii, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-596-3

Band / Volume 558

**Synthese von Cr₂AlC MAX-Phasen Kompositen und Bestimmung ihrer
oxidativen Eigenschaften**

T. Go (2021), ii, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-598-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 558
ISBN 978-3-95806-598-7