

Herstellung und Charakterisierung von Nb- und Ta-Al₂O₃- Verbundwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

Dissertation

von

M.Sc. Bastian Kraft

Tag der mündlichen Prüfung:

19.06.2024

Hauptreferent:

Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris

Danksagungen

Die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung von Nb- und Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen“ entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Rahmen der Forschungsgruppe FOR 3010 „Multifunktionale, grobkörnige, refraktäre Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde für großvolumige Schlüssel-Bauteile in Hochtemperaturprozessen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Projektnummer 416817512).

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die Möglichkeit, am IAM-KWT zu promovieren, bedanken. Ohne die Bereitstellung des Arbeitsumfeldes und des Zugangs zu den Laboren sowie der stets verfügbaren Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem danke ich meinem Korreferenten Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris für die Bereitschaft, sich als Zweitgutachter für meine Dissertation zur Verfügung zu stellen.

Mein besonderer Dank gilt zudem Dr.-Ing. Susanne Wagner. Mit einem stets offenen Ohr und konstruktiven Vorschlägen hatte ich immer das Gefühl, Unterstützung zu bekommen, wenn diese nötig war. Auch für die produktiven Diskussionen und die Hilfe beim Anfertigen wissenschaftlicher Ausarbeitungen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. E. Claudia Bucharsky und Prof. Dr. K. Günter Schell für die Einbringung von Expertise und Ideen zur Umsetzung wissenschaftlicher Experimente und beim Verfassen von Publikationen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei unseren Technikern Herrn Dominic Creek, Herrn Ali Sabir und Herrn Rainer Müller für die technische Unterstützung und die Probenpräparation für durchgeführte Untersuchungen.

Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben neben den bereits namentlich aufgeführten Personen meine Kolleginnen und Kollegen am IAM-KWT. Deshalb möchte ich mich auch bei allen, die mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet haben, bedanken. Danke für die konstruktiven, kreativen und schönen Momente, die allgegenwärtige Hilfsbereitschaft und den abwechslungsreichen Arbeitsalltag, sowie die gemeinsamen Feierabende. Ich werde mich immer gerne an diese Zeit zurückerinnern, mit all ihren Höhen und Tiefen war es am Ende doch eine Erfahrung, die ich nicht missen wollte.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeiter:innen der Forschungsgruppe FOR3010 für die stets konstruktiven Diskussionen während der Projekttreffen und den angenehmen zwischenmenschlichen Umgang.

Außerdem möchte ich mich bei Felix Mack für die Durchsicht meiner Arbeit und das sprachliche Lektorat bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei Hanna, meinen Eltern, meiner Familie, meinen Freund:innen und Bekannten für die zwischenmenschliche Unterstützung und die Begleitung durch die doch nicht immer ganz einfachen letzten Jahre bedanken. Ihr habt mir das mentale Durchhaltevermögen zum Abschluss meiner nunmehr 25-jährigen Laufbahn im deutschen Bildungswesen erst gegeben. Begleitet von Pandemien, politischen Unruhen und Krieg waren die Zeiten abseits des teilweise sehr ernststen und belastenden Alltags wichtiger denn je.

Kurzfassung

Technologischer Fortschritt, wachsender Anspruch an Prozesse und Bauteile und das stetige Streben nach optimierten Materialien führen zu einer fortwährenden Entwicklung neuer Werkstoffe mit maßgeschneidertem Eigenschaftsprofil. Vor allem in Hochtemperatur-Anwendungen herrschen extreme Umgebungsbedingungen, was massive Belastungen für Bauteile und Komponenten bedeutet. Beschleunigte (Inter-)Diffusionsvorgänge, chemische Reaktionen und Degradation sind nur wenige Faktoren, die bei hohen Temperaturen eine ausschlaggebende Rolle für die Bauteillebensdauer spielen.

Aus diesem Grund befasst sich diese Arbeit mit einem ersten Ansatz neuartiger grobkörniger, refraktärer Verbundwerkstoffe für die Hochtemperaturanwendung. Dabei stehen neben kostengünstiger Produktion und Funktionalität auch die Anwendbarkeit in der Industrie im Fokus. In dieser Arbeit wurden zwei Aluminiumoxidpulver mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung ($d_{50} = 4$ bzw. $95 \mu\text{m}$) und die refraktären Metallpulver Niob ($d_{50} = 37 \mu\text{m}$) und Tantal ($d_{50} = 32 \mu\text{m}$) im trockenen Zustand gemischt und anschließend feld- und druckunterstützt mittels Field Assisted Sintering Technique (FAST) konsolidiert. Die Materialzusammensetzung variiert dabei zwischen 0 und 100 Vol.-% Metallgehalt. An diesen Materialien erfolgte eine Charakterisierung der mikrostrukturellen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur. Zur Untersuchung von Grenzflächenreaktionen wurden Diffusionspaare hergestellt und mikroskopisch analysiert. Dabei ließen sich Fremdphasen entlang der Grenzflächen sowie Oxide im Ausgangspulver des verwendeten Nb nachweisen. Des Weiteren legen EDX-Untersuchungen nahe, dass sich nach dem Sintern eine Passivierungsschicht auf den refraktären Metallen ausbildet. Von besonderem Interesse war auch die Perkulationsgrenze, welche sowohl abhängig von der Partikelgröße des Al_2O_3 als auch dem verwendeten refraktären Metall war. Durch Verwendung des groben Aluminiumoxid-Pulvers konnte die Perkulationsgrenze im Vergleich zur Verwendung des feinen Al_2O_3 um 7,5 Vol.-% Metallgehalt gesenkt werden, für die Niob-Verbundwerkstoffe von 17,5 auf 10 Vol.-% Metall und für die Tantal-

Verbundwerkstoffe von 15 auf 7,5 Vol.-% Metall. Dieser Effekt konnte auf die mikrostrukturelle Besonderheit zurückgeführt werden, dass durch eine Änderung des Aspektverhältnisses der Metallpartikel durch axiale Druckausübung während des FAST-Prozess eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerks im Verbundwerkstoff besteht. Des Weiteren wurden prozessbedingte Anisotropien in der Mikrostruktur und eine Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit relativ zur Pressrichtung während des Sinterns festgestellt. Für ausgewählte Materialzusammensetzungen erfolgten die Bestimmung des E-Moduls sowie bruchmechanische Untersuchungen der Festigkeitsverteilung.

Die hier untersuchten Materialien dienen als Grundlage für die Herstellung dichter Grobkörnungen für die Verarbeitung zu nahezu schwindungsfreien grobkörnigen, refraktären Verbundwerkstoffen mit geringer intragranularer und definiert einstellbarer intergranularer Porosität.

Abstract

Technological progress, growing demands on processes and components and the constant ambitions for optimized materials lead to the continuous development of new materials with tailored properties. Especially in high-temperature applications extreme environmental conditions prevail, causing massive stresses for parts and components. Accelerated (inter-)diffusion processes, chemical reactions and degradation are only few factors to play a crucial role in terms of component lifetime at elevated temperatures.

This work addresses a first approach of novel coarse-grained refractory composite materials for high-temperature application. The focus is on low-cost production and functionality as well as industrial applicability. In this work, two alumina powders with different particle size distributions ($d_{50} = 4$ and $95 \mu\text{m}$) and the refractory metal powders niobium ($d_{50} = 37 \mu\text{m}$) and tantalum ($d_{50} = 32 \mu\text{m}$) were mixed in the dry state and subsequently consolidated using the Field Assisted Sintering Technique (FAST). The material composition varied between 0 and 100 vol% metal content. Characterization of these materials was performed regarding their microstructural, mechanical, and electrical properties at room temperature. To investigate interfacial reactions, diffusion couples were prepared and analyzed microscopically. Secondary phases along the interfaces as well as oxides in the starting powder of the Nb used could be detected. Furthermore, EDX investigations suggest that a passivation layer forms on the refractory metals after sintering, when getting into contact with oxygen. Of particular interest was the percolation threshold, which was dependent on both the particle size of the Al_2O_3 and the refractory metal used. By using the coarse-grained alumina powder, the percolation threshold was reduced by 7.5 vol% metal content compared to using the fine-grained Al_2O_3 . For the niobium composites a reduction from 17.5 to 10 vol% metal and for the tantalum composites a reduction from 15 to 7.5 vol% metal was achieved. This effect can be attributed to the microstructural features. A change in the aspect ratio of the metal particles due to plastic deformation when applying an axial pressure during the FAST process increases the probability of the formation of an

electrically conductive network in the composite. Furthermore, anisotropies in the microstructure related to the FAST-process and a directional dependence of the electrical conductivity, relative to the pressing direction during sintering, were found. For selected material compositions, the Young's modulus was determined and investigations of the yield strength using 4-point-bending tests were performed.

The materials investigated here serve as a basis for the production of dense coarse grains for reprocessing into nearly shrinkage-free coarse-grained refractory composites with low intragranular and adjustable intergranular porosity.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis.....	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand.....	3
2.1 Refraktäre Metalle.....	3
2.2 Feuerfest-Keramiken	4
2.3 Verbundwerkstoffe.....	5
2.4 Verbundwerkstoffe Nb- und Ta-Al ₂ O ₃	11
3 Versuchsbeschreibung	19
3.1 Pulveraufbereitung und -charakterisierung.....	19
3.2 Verdichtung über Field Assisted Sintering Technique.....	20
3.3 Mikrostrukturuntersuchung.....	23
3.3.1 Laserscanning-Mikroskopie.....	24
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	25
3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	27
3.3.4 Röntgendiffraktometrie	28
3.4 Elektrische Eigenschaften.....	31
3.4.1 Elektrische Leitfähigkeitsmessung	31
3.5 Mechanische Eigenschaften	32
3.5.1 E-Modul-Bestimmung mittels Impulsanregungsverfahren.....	33
3.5.2 4-Punkt-Biegung	33
3.5.3 Single-Edge V-Notch Beam (SEVNB).....	37
3.5.4 Fraktografie.....	38
4 Ergebnisse.....	41
4.1 Pulvercharakterisierung	41
4.1.1 Aluminiumoxid	41
4.1.2 Refraktär-Metalle Niob und Tantal.....	44
4.1.3 Röntgendiffraktometrie	48
4.2 Oxidationsverhalten der metallischen Ausgangspulver.....	51
4.3 Verdichtungsverhalten	55

4.4 Mikrostrukturuntersuchung der Materialsysteme Nb-Al ₂ O ₃ und Ta-Al ₂ O ₃	57
4.4.1 Modelluntersuchungen zur Grenzflächenausbildung.....	57
4.4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	63
4.4.3 Nb-Al ₂ O ₃ -Verbundwerkstoffe.....	66
4.4.4 Ta-Al ₂ O ₃ -Verbundwerkstoffe	69
4.5 Elektrische Leitfähigkeit der Materialsysteme Nb-Al ₂ O ₃ und Ta-Al ₂ O ₃	72
4.6 Mechanische Eigenschaften	79
4.6.1 E-Modul-Bestimmung mittels Impulsanregungsverfahren.....	80
4.6.2 Festigkeitsbestimmung mittels 4-Punkt-Biegung.....	81
4.6.3 Bestimmung der Bruchzähigkeit mittels SEVNB	83
4.6.4 Fraktografie.....	84
5 Diskussion	89
5.1 Verdichtung und Mikrostrukturentwicklung.....	89
5.2 Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrischen und die mechanischen Eigenschaften	101
5.2.1 Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit	101
5.2.2 Einfluss der Materialzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften	104
5.3 Potenzial grobkörniger refraktärer Verbundwerkstoffe in technischen Anwendungen.....	114
6 Zusammenfassung	117
Literaturverzeichnis.....	121
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	139
Betreute studentische Arbeiten	140

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau unterschiedlicher Verbundwerkstoffe	5
Abbildung 2.2: Spannungsüberhöhung an Poren in der Mikrostruktur, abhängig von der Porenform und -orientierung relativ zur Belastungsrichtung	8
Abbildung 2.3: Schema zum Einfluss der Korngröße auf die Defektgröße im Randbereich, für eine grobkörnige und eine feinkörnige Keramik.....	9
Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Perkulationsgrenze von der Partikelform und vorhandenen Fremdphasen	11
Abbildung 2.5: Biegefestigkeit über die Dichte für Al_2O_3 , Nb und Ta in unterschiedlichen Material- und Legierungszuständen.....	13
Abbildung 2.6: Berechneter E-Modul der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.....	14
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der FAST-Anlage sowie verwendete Prozessparameter	22
Abbildung 3.2: Wechselwirkungsvolumen von Primärelektronenstrahl und dem untersuchten Material	26
Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf bei der Erzeugung/Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung	28
Abbildung 3.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Röntgendiffraktometrie	29
Abbildung 3.5: Schematische Skizze zur Bragg'schen Beugungsbedingung.....	30
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die 4-Punkt-Messung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	32
Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines 3-Punkt- (links) und eines 4-Punkt-Biegeversuchs (rechts)	34
Abbildung 3.8: Probengeometrie der untersuchten Biegestäbchen für die Durchführung der Biegefestigkeitsuntersuchungen.....	36
Abbildung 3.9: Gekerbte Probengeometrie bei der Bruchzähigkeitsuntersuchen mittels SEVNB.....	37

Abbildung 4.1: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Al ₂ O ₃ -Pulvers Alodur	42
Abbildung 4.2: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Al ₂ O ₃ -Pulvers CT9FG.....	43
Abbildung 4.3: Laserscanning-Mikroskopie-Aufnahmen der verwendeten Al ₂ O ₃ -Pulver.....	44
Abbildung 4.4: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Niob-Pulvers.....	45
Abbildung 4.5: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Tantal-Pulvers.....	46
Abbildung 4.6: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme des verwendeten Nb-Ausgangspulvers.....	47
Abbildung 4.7: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme des verwendeten Ta-Ausgangspulvers	47
Abbildung 4.8: XRD-Diffraktogramme der Al ₂ O ₃ -Ausgangspulver	49
Abbildung 4.9: XRD-Diffraktogramme des Nb-Ausgangspulvers.....	50
Abbildung 4.10: XRD-Diffraktogramme des Ta-Ausgangspulvers.....	51
Abbildung 4.11: Mittels DTA und TG-Analyse untersuchtes Oxidationsverhalten der verwendeten metallischen Ausgangspulver Nb und Ta	52
Abbildung 4.12: XRD-Analyse der verwendeten Metallpulver.....	54
Abbildung 4.13: Relative Dichte der mittels FAST hergestellten Verbundwerkstoffe Nb-Alodur und Nb-CT9FG	55
Abbildung 4.14: Relative Dichte der mittels FAST hergestellten Verbundwerkstoffe Ta-Alodur und Ta-CT9FG.....	56
Abbildung 4.15: Diffusionspaare zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften	58
Abbildung 4.16: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer CT9FG-Probe.....	58
Abbildung 4.17: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Al ₂ O ₃ -Probe aus hochreinem TM-DAR-Pulver.....	59
Abbildung 4.18: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Nb-Probe ..	60
Abbildung 4.19: Elementmapping einer Nb-Probe mittels EDX.....	61
Abbildung 4.20: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Ta-Probe...	61
Abbildung 4.21: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Nb-CT9FG-Diffusionspaares	62
Abbildung 4.22: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Nb-TM-DAR-Diffusionspaares	62

Abbildung 4.23: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Ta-TM-DAR-Diffusionspaares	63
Abbildung 4.24: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Nb-CT9FG mittels EDX	64
Abbildung 4.25: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Nb-TM-DAR mittels EDX.....	65
Abbildung 4.26: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Ta-TM-DAR mittels EDX	66
Abbildung 4.27: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST	67
Abbildung 4.28: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST	68
Abbildung 4.29: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Nb-CT9FG-Verbundes	69
Abbildung 4.30: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Nb-Alodur-Verbundes.....	69
Abbildung 4.31: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST	70
Abbildung 4.32: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST	71
Abbildung 4.33: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Ta-CT9FG-Verbundes	72
Abbildung 4.34: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Ta-Alodur-Verbundes.....	72
Abbildung 4.35: Elektrische Leitfähigkeit und relative Dichte der Verbundwerkstoffe Nb-Alodur (oben) und Nb-CT9FG (unten)	74
Abbildung 4.36: Elektrische Leitfähigkeit und relative Dichte der Verbundwerkstoffe Ta-Alodur (oben) und Ta-CT9FG (unten)	75
Abbildung 4.37: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit	77

Abbildung 4.38: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit	77
Abbildung 4.39: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit	78
Abbildung 4.40: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit	79
Abbildung 4.41: Mittels Resonanzverfahren bestimmte E-Moduln	80
Abbildung 4.42: Nb-CT9FG-(60-40)-Biegeprobe nach der Vorbereitung für die 4-Punkt-Biegung.....	81
Abbildung 4.43: Weibulldiagramm der untersuchten Nb-Al ₂ O ₃ -Verbunde	82
Abbildung 4.44: Biegeprobe mit eingebrachtem V-förmigem Kerb für die Bruchzähigkeitsbestimmung mittels SEVNB-Methode	83
Abbildung 4.45: Erkennbare Verstärkungsmechanismen gegen Rissausbreitung in Nb-Alodur-(20-80)-Verbunden	85
Abbildung 4.46 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-CT9FG-(60-40)-Probe mit spröden und duktilen Bruchmerkmalen der Nb-Phase.....	86
Abbildung 4.47 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-CT9FG-(20-80)-Probe mit Mischbruchverhalten der metallischen Phase, sowie Abdrücken aus der metallischen Oberfläche gelöster Al ₂ O ₃ -Partikel	86
Abbildung 4.48 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-Alodur-(20-80)-Probe mit spröden und duktilen Bruchmerkmalen, sowie Abdrücken aus der Oberfläche gelöster Al ₂ O ₃ -Partikel, im unteren Bild vergrößerter Sprödbruchbereich	88
Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von dichten, porenfreien Grenzflächen der Modellproben Nb-CT9FG, Nb-TM-DAR und Ta-TM-DAR zur Grenzflächenanalyse	90
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Interaktionsvolumens zwischen Primärelektronenstrahl und Materie in der Grenzfläche.....	94
Abbildung 5.3: Monte-Carlo-Simulation der Eindringtiefe des eintreffenden Elektronenstrahls mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV.....	95

Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Interaktionsvolumens zwischen Primärelektronenstrahl und Materie in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels.....	96
Abbildung 5.5: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme einer Nb-Alodur-(20-80)-Probe	102
Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Unterschiede des effektiven elektrisch leitfähigen Querschnitts	103
Abbildung 5.7: Rissverlauf einer Nb-CT9FG-(60-40)-Biegeprobe nach dem Bruch ohne Fragmentierung	107
Abbildung 5.8: Rissverlauf einer Nb-CT9FG-(60-40)-Probe inkl. Risswiderstands-mechanismus.....	110
Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Orientierung der mikrostrukturellen Anisotropie während der 4-Punkt-Biegung	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Mechanische Kennwerte der verwendeten Ausgangsmaterialien Al ₂ O ₃ , Niob und Tantal.....	13
Tabelle 3.1: Polierschritte zur Oberflächenpräparation für die Mikrostrukturanalyse der untersuchten Materialien.....	24
Tabelle 4.1: Charakteristische Partikelkennwerte der verwendeten Al ₂ O ₃ -Pulver	41
Tabelle 4.2: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Nb- und Ta-Pulver.....	45
Tabelle 4.3: Charakteristische Festigkeitswerte und Weibull-Moduli der mittels 4-Punkt-Biegung untersuchten Verbundwerkstoffe Nb-CT9FG 60-40, Nb-CT9FG 20-80 und Nb-Alodur 20-80.....	83
Tabelle 5.1: Berechnete Werte des E-Moduls einer Nb-Al ₂ O ₃ -(20-80)-Probe unter Berücksichtigung einer Porosität von 10 %.....	106

Abkürzungsverzeichnis

HIP	Heiß-Isostatische-Pressen
FAST	Field Assisted Sintering Technique
REM	Rasterelektronenmikroskopie
LSM	Laser-Scanning Mikroskopie
DM	Digital-Mikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
SEVNB	Single-Edge V-Notch Beam
STA	Simultane Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
PDF	Powder Diffraction Files
ICDD	International Centre of Diffraction Data

1 Einleitung

Energie ist eine der wichtigsten Ressourcen unserer Zeit. Der Energieverbrauch in Form von Strom und Wärme steigt seit Jahren kontinuierlich und überschreitet regelmäßig die nachhaltig nutzbaren Mengen. Um dem stetig zunehmenden Bedarf an Energie gerecht zu werden, müssen bereits bestehende Reserven und Potentiale besser genutzt werden [1–3]. Aus diesem Grund wird auch in der Materialforschung und -entwicklung viel Wert darauf gelegt, energieintensive Industrien und Prozesse mit maßgeschneiderten Bauteilen, Komponenten und Applikationen so effizient wie möglich zu gestalten und damit dem steigenden Energiebedarf entgegenzuwirken. Deshalb werden die Anforderungen an Zulieferer und Produkte immer größer und die Nachfrage nach innovativen Fertigungstechnologien und Werkstoffen gewinnt zunehmend an Bedeutung.

Anforderungsspezifisches Design und die Kombination unterschiedlicher Materialklassen zu Verbundwerkstoffen sind Schlüsseltechnologien, welche dabei ein breites Anwendungsfeld finden. Durch gezielte Prozessanalysen und daraus abgeleitete Anpassungen lassen sich industrielle Anlagen optimieren und die Langlebigkeit von Bauteilen in kritischen Strukturen erhöhen. Wissenschaftliche Entdeckungen schaffen Potenziale, die mit materiellen Neuentwicklungen ausgeschöpft werden können. Technische Errungenschaften müssen deshalb immer auf ihre praktische Anwendbarkeit in Bezug auf existierende Systeme untersucht werden. [4–6]

Vor allem im Bereich der Hochtemperaturanwendungen wird stetig nach neuen Materialien gesucht. Hohe Temperaturen und aggressive Umgebungsbedingungen prägen hier das Belastungsbild und sind entscheidende Größen bei der Materialauswahl. Die Effizienz und die Leistungsfähigkeit werden dabei maßgeblich von den im Einsatz befindlichen Werkstoffen und deren Widerstand gegen thermische und chemische Einflüsse bestimmt. Verwendet werden in solchen Hochtemperaturprozessen beispielsweise feinkörnige, refraktäre Metalle in Kombination mit einer grobkörnigen Feuerfestkeramik-Matrix. Diese Komposite vereinen die Eigenschaften von metallischen und keramischen

Werkstoffen und bieten durch Variation der Zusammensetzung ein gut einstellbares Eigenschaftsspektrum. Um das Eigenschaftsprofil dieser Werkstoffe noch auszuweiten, werden in dieser Arbeit Grundlagen für die Herstellung grober, vorsynthetisierter Verbundwerkstoff-Körnungen gelegt. Diese Grobkörnungen dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung grobkörniger, refraktärer Verbundwerkstoffe mit gezielt eingestellter intragranularer Porosität und funktionalen Eigenschaften. Dabei liegt der Fokus nicht nur auf verbesserten Struktureigenschaften im Hinblick auf Kriechbeständigkeit und Thermoschockempfindlichkeit verglichen mit bisherigen Materialkonzepten. Auch die elektrischen Eigenschaften und sich daraus ergebende Anwendungsmöglichkeiten als beheizbare Prozessbausteine oder Sensoren sollen untersucht und analysiert werden. Ein weiterer Vorteil, der sich aus groben Körnungen ergibt, ist die Möglichkeit, Bauteile aufgrund geringer Sinterschwindungen endkonturnah zu fertigen, ohne aufwendige Nachbearbeitungsvorgänge durchführen zu müssen. Dem Anspruch der Zukunftsfähigkeit und Ressourcenschonung soll dabei durch die Untersuchung des Recyclingpotenzials der groben Körnungen Rechnung getragen werden.

2 Kenntnisstand

Die Entwicklung neuer Materialien spielt in vielen Bereichen unseres Lebens eine entscheidende Rolle. Maßgeschneiderte (Verbund-)Werkstoffe mit optimiertem Eigenschaftsprofil erfüllen so Aufgaben, die zuvor nur mit hohem technischem Aufwand eingehalten werden konnten. Wichtige Punkte wie nachhaltiger Umgang mit verfügbaren Ressourcen, Recycling und die Effizienzsteigerung industrieller Prozesse sind dabei nur drei Punkte, die in der Gesellschaft immer mehr an Bedeutung gewinnen [7–9]. Diese Anforderungen werden auch an Hochtemperaturprozesse wie beispielsweise in der Energiegewinnung, der Luft- und Raumfahrt oder in der metallverarbeitenden Industrie gestellt. Die im Einsatz befindlichen Werkstoffe sind dabei extremen Umwelteinflüssen ausgesetzt. Hohe Temperaturen und Temperaturwechsel, harsche atmosphärische Bedingungen und aggressive Medien spielen hier eine große Rolle. Aus diesen Gründen sind Anwender bei der Materialauswahl stark eingeschränkt und die Synthese von optimierten Werkstoffen noch lange nicht abgeschlossen [7, 9, 10].

2.1 Refraktäre Metalle

Eine Werkstoffgruppe, welche sich für die Hochtemperaturanwendung eignet, sind die refraktären Metalle wie beispielsweise Hafnium (Hf), Niob (Nb), Tantal (Ta), Molybdän (Mo) oder Wolfram (W). Diese Metalle besitzen sehr hohe Schmelzpunkte oberhalb von 2200 °C und weisen größtenteils eine gute Bearbeitbarkeit bei Raumtemperatur auf [9, 11–15]. Durch Zulegieren unterschiedlicher Elemente wie z. B. Titan (Ti), Nickel (Ni), Zirkon (Zr) oder Kohlenstoff (C) können die Eigenschaften der Metalle zusätzlich so beeinflusst werden, dass beispielsweise die Versprödung bei niedrigen Temperaturen verringert wird [11, 14]. Dadurch können Nb-Legierungen in Temperaturbereichen zum Einsatz kommen, für welche Ti-Legierungen nicht geeignet sind oder die spezifische Festigkeit von Ni-Basislegierungen nicht den Anforderungen entspricht [7, 16]. Aber nicht nur die hohen Schmelzpunkte dienen als

Ausgangspunkt für tiefergehende Analysen. Auch die chemische Stabilität gegenüber korrosiven Medien und die elektrischen Eigenschaften machen diese Werkstoffe interessant für Anwendungen in chemischen Prozessanlagen oder als elektronisches Bauteil. So wird Tantal in Kondensatoren und der Luft- und Raumfahrt eingesetzt und Wolfram als Heizelement [7, 12, 16]. Des Weiteren besitzen die Metalle eine gute Wärmeleitfähigkeit und ein gewisses Maß an Duktilität, was eine gute Risszähigkeit und Thermoschockbeständigkeit mit sich bringt [17]. Ein großes Problem bei der Verwendung refraktärer Metalle ist die schlechte Oxidationsbeständigkeit. Werden diese Metalle bei Temperaturen ab 400 °C einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, bilden sich oxidische Phasen. Diesem Problem muss durch Legierungen und Beschichtungstechnologie entgegengewirkt werden, sodass refraktäre Metalle häufig als Komposit oder als Werkstoffverbund zum Einsatz kommen [7, 8, 18–21].

2.2 Feuerfest-Keramiken

Eine weitere Materialklasse für Hochtemperaturanwendungen sind Keramiken. Ähnlich wie die refraktären Metalle weisen diese eine hohe Schmelztemperatur und eine noch bessere Hochtemperaturfestigkeit auf. Auch diese Materialien finden bereits Anwendung in der metallverarbeitenden Industrie, in der Luft- und Raumfahrt sowie in der Energietechnik. Hitzeschilde, Ofenauskleidungen und Strukturelemente können aus Keramiken gefertigt werden, aber auch Anwendungen in der Elektrotechnik sind weit verbreitet. So werden keramische Komponenten in Kondensatoren als dielektrische Bestandteile eingesetzt oder als Isolator in der Zündkerze. Gängige Vertreter der feuerfesten Keramiken sind Korund, Mullit, Zirkonoxid und Silica [10, 22]. Ein Nachteil dieser Materialklasse ist das spröde Materialverhalten. Dabei versagen die Werkstoffe bei Belastungen oberhalb einer kritischen Schwelle spontan ohne plastische Deformation. Ein weiteres Problem ist die Thermoschockempfindlichkeit von Keramiken bei Temperaturwechseln, welche einen starken Festigkeitsverlust nach sich zieht [23].

2.3 Verbundwerkstoffe

Die Defizite der einzelnen Materialklassen refraktärer Metalle und Keramiken können durch die Synthese von Verbundwerkstoffen eliminiert werden. Verbundwerkstoffe sind dabei Kombinationen aus mindestens zwei Materialien, die sich auf mikroskopischer Ebene chemisch oder physikalisch unterscheiden lassen. Unterteilt werden Verbundwerkstoffe in Faserverbunde, Partikelverbunde, Durchdringungsverbunde und Schichtverbunde, schematisch dargestellt in Abbildung 2.1. Die faserverstärkten Verbundwerkstoffe lassen sich zusätzlich in lang- und kurzfaserverstärkte Werkstoffe unterteilen [5, 6, 10, 24].

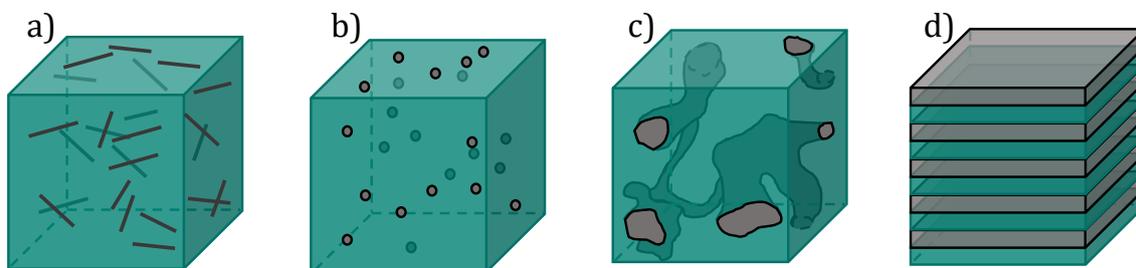


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau unterschiedlicher Verbundwerkstoffe
a) Faserverbund, b) Partikelverbund, c) Durchdringungsverbund und d) Schichtverbund

Diese Materialien bestehen aus einer Matrix und einer zweiten Verstärkungsphase. Durch die Kombination unterschiedlicher Materialklassen lassen sich die Materialeigenschaften erweitern und gezielt auf Anwendungen anpassen [5, 6, 10, 24]. Dadurch können höhere spezifische Festigkeiten und Steifigkeiten, elektrische Eigenschaften und anwendungsspezifische Eigenschaftsprofile eingestellt werden [5, 6, 24, 25]. Im Falle von Metallen und Keramiken kann beispielsweise durch Einlagerung feiner Metallpartikel in eine keramische Matrixphase die Risszähigkeit verbessert werden. Dies geschieht aufgrund von einsetzenden Rissablenkungsmechanismen und plastischer Verformung der Einlagerungsphase [10, 26–31]. Wichtig bei diesen Kompositen sind das Grenzflächendesign und die Materialpaarungen, da diese die Werkstoffeigenschaften maßgeblich prägen [27, 32]. Neben Verbundwerkstoffen existieren auch eigenschaftsoptimierte

Werkstoffverbunde. Diese sind Materialkombinationen, bei welchen die einzelnen Phasen makroskopisch voneinander unterscheidbar vorliegen und nur gefügt sind [24].

Von Interesse ist neben den Verstärkungseffekten auch die Vorhersagbarkeit von Materialeigenschaften der Verbundwerkstoffe. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit verschiedene Materialmodelle entwickelt, um beispielsweise die elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung abschätzen zu können. Die Modelle nach Voigt-Reuss, Hashin-Shtrikman oder Mori-Tanaka bieten die Möglichkeit, den zu erwartenden E-Modul rechnerisch anzunähern. Für die verschiedenen Modelle werden dabei unterschiedliche Annahmen getroffen. Das Voigt-Reuss-Modell basiert auf der Annahme eines Schichtverbundes mit optimaler Grenzflächenanbindung. Zur Berechnung werden zwei Belastungsmodi angenommen. Ein Zustand, das Reuss-Modell (R), beschreibt das Materialverhalten mit Belastung quer zu den Werkstoffschichten und bildet damit eine Reihenschaltung der Schichten ab. Dabei tritt eine Iso-Spannung im Werkstoff auf. Das Voigt-Modell (V) geht von einer Belastungsrichtung parallel zu den Werkstoffschichten aus, was eine Parallelschaltung der Schichten mit einer Iso-Dehnung widerspiegelt. Dadurch ergeben sich eine untere und eine obere Grenze, innerhalb welcher der E-Modul prognostiziert wird. Die zur Berechnung verwendeten Formeln sind in Gleichung (2-1) und (2-2)

$$E_R = \frac{E_2 \cdot E_1}{c_1 \cdot E_2 + (1 - c_1) \cdot E_1} \quad (2-1)$$

$$E_V = c_1 \cdot E_1 + c_2 \cdot E_2 \quad (2-2)$$

aufgeführt, mit dem E-Modul der Matrixkomponente E_1 , dem E-Modul der Verstärkungsphase E_2 und den jeweiligen Anteilen c_1 und c_2 .

Bei Hashin-Shtrikman wird ein Verbundwerkstoff modelliert, welcher sich aus einer Matrix und einer sphärisch auftretenden, umschlossenen Zweitphase zusammensetzt. Abhängig von der Annahme, welche Phase umschließend und welche Phase umschlossen auftritt, ergeben sich auch hier eine obere (HS UL) und eine untere Grenze (HS LL) für die erwarteten

E-Modul-Werte. Die Berechnung erfolgt dabei aus den Schub- und Kompressionsmoduln G_i und K_i mithilfe der Gleichungen (2-3) – (2-6)

$$K_{UL} = K_2 + \frac{c_1}{(K_1 - K_2)^{-1} + c_2(K_2 + \frac{4}{3}G_2)^{-1}} \quad (2-3)$$

$$G_{UL} = G_2 + \frac{c_1}{(G_1 - G_2)^{-1} \cdot \frac{6c_2(K_2 + 2G_2)}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \quad (2-4)$$

$$K_{LL} = K_1 + \frac{c_2}{(K_2 - K_1)^{-1} + c_1(K_1 + \frac{4}{3}G_1)^{-1}} \quad (2-5)$$

$$G_{LL} = G_1 + \frac{c_2}{(G_2 - G_1)^{-1} \cdot \frac{6c_1(K_1 + 2G_1)}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \quad (2-6)$$

mit den Eigenschaften des Matrixmaterials K_1 und G_1 , den Eigenschaften der Verstärkungsphase K_2 und G_2 , sowie den jeweiligen Anteilen c_1 und c_2 .

Das Mori-Tanaka Modell (MT) beschreibt einen Verbundwerkstoff bestehend aus einer Matrix und darin auftretenden umschlossenen Inhomogenitäten, berechnet mittels der Gleichungen (2-7)

$$K_{MT} = K_1 + \frac{c_2(K_2 - K_1) \cdot (3K_1 + 4G_1)}{3(1 - c_2) \cdot (K_2 - K_1) + (3K_1 + 4G_1)} \quad (2-7)$$

und (2-8)

$$G_{MT} = G_1 + \frac{c_2(G_2 - G_1) \cdot G_1}{\frac{6}{5} \left(\frac{K_1 + 2G_1}{3K_1 + 4G_1} \right) \cdot (1 - c_2) \cdot (G_2 - G_1) + G_1}, \quad (2-8)$$

wobei die Eigenschaften des Matrixmaterials K_1 und G_1 sowie die Eigenschaften der Verstärkungsphase K_2 und G_2 mit den jeweiligen Anteilen c_1 und c_2 berücksichtigt werden.

Mithilfe der Gleichung (2-9)

$$E = \frac{9 \cdot K \cdot G}{3 \cdot K + G} \quad (2-9)$$

lässt sich aus den zuvor berechneten Werten der zu erwartende E-Modul bestimmen [33–36].

Wie die elastischen Konstanten ist auch die Festigkeit eine wichtige Eigenschaft, die unter Berücksichtigung verschiedener Abhängigkeiten über die Mikrostruktur beeinflusst werden kann. Porosität und Korngröße sind dabei Faktoren, die einen Einfluss auf die Festigkeit haben. Mit steigender Porosität nimmt die Festigkeit ab. Dies geschieht aufgrund der Auswirkungen auf den mechanischen Spannungszustand im Material. Zum einen reduziert sich durch Porosität das tatsächliche Volumen des Werkstoffs, der einer Belastung ausgesetzt wird, auf einen geringeren Wert. Zusätzlich wirken die Poren als Ausgangspunkte für Risse, die sich im Material ausbreiten können. Neben der Porengröße sind ebenfalls die Porenform und deren Orientierung im Gefüge entscheidend, schematisch dargestellt in Abbildung 2.2.

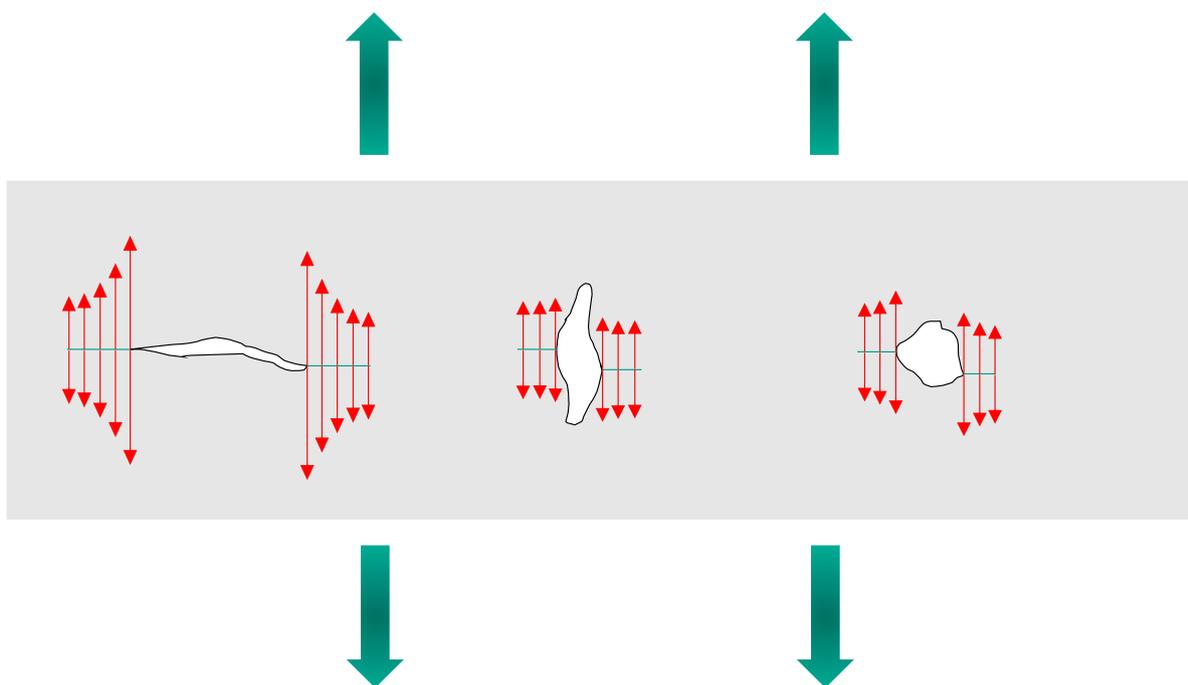


Abbildung 2.2: Spannungsüberhöhung an Poren in der Mikrostruktur, abhängig von der Porenform und -orientierung relativ zur Belastungsrichtung

Spitz zulaufende Poren wirken stärker spannungsüberhöhend als runde Poren. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Abhängigkeiten modelliert und diese Modelle um Formfaktoren zur Porengeometrie erweitert, um das Materialverhalten realitätsnäher

abzubilden. Zusätzlich wurde für keramische Materialien mit grobkörnigem mikrostrukturellem Aufbau eine Abnahme der Festigkeit festgestellt. Dieser Effekt wird beispielsweise ausgelöst durch das Vorhandensein von Korngrenzen in oberflächennahen Bereichen, welche den Ausgangspunkt für die Rissausbreitung darstellen können. Grobe Körnungen bewirken dabei größere Ausgangsdefekte im Vergleich zu Gefügen mit einer feineren Korngröße d , angedeutet in Abbildung 2.3.

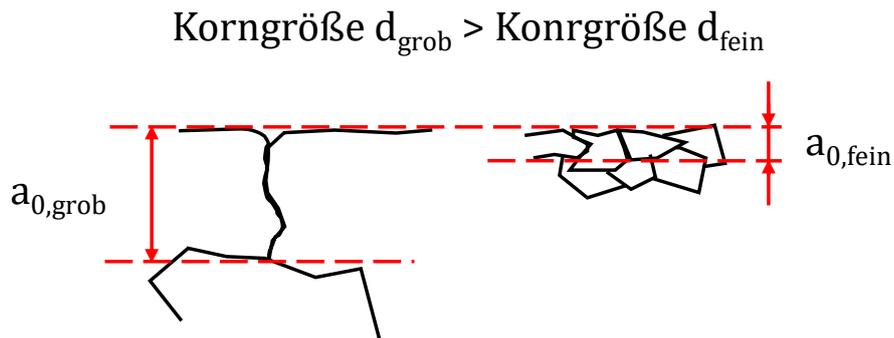


Abbildung 2.3: Schema zum Einfluss der Korngröße auf die Defektgröße im Randbereich, für eine grobkörnige und eine feinkörnige Keramik

Bei metallischen Werkstoffen stellen Korngrenzen ein Hindernis für die Versetzungsbewegung dar und verursachen dadurch einen festigkeitssteigernden Versetzungstau. Größere Körner bedeuten dabei eine geringere Anzahl an Korngrenzen und damit eine Reduktion dieses Effekts. Des Weiteren wurde festgestellt, dass große Körner häufiger im Zusammenhang mit Defekten wie Poren oder Einschlüssen auftreten und dadurch die Festigkeit ebenfalls reduziert wird. Nach R.W. Rice [37] besteht zwischen der Korngröße und der Materialfestigkeit eine Abhängigkeit von $d^{-1/2}$. Diese Abhängigkeit wurde von McKeown et al. [38] gestützt, ist aber nur für Defektgrößen im Material von $d \approx a$ gültig. Bei größeren im Gefüge auftretenden Defekten sind diese festigkeitsbestimmend [23, 37–42].

Bei Hochtemperaturanwendungen spielen zusätzlich die Thermoschockempfindlichkeit und die Kriech Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Viele Arbeiten befassen sich daher mit Kompositen bestehend aus einer keramischen Matrix in Kombination mit einer eigenschaftsbeeinflussenden zweiten Phase. In der refraktären Anwendung sind kohlenstoffgebundene Keramiken oder mullithaltige

Verbundwerkstoffe weit verbreitet [32, 43–61]. Diese werden eingesetzt für Gießpfannen, Hitzeschilde, Auskleidungen oder Schmelzfilter in der metallverarbeitenden Industrie. Durch Zugabe einer Zweitphase wie beispielsweise Kohlenstoff werden die thermomechanischen Eigenschaften beeinflusst. Die Kohlenstoffpartikel erhöhen dabei die Thermoschockbeständigkeit aufgrund der Ausbildung eines Mikroriss-Netzwerks in der keramischen Matrix, die thermische Leitfähigkeit nimmt zu und die thermische Masse der Bauteile kann gleichzeitig verringert werden. Nachteilig sind die ablaufenden Reaktionen im Kontakt mit metallischen Schmelzen. So führen die kohlenstoffgebundenen Verbundwerkstoffe zu einer Anreicherung der Schmelze mit Kohlenstoff sowie zur Ausgasung in Form von CO oder CO₂ und die mullithaltigen Werkstoffe beginnen sich zu zersetzen und bilden beispielsweise durch Reaktion von Aluminiumschmelzen mit Silizium [52] intermetallische Phasen [44–61]. Aufgrund dieser Defizite bei der Verwendung kohlenstoffgebundener oder mullithaltiger Verbundwerkstoffe ist es ein Anliegen der Forschungsgruppe FOR3010, im Kontext derer diese Arbeit durchgeführt wurde, Verbundwerkstoffe zu erforschen und zu entwickeln, bei welchen auf den Einsatz der zuvor genannten Zweitphasen verzichtet werden soll.

Abhängig von den Phasenanteilen können zusätzlich funktionale Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit in Verbundwerkstoffen etabliert werden. Eine wichtige Größe ist dabei die Perkulationsgrenze. Diese gibt den minimalen Phasenanteil einer elektrisch leitfähigen Komponente in einer elektrisch isolierenden Matrix an, ab welchem ein durchgängiges elektrisch leitfähiges Netzwerk ausgebildet wird. Ab diesem Volumengehalt stellt sich makroskopisch ein elektrisch leitfähiges Materialverhalten ein. In der Literatur werden hierbei Werte im Bereich von 15 – 25 Vol.-% beschrieben, wobei ebenfalls eine Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Partikelform und dem Vorhandensein einer Glasphase im Verbundwerkstoff besteht und die Perkulationsgrenze dadurch beeinflusst werden kann, wie in Abbildung 2.4 angedeutet. Elektrisch leitfähige Korngrenzphasen dienen dabei als elektrisch leitende Pfade, die eine Kontaktierung der metallischen Phasen in den Verbundwerkstoffen zur Folge haben. Daraus ergeben sich im Vergleich zu Materialien ohne leitfähige Korngrenzphase geringere

Perkulationsgrenzen. Eine Änderung der Form der elektrisch leitfähigen Phase in einem Verbundwerkstoff kann die Wahrscheinlichkeit der Interkonnektivität der leitfähigen Komponente erhöhen und damit ebenfalls die Perkulationsgrenze zu geringeren Werten verschieben. [10, 31, 47, 62–72].

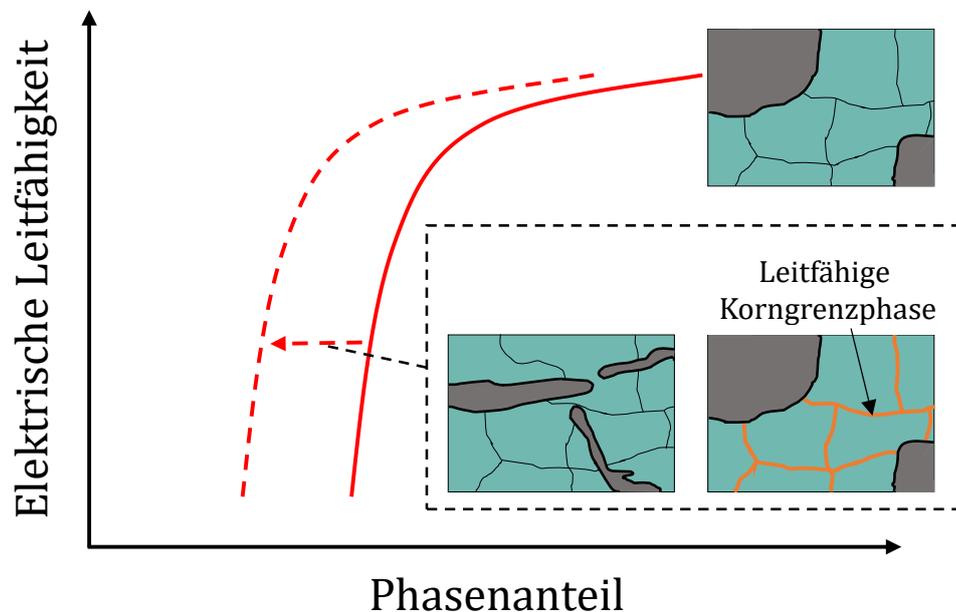


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Perkulationsgrenze von der Partikelform und vorhandenen Fremdphasen

2.4 Verbundwerkstoffe Nb- und Ta-Al₂O₃

Verbundwerkstoffe, welche in einem breiten Temperaturbereich eingesetzt werden, müssen unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Zum einen dürfen die Materialien über den gesamten Temperaturbereich nicht abdampfen. Des Weiteren sollten die gewählten Komponenten chemisch stabil sein, sodass bei Belastungen keine unerwünschten Reaktionsprodukte entstehen, welche die Materialeigenschaften negativ beeinflussen. Zusätzlich darf der Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht zu groß ausfallen, um thermisch induzierte Spannungen in den Grenzflächen zu vermeiden. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit die refraktären Metalle Niob und Tantal in Kombination mit der Feuerfestkeramik Aluminiumoxid untersucht. Neu ist dabei der Ansatz, grobes Korn aus feinen Ausgangspulvern zu synthetisieren und dieses wiederum für die Herstellung grobkörniger

refraktärer Verbundwerkstoffe mit geringer Sinterschwindung zu verarbeiten [73, 74].

Die Auswahl des Al_2O_3 begründet sich dadurch, dass es einen sehr gut und ausführlich untersuchten Werkstoff darstellt. Aluminiumoxid ist in der Anwendung als Hochtemperaturwerkstoff bereits weit verbreitet und wird aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit, seiner chemischen Inertheit, der geringen Reaktionsneigung im direkten Kontakt mit Metallschmelzen und den geringen Kosten häufig eingesetzt. Die unterschiedlichen Prozessierungen mittels (Druck-/Schlicker-/Vibrations-)Gießen, Pressen oder Flamm-spritzen bieten dabei flexible Verarbeitungsmöglichkeiten [13, 59, 75, 76]. Die verwendeten refraktären Metalle Niob und Tantal besitzen gute chemische Inertheit, eine gute elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{Nb}} = 6,3 - 7,7 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\sigma_{\text{Ta}} = 7,4 - 8,9 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und einen Schmelzpunkt von $T_{m,\text{Nb}} = 2460 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T_{m,\text{Ta}} = 2990 \text{ }^\circ\text{C}$ und eignen sich dadurch für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Verwendet werden die Metalle unter anderem bereits in der Medizintechnik, der Luft- und Raumfahrt, der chemischen Industrie und in elektrotechnischen Anwendungen [12, 13, 15, 16, 77–79]. Sie lassen sich gut verarbeiten und sind aufgrund ihrer krz-Struktur selbst bei Raumtemperatur noch gut umformbar. Niob ist im Vergleich zum Tantal preiswerter und ist deshalb für Anwendungen bis ca. $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ gut geeignet. Bei höheren Temperaturen ist die Verwendung von Tantal aufgrund des höheren Schmelz- und Erweichungspunktes zu bevorzugen. Die beiden Metalle Niob und Tantal weisen thermische Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{Nb}} = 7,0 - 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respektive $\alpha_{\text{Ta}} = 6,4 - 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf und liegen damit im Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumoxids von $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6,9 - 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dadurch ergeben sich bei der Kombination der Metalle mit dem Al_2O_3 geringe thermisch induzierte Spannungen und damit auch bei wiederholter thermischer Zyklierung eine gute Langzeitstabilität. Die verwendeten Materialien weisen alle eine sehr unterschiedliche theoretische Dichte auf. Al_2O_3 besitzt mit $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,84 - 4,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ die geringste Dichte, Niob besitzt eine Dichte von $\rho_{\text{Nb}} = 8,57 - 8,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und Tantal eine Dichte von $\rho_{\text{Ta}} = 16,50 - 16,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. In Abbildung 2.5 sind die Dichte und die Biegefestigkeit der Keramik Al_2O_3 und der refraktären Metalle Nb und Ta für unterschiedliche

Materialzustände und Legierungen graphisch gegenübergestellt [11, 13, 15, 16].

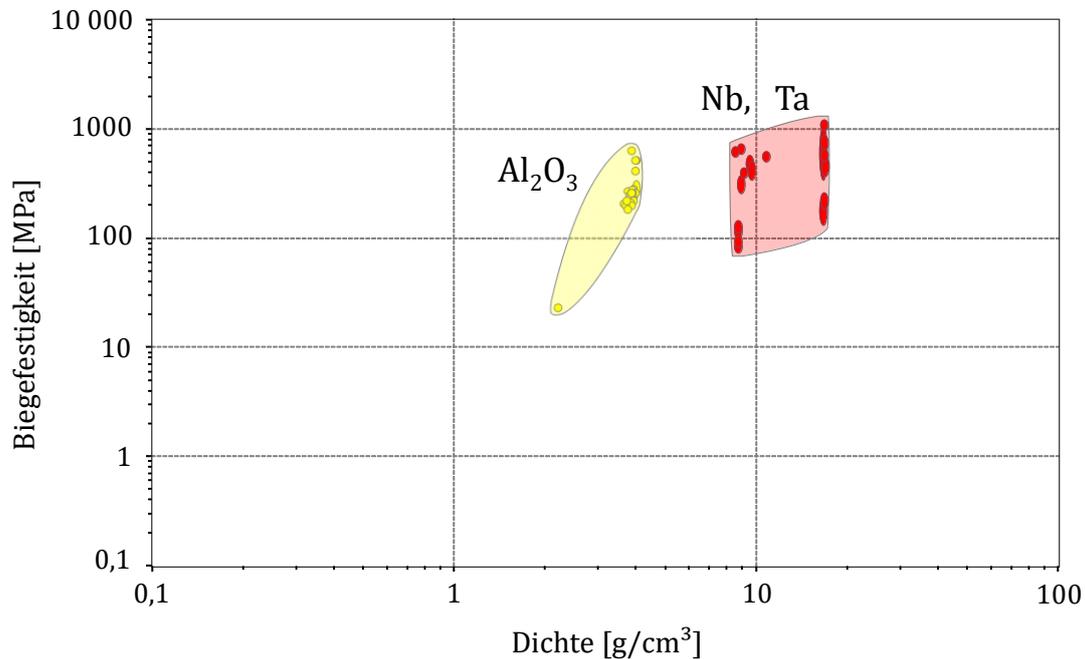


Abbildung 2.5: Biegefestigkeit über die Dichte für Al₂O₃, Nb und Ta in unterschiedlichen Material- und Legierungszuständen [13]

Funktionale Verbundwerkstoffe mit hohem keramischem Anteil bieten durch die geringere Dichte neben den einstellbaren Materialeigenschaften auch ein Leichtbaupotenzial. Die strukturellen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe sind ebenso wie die funktionalen Eigenschaften abhängig von der Materialzusammensetzung. Die mechanischen Kennwerte der verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Mechanische Kennwerte der verwendeten Ausgangsmaterialien Al₂O₃, Niob und Tantal [13]

	E-Modul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Schubmodul [GPa]	Kompressions- modul [GPa]
Al ₂ O ₃	410	250 – 270	145 – 153	254 – 267
Niob	100 – 110	75 – 90	34 – 40	150 – 184
Tantal	175 – 190	135 – 240	64 – 72	182 – 228

Aluminiumoxid bietet hierbei die höchsten mechanischen Kennwerte. Den geringsten E-Modul und die geringste Festigkeit besitzt im Vergleich das

Niob. Aus den mechanischen Kennwerten der einzelnen Komponenten lassen sich mithilfe der zuvor erwähnten Materialmodelle Erwartungsbereiche des resultierenden E-Moduls in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung berechnen, dargestellt in Abbildung 2.6. Diese Materialmodelle geben Anhaltspunkte für mögliche Anwendungsgebiete und dienen als Orientierung für die Werkstoffentwicklung von Verbundmaterialien.

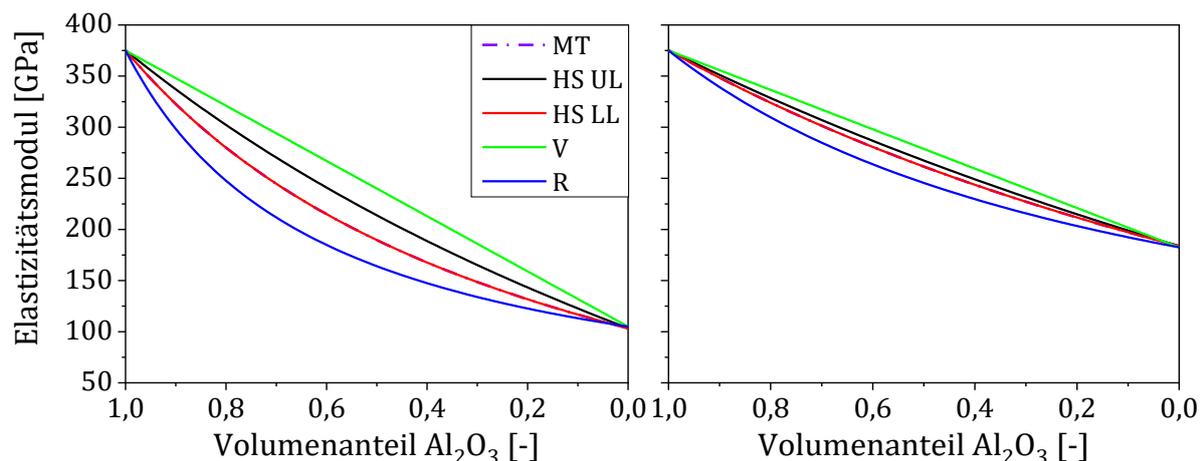


Abbildung 2.6: Berechneter E-Modul der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Mori-Tanaka, Hashin-Shtrikman und Voigt-Reuss für die Verbundwerkstoffe Nb-Al₂O₃ (links) und Ta-Al₂O₃ (rechts)

Das Materialsystem Niob-Aluminiumoxid ist schon seit vielen Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Dafür wurden sowohl Modellproben zur Grenzflächenuntersuchung als auch feinkörnige partikelverstärkte Verbundwerkstoffe synthetisiert. Dies geschah entweder im direkten Kontakt oder unter Einsatz einer schmelzflüssigen Bindephase. Verwendet wurden druckloses Sintern, Heißpressen oder auch das Field Assisted Sintering. Aufgrund der Oxidationsneigung des Niobs und der damit einhergehenden Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck fand das Sintern bei allen Methoden unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum statt [38, 80–96].

Die in der Literatur untersuchten Grenzflächen-Modellproben mit schichtartigen Aufbau zeigten beim Festphasensintern von Niob und Al₂O₃ eine gute mechanische Stabilität mit einer Biegefestigkeit von 720 ± 40 MPa und einer mittels Scherversuch ermittelte Grenzflächenfestigkeit von

290 ± 15 MPa [90]. Aufgrund der geringen Abweichung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den beiden Materialien treten nach dem Sintern keine oder nur sehr geringe thermisch induzierte Spannungen in der Grenzfläche auf. Dies führt dazu, dass die mechanische Festigkeit der Al₂O₃-Nb-Verbunde die Festigkeit von Al₂O₃-Ti-, Al₂O₃-Ni- und Al₂O₃-Fe-Materialpaarungen übertrifft [84]. Beeinflusst werden diese Grenzflächeneigenschaften jedoch sehr stark von vorhandenen Verunreinigungen. Treten im Grenzflächenbereich Reaktionen auf, können die sich bildenden Zwischenschichten die Stabilität der Anbindung zwischen Niob und Al₂O₃ negativ beeinflussen, beispielsweise durch die Ausbildung der Silizide NbSi₂ oder Nb₅Si₃ [38]. Ähnlich verhält es sich wie in [38, 82, 85, 93] untersucht bei der Verwendung von schmelzflüssigen Cu-Bindephasen. Diese zeigen je nach Prozessführung eine schlechte Benetzung der Komponenten und liegen nach dem Sintern als isolierte Inseln in den Kavitäten zwischen dem Niob und dem Aluminiumoxid vor. Durch thermisch induzierte Spannungen können diese Zwischenschichten des Weiteren festigkeitsmindernd wirken. Bei Sintertemperaturen von $T > 1800$ °C findet beim Materialsystem Nb-Al₂O₃ zudem eine merkliche Diffusion des Al₂O₃ in das Niob statt. Die Al-Atome diffundieren dabei durch Leerstellen, während sich die O-Atome über interstiziale Gitterplätze bewegen. Diese Diffusionsprozesse sind stark abhängig von den Sinterbedingungen und können durch angepasste Prozessführung und Sintertemperaturen beeinflusst werden [38, 80–86].

Partikelverstärkte Nb-Al₂O₃-Verbunde zeigen abhängig vom Metallgehalt eine gute Festigkeit von 490 – 680 MPa sowie Risszähigkeiten im Bereich von 2,6 – 8,35 MPa·m^{1/2} [89, 92, 94, 96]. Die relativ hohen mechanischen Festigkeiten und Risszähigkeiten resultieren aus Rissüberbrückungsmechanismen und der plastischen Deformation der eingelagerten Partikel während der Belastung [89, 92, 94, 96, 97]. Von Gutiérrez-González und Bartolomé [87] konnte durch das Einbringen metallischer Drittphasen in eine Y-TZP verstärkte Al₂O₃-Matrix die Umwandlungsverstärkung des ZrO₂ und die Rissüberbrückungsmechanismen des Niob kombiniert und dadurch die Risszähigkeit dieser Materialsysteme gesteigert werden [38, 80, 82–95]. In Dotta et al. [96] wurden Vickershärten an Nb-Al₂O₃-Verbunden mit 15 bzw. 25 Vol.-% Niob ermittelt. Dabei ergab sich mit steigendem

Metallgehalt eine Abnahme der Härte von $16,4 \pm 0,4$ GPa auf $15,0 \pm 0,3$ GPa [96].

Das Materialsystem Ta- Al_2O_3 ist dagegen weniger gut erforscht, jedoch zeigen die durchgeführten Grenzflächen- und Festigkeitsuntersuchungen dieses Materialsystems vielversprechende Ergebnisse für die Anwendung dieser Verbundwerkstoffe in mechanisch belasteten Strukturen [78]. So berichten Huang et al. [78] von Scherfestigkeiten der Grenzflächen im Bereich von 310 ± 80 MPa und Biegefestigkeiten von Schichtverbunden im Bereich 940 – 1090 MPa. Der Riss bei Grenzflächen-Scherung verläuft dabei nicht nur entlang der Grenzflächen, sondern breitet sich auch in die beteiligten Komponenten, in diesem Fall die metallische und die keramische Phase aus [78]. Auch die Untersuchungen der Biegefestigkeit von Schichtverbunden resultieren in einer klaren Bruchkante ohne Delamination [78]. Ähnlich der Verwendung von Niob als zusätzliche Komponente in Y-TZP-verstärktem Al_2O_3 konnten durch den Einsatz von Ta-Partikeln in einer Al_2O_3 -verstärkten ZrO_2 -Matrix die Festigkeit und Risszähigkeit gesteigert werden [98]. Durch die geringe Abweichung in Bezug auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind ebenfalls geringe Spannungen in der Grenzfläche induziert. Auch findet keine ausgeprägte chemische Reaktion zwischen den beiden Werkstoffen statt. Ab Temperaturen $T > 1450$ °C bilden sich durch die Diffusion von Aluminium (Al) und Sauerstoff (O) in das Tantal (Ta) jedoch AlTaO_4 -Zwischenschichten im Grenzbereich aus [11–13, 78, 97].

Neben den zuvor erwähnten Eigenschaften weisen die refraktären Metalle Niob und Tantal sowie das Aluminiumoxid zusätzlich eine gute Biokompatibilität auf. Dieser Fakt ist vor allem für mögliche medizintechnische Anwendungen von Interesse, wie beispielsweise der Einsatz in Hüftgelenken [78, 90, 100]. Nb-Ta-Zwischenschichten in Al_2O_3 -Ti-Verbunden führen zu einer höheren Bruchenergie und einer geringeren Streuung der mechanischen Festigkeitswerte und können als Haftvermittler und für das Design gradierter Materialübergänge eingesetzt werden [100].

Vorteile von Grobkörnungen mit funktionalen Eigenschaften in der Hochtemperaturanwendung

In den letzten Jahren erstarkte das Interesse an gröbkörnigen refraktären Verbundwerkstoffen. Diese Materialien bieten im Vergleich zu feinkörnigen Verbunden verschiedene Vorteile im Bezug auf die Hochtemperaturanwendung. Durch eine Kornvergrößerung wird beispielsweise das Korngrenzgleiten reduziert und das Kriechverhalten dadurch verbessert [23, 37]. Die Thermoschockbeständigkeit wird durch einen höheren Anteil an Porosität und ein dadurch vorhandenes Netzwerk an Mikrorissen sowie einen geringeren E-Modul gesteigert [23]. Von Zienert et al. [73, 101] hergestellte grobkörnige Proben mit einem Nb-Gehalt von 60 - 65 Vol.-% besitzen beispielsweise eine Porosität im Bereich von 30 - 36 %. Die Bruchdehnung der in [73, 102] untersuchten Proben nimmt dabei von 0,08 - 0,18 für die feinkörnigen Werkstoffe auf 0,02 - 0,09 für die grobkörnigen Werkstoffe bei Temperaturen von 1300 °C bzw. 1500 °C ab. Wie in [101] festgestellt, sinken die elastischen Konstanten E-Modul und Schubmodul von 98 auf 46 GPa bzw. 38 auf 25 GPa. Des Weiteren reduziert sich die elektrische Leitfähigkeit von grob- zu feinkörnigen Verbundwerkstoffen von 448 auf 111 S·cm⁻¹ [102]. Die verringerte Wärmeleitfähigkeit der grobkörnigen, porösen Verbunde stellt dabei eine weitere Limitierung bei der Gestaltung grobkörniger refraktärer Verbundwerkstoffe dar, die ein gezieltes, anforderungsspezifisches Design der Komposite voraussetzt [4, 37, 103, 104]. Ein Vorteil, den grobkörnige Materialien gegenüber feinkörnigen Verbunden bieten, ist, dass während des Sinterns nur geringe Schwindungen auftreten und die Bauteile bereits endkonturnah gefertigt werden können. So verzeichnen Zienert et al. [73] bei der Verarbeitung grobkörniger Materialien Schwindungen von 0,8 % im Vergleich zu Schwindungen im Bereich von 2,1 - 2,7 % bei der Verarbeitung feinkörniger Verbundwerkstoffe. Dies macht aufwendige Nachbearbeitungen nach dem Sintern überflüssig. Die gezielte Synthese funktionaler Grobkörnungen für die Weiterverarbeitung bietet ebenfalls den Vorteil, Verbundwerkstoffe mit mehrskaligem mikrostrukturellem Aufbau herstellen zu können. Die unterschiedlichen Herstellungsmöglichkeiten solcher funktionaler Grobkörnungen beispielsweise via Backenbrechen feinkörniger Proben oder über eine

Alginatrouten wurden in [101, 105–108] thematisiert. Welchen Einfluss unterschiedliche Herstellungsmethoden auf die Werkstoffeigenschaften unter Belastung haben, zeigen Günay et al. [107]. Die Druckfestigkeit der untersuchten Materialien nimmt von grobkörnigen zu feinkörnigen, gegossenen und extrudierten Proben ab. Die Unterschiede sind dabei auf die Partikelgröße, die Porosität und das Fließverhalten bei erhöhter Temperatur zurückzuführen [107].

3 Versuchsbeschreibung

Dieses Kapitel befasst sich mit der experimentellen Durchführung der Pulveraufbereitung, der Probenherstellung und der Eigenschaftsuntersuchungen der hergestellten Materialien.

3.1 Pulveraufbereitung und -charakterisierung

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Pulver erfolgte mit einem Partikelgrößenmessgerät 1064 der Firma CILAS mithilfe von Laserbeugung.

Mittels Simultaner Thermischer Analyse (STA) wurden die metallischen Ausgangspulver hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens an sauerstoffhaltiger Atmosphäre analysiert. Hierfür kam eine Anlage vom Typ STA 449 F3, Jupiter der Firma Netzsch Gerätebau GmbH zum Einsatz. Die beiden Ausgangspulver durchliefen dabei jeweils ein definiertes Temperaturprofil mit einer Aufheizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 30 °C auf 1000 °C unter geregelter Atmosphäre. Die Atmosphäre setzte sich jeweils aus 20 % Sauerstoff (O) und 80 % Stickstoff (N) zusammen. Die Aufzeichnung der ablaufenden Reaktionen der Metalle mit dem Luftsauerstoff während des Versuchs erfolgte mithilfe einer Differenz-Thermoanalyse (DTA) und einer Thermogravimetrie.

Für die Verarbeitung zu Massivproben und die anschließende Untersuchung der Materialeigenschaften wurden die verwendeten Ausgangspulver in einem ersten Prozessschritt gemischt. Die Zusammensetzungen der Pulver variierten hierbei stufenweise zwischen 0 und 100 Vol.-% Metallgehalt. Dazu erfolgte eine Einwaage der Pulver in bestimmten Mischungsverhältnissen mit anschließender Homogenisierung im trockenen Zustand mithilfe eines Taumelmischers Turbular Tumbler vom Typ T2C der Firma WAB AG Maschinenfabrik (Basel, Schweiz) für 10 min. Die Mischungsverhältnisse der Ausgangspulver werden im Verlauf dieser Arbeit in Vol.-% angegeben und im Text beispielsweise mit 40-60 gekennzeichnet, wobei sich die erste Angabe auf den Metallgehalt und die zweite Angabe auf den

Keramikgehalt beziehen, z. B. Nb-Al₂O₃ 40-60 mit 40 Vol.-% Metall und 60 Vol.-% Keramik.

3.2 Verdichtung über Field Assisted Sintering Technique

Field Assisted Sintering Technique (FAST) bezeichnet ein druckunterstütztes Sinterverfahren. Bei diesem Verfahren wird während des Sinterns zeitgleich ein axialer Druck auf eine Pulverschüttung bzw. eine Probe ausgeübt. Der große Unterschied zu konventionellen Sinterverfahren besteht darin, dass die Sintertemperatur nicht durch externe Heizelemente, sondern durch das Anlegen eines elektrischen Stroms innerhalb des zu sinternden Materials bzw. im umschließenden Presswerkzeug erzeugt wird. Diese Art der Erwärmung wird als „Joule-Heating“ bezeichnet. Bei elektrisch leitfähigen Pulvern und Proben kann der Strom direkt durch die zu verarbeitenden Materialien fließen und dadurch innerhalb der zu erzeugenden Bauteile die benötigte Temperaturerhöhung auslösen. Bei elektrisch isolierenden Materialien fließt der Strom durch das elektrisch leitfähige Presswerkzeug und die Wärme wird durch direkten Kontakt zwischen der Probe und dem Matrize-Stempel-Aufbau von außen in das Bauteil eingeleitet. Der Prozess findet dabei meist unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre statt [109–112].

Bei diesem Sinterverfahren können sehr hohe Aufheizraten von 100 – 300 K·min⁻¹ realisiert und die benötigten Prozesszeiten im Vergleich zu konventionellen Sintermethoden deutlich reduziert werden. Dadurch können beispielsweise gezielt feinkörnige Mikrostrukturen erreicht werden. Durch das Aufbringen eines axialen Drucks während des Sintervorgangs können allerdings auch Anisotropieeffekte im Material erzeugt werden, die je nach Anwendung zu berücksichtigen sind [92, 110, 112, 113].

Der Prozess bietet auch die Möglichkeit, selbst schlecht sinternde Werkstoffe wie beispielsweise refraktäre Materialien zu verdichten [110, 112].

Zur Durchführung der feld- und druckunterstützten Sinterversuche wurde ein Field Assisted Sintering System vom Typ HP D 25/1 der Firma FCT Systeme GmbH (Frankenblick, Deutschland) verwendet. Der Aufbau besteht aus einer nach außen abgedichteten Ofenkammer, einer Matrize sowie einem Ober- und einem Unterstempel aus Graphit. Der Oberstempel besitzt auf der Oberseite eine zentrale Sacklochbohrung, die 5 mm oberhalb der Stempelfläche endet. An dieser Stelle wird während des Sintervorgangs die Temperatur mittels Pyrometer überprüft. Zwischen dem Presswerkzeug und dem zu verdichtenden Material wird zusätzlich eine Graphit-Folie eingebracht, um eine gute thermische und elektrische Kontaktierung des Werkstoffs zu gewährleisten. Der Prozess findet nach mehrmaligem Spülen der Prozesskammer mit inertem Gas, in diesem Fall Argon, unter Vakuum statt.

Die zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 20 mm wurden mit einer Aufheizrate von $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, die Proben mit einem Durchmesser von 40 mm mit $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1600 °C erhitzt, gefolgt von einer 5-minütigen Haltezeit. Während der Haltezeit wurde zeitgleich ein axialer Druck von 50 MPa auf die zu sinternden Materialien ausgeübt und anschließend mit einer Abkühlrate von $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Anlage arbeitet mit einem gepulsten Gleichstrom, wobei die Pulsdauer 25 ms beträgt, mit einer Unterbrechungszeit von jeweils 5 ms. Die angelegte Spannung beträgt dabei maximal einen Wert zwischen 6 – 7 V. Der Anlagenaufbau sowie die Prozessparameter sind in Abbildung 3.1 noch einmal schematisch dargestellt.

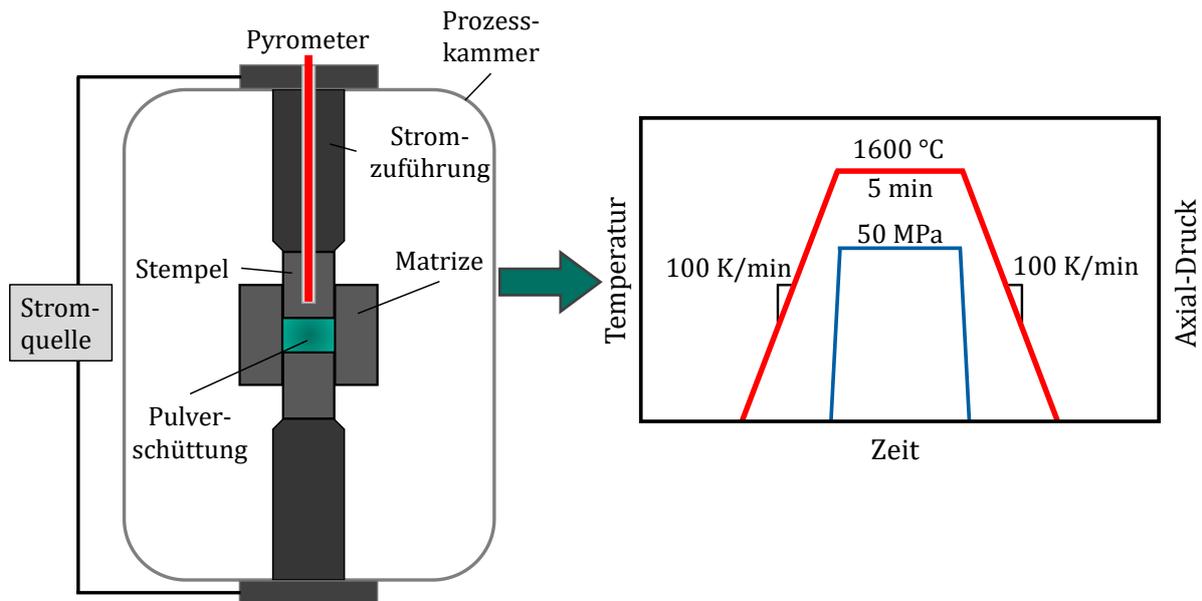


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der FAST-Anlage sowie verwendete Prozessparameter zur feld- und druckunterstützten Verdichtung der Verbundmaterialien

Die Ermittlung der Dichte der hergestellten Proben fand mithilfe der archimedischen Dichtemessung statt. Zunächst erfolgte eine Reinigung der Proben mit anschließender Bestimmung des Gewichts im trockenen Zustand (m_t). Anschließend wurden die Materialien in einem Exsikkator platziert und dieser evakuiert. Nach Einstellen eines Vakuums folgte die Umspülung der Proben mit einer Tränkflüssigkeit, in diesem Fall deionisiertem Wasser, bis diese vollständig bedeckt waren. In diesem Zustand wurden die im Material vorhandenen, nach außen offenen Poren mit Wasser infiltriert. Der Infiltrationsprozess dauerte mindestens 40 min oder so lange, bis an der Probenoberfläche keine Luftblasen mehr zu sehen waren. Anschließend erfolgte die Wiegung der Proben sowohl unter Wasser (m_u) als auch im infiltrierten Zustand an Luft (m_n). Mit den erhaltenen Werten konnte im Anschluss unter Zuhilfenahme der theoretischen Dichtewerte von Wasser (ρ_W) und der Gleichung (3-1) die Probendichte ρ_0

$$\rho_0 = \frac{m_t}{m_n - m_u} \cdot \rho_W \quad (3-1)$$

errechnet werden, siehe auch DIN EN 993-1 [114]. Die relative Dichte ρ_{rel} der Verbundwerkstoffe ergab sich aus dem Quotienten der zuvor

bestimmten Probendichte ρ_0 und der theoretischen Dichte des Verbundwerkstoffs ρ_{theo} nach Gleichung (3-2)

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_0}{\rho_{theo}}. \quad (3-2)$$

Der theoretische Dichtewert ρ_{theo} der Verbundwerkstoffe wurde dabei unter Berücksichtigung der jeweiligen Materialzusammensetzung und der theoretischen Dichtewerte der Ausgangsstoffe Al_2O_3 ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Niob ($\rho_{\text{Nb}} = 8,57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und Tantal ($\rho_{\text{Ta}} = 16,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) mithilfe von Gleichung (3-3)

$$\rho_{theo} = x \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (1 - x) \cdot \rho_{Me} \quad (3-3)$$

berechnet, wobei x für den Volumenanteil der keramischen Phase am Gesamtvolumen des Verbundwerkstoffs steht und es gilt $0 \leq x \leq 1$. Die Gesamtporosität der untersuchten Materialien ergab sich im Anschluss durch Berechnung mit Gleichung (3-4)

$$\pi_t = \frac{\rho_{theo} - \rho_0}{\rho_{theo}} \cdot 100 \%, \quad (3-4)$$

wobei die Gesamtporosität sowohl offene als auch geschlossene Poren beinhaltet [114].

3.3 Mikrostrukturuntersuchung

Die mikrostrukturelle Untersuchung von Materialien stellt einen zentralen Punkt in der Werkstoffentwicklung und -analyse dar. Aus mikrostrukturellen Eigenschaften lässt sich in gewissem Maße und in Abhängigkeit der vollumfänglichen Erfassung aller mikroskopischer Details das Materialverhalten bei unterschiedlichen Anwendungen und Belastungen vorhersagen. Dabei können die Analysemethoden der Mikrostruktur in Verfahren mit Verwendung elektromagnetischer Wellen und Korpuskularstrahlen unterschieden werden [115].

Um die mikrostrukturellen Eigenschaften mit dem makroskopisch zu messenden Materialverhalten zu korrelieren, wurden Proben mit variierender Materialzusammensetzung und unterschiedliche

Untersuchungsmethoden verwendet. Bei den Methoden handelt es sich um die Digital-Mikroskopie (DM), Laserscanning-Mikroskopie (LSM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und die Röntgenbeugung (XRD).

Vor der Betrachtung der Probenoberflächen mithilfe verschiedener Mikroskopie-Methoden erfolgte eine materialographische Präparation aller Proben. Die Präparationsschritte sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Polierschritte zur Oberflächenpräparation für die Mikrostrukturanalyse der untersuchten Materialien

Polierschritt	Anpresskraft [N]	Dauer [min]
20 µm Diamant-Schleifscheibe	35	1,5
15 µm Diamant-Suspension	35	5
9 µm Diamant-Suspension	35	5
6 µm Diamant-Suspension	30	5
3 µm Diamant-Suspension	30	5
1 µm Diamant-Suspension	30	5
0,25 µm Diamant-Suspension	25	4-5

Zur Untersuchung des mikrostrukturellen Aufbaus der Verbundwerkstoffe wurden die DM und die LSM herangezogen. Hierfür kamen die Mikroskope mit der Bezeichnung VHX-6000 Digital Microscope und VK-X 250 Laser Scanning Microscope der Firma Keyence (Neu-Isenburg, Deutschland) zum Einsatz. Die im Lasermikroskop verbauten Objektive ermöglichen Vergrößerungen von 10x, 20x, 50x und 150x. Für die Analyse der Feinstruktur wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Nova NanoSEM der Firma FEI eingesetzt. In diesem Gerät integriert sind Detektoren für Sekundär- und Rückstreuielektronen sowie für die EDX-Messungen an Grenzflächenbereichen und Fremdphasen im Gefüge der untersuchten Materialien.

3.3.1 Laserscanning-Mikroskopie

Die konfokale Laserscanning-Mikroskopie (LSM) ist ein Verfahren, bei welchem die Oberfläche der Probe unter Verwendung eines fokussierten Laserstrahls abgerastert wird. Das Licht wird vom Material reflektiert und

die Materialoberfläche mithilfe eines Detektors bildlich dargestellt. Ein wichtiger Unterschied zur herkömmlichen Lichtmikroskopie ist dabei, dass nur Lichtsignale der im Fokus befindlichen Oberflächenbereiche durch eine Lochblende auf den Detektor treffen und abgebildet werden. Diese im Fokus befindlichen Oberflächenbereiche erscheinen hierbei hell, die nicht im Fokus befindlichen Bereiche dagegen dunkel. Zur vollständigen Darstellung der Probenoberfläche ist es daher notwendig, die Oberfläche wiederholt bei unterschiedlichen Objektivabständen abzurastern. Durch Variation des Abstandes zwischen Objektiv und Probe können so hochauflösende, dreidimensionale Oberflächenprofile erstellt werden.

Die Intensität des reflektierten Laserlichts ist dabei auch abhängig vom betrachteten Material. Je nach Materialzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit sind die Messsignale dadurch unterschiedlich stark ausgeprägt und erscheinen als Kontraste im dargestellten Bild. Die Methode der LSM bietet daher unterschiedliche Möglichkeiten bei der Analyse der mikrostrukturellen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien [116–118].

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein gebündelter Elektronenstrahl beschleunigt und auf die zu untersuchende Probenoberfläche gelenkt. Dort rastert dieser Elektronenstrahl die Oberfläche ab und erzeugt durch Wechselwirkung mit dem Probenmaterial verschiedene Arten detektierbarer Elektronen und Strahlungen. Mithilfe verschiedener Detektoren können die erzeugten Signale erfasst und daraus mikrostrukturelle Abbildungen erzeugt werden [115].

In Abbildung 3.2 ist das Wechselwirkungsvolumen eines auftreffenden Elektronenstrahls mit dem untersuchten Material dargestellt, inklusive der dadurch entstehenden detektierbaren Signale. Daraus ergibt sich, dass bei der Rasterelektronenmikroskopie nicht nur die Materialoberfläche für detektierbare Signale verantwortlich ist, sondern auch darunter liegende Schichten einen Einfluss auf Messergebnisse haben können.

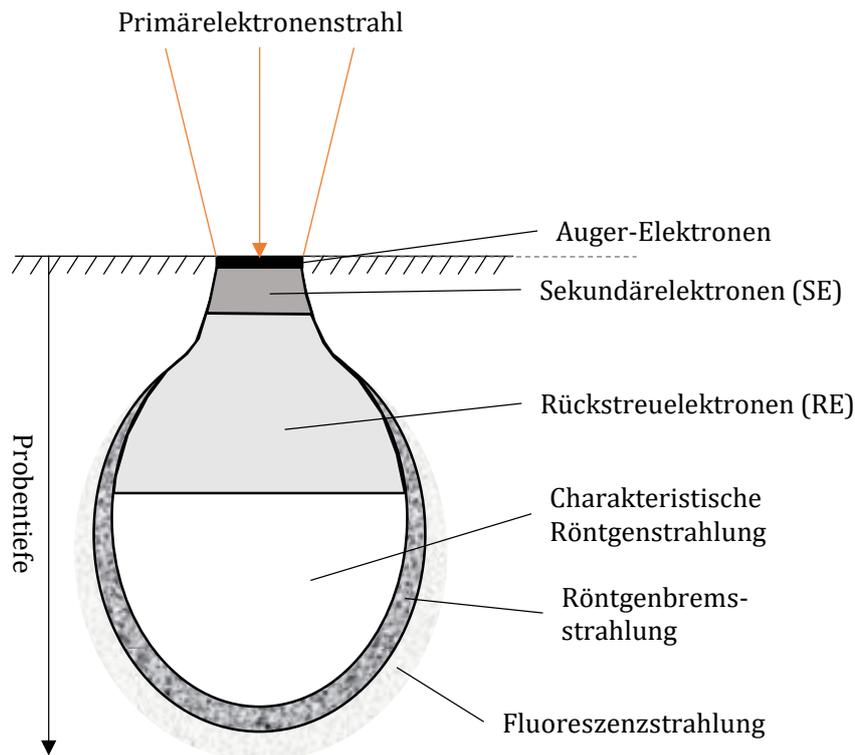


Abbildung 3.2: Wechselwirkungsvolumen von Primärelektronenstrahl und dem untersuchten Material während der Rasterelektronenmikroskopie

Durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung des auftreffenden Elektronenstrahls mit Materialien unterschiedlicher Ordnungszahl entstehen zwischen verschiedenen Phasen in der Mikrostruktur Kontraste, die erfasst werden können. Die Besonderheit und gleichzeitig ein großer Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie ist die große Tiefenschärfe im Vergleich zu anderen Mikroskopie-Methoden. So eignet sich dieses Verfahren beispielsweise besonders gut für die Untersuchung von Oberflächenmorphologien [115].

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Nova NanoSEM 450 der Firma FEI (Hillsboro, Oregon, USA) eingesetzt. Bei den im Hochvakuum verwendeten Detektoren handelte es sich um einen Everhart-Thornley-Detektor (ETD) zur Analyse der im Wechselwirkungsvolumen erzeugten Sekundärelektronen sowie einen Circular Backscatter Detektor (CBS) für die Bildgebung über Rückstreuelektronen. Es wurden sowohl im Hochvakuum als auch im Feinvakuum Aufnahmen der Mikrostrukturen angefertigt. Im Feinvakuum kam zusätzlich ein Gaseous Analytical Detector (GAD) zum Einsatz. Die

verwendete Beschleunigungsspannung des Primärstrahls zur Bilderzeugung wurde im Bereich von 5 – 30 keV variiert.

3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) nutzt den Effekt der Wechselwirkung zwischen energiereicher Strahlung und Materie. Durch das Auftreffen eines energiereichen Elektronenstrahls auf Materie gehen die betroffenen Atome in einen angeregten Energiezustand über. Bei Relaxation in den Grundzustand senden diese Atome charakteristische Röntgenstrahlen in Form von Photonen aus. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Die charakteristischen Röntgenstrahlen besitzen eine elementspezifische Energie, wodurch die in der bestrahlten Probe befindlichen Elemente qualitativ bestimmt werden können. Dabei ist die erhaltene Intensität bei einer Mischung von Elementen proportional zu deren atomarem Anteil im Stoffgemisch, was eine quantitative Analyse ermöglicht. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung tritt weiterhin die sogenannte Bremsstrahlung mit kontinuierlichem Spektrum auf [119, 120].

Die Elementanalyse erfolgt im Falle von EDX-Untersuchungen softwaregestützt. Neben den mathematischen Grundlagen und Vergleichsstandards spielt auch die Probenpräparation eine entscheidende Rolle bei der quantitativen Analyse. So können lokale Inhomogenitäten oder hohe Oberflächenrauheiten zur Beeinflussung der Ergebnisse führen, weshalb die Untersuchungen an polierten Proben stattfinden müssen. Auch Parameter wie die Energie des eintreffenden Elektronenstrahls auf das Probenmaterial und der Messaufbau inkl. Neigungswinkel müssen stets so gewählt werden, dass die erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sind und alle Anregungsenergien möglicher Inhaltsstoffe berücksichtigt werden [119].

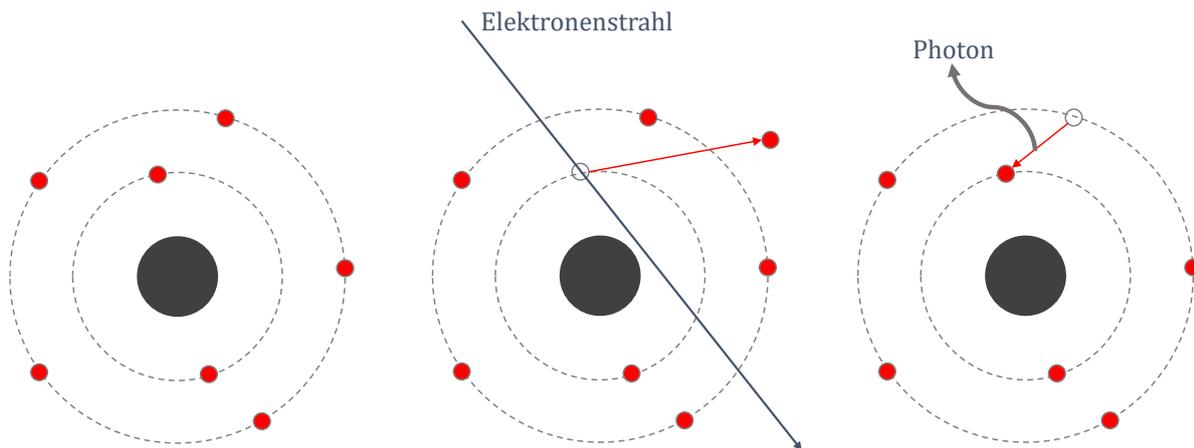


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf bei der Erzeugung/Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung [119-121]

Für die Untersuchungen mittels EDX kam ebenfalls das Rasterelektronenmikroskop vom Typ Nova NanoSEM 450 der Firma FEI zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannungen des eintreffenden Elektronenstrahls für die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung lagen zwischen 10 und 20 keV, um die Atome in den untersuchten Materialien anzuregen. Zur Analyse kam ein Detektor vom Typ XFlash 6-30 der Firma Bruker (Karlsruhe, Deutschland) zum Einsatz. Die qualitative und quantitative Analyse erfolgte mithilfe der Software Eprit 2.0 der Firma Bruker.

Zur Untersuchung der einzelnen Phasen und der Grenzflächen zwischen zwei Phasen wurden neben Punktanalysen und Element-Mapping auch Linienscans über Grenzflächen durchgeführt und die Elemente qualitativ und quantitativ bestimmt.

3.3.4 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ist es möglich, kristalline Materialien anhand ihrer Wechselwirkung mit energiereicher Strahlung und den daraus resultierenden charakteristischen Signalen zu analysieren. Kristalline Materialien sind aus periodisch angeordneten Atomen aufgebaut, die als sich wiederholende Elementarzellen zusammengefasst werden. Durch diesen Aufbau und die Wechselwirkungsweise mit eintreffender energiereicher Strahlung werden Beugungsmuster mit Interferenzen erzeugt. Diese Interferenzen

sind für jedes Materialsystem einzigartig und die Röntgenbeugung wird daher auch als Fingerprint-Methode bezeichnet [119–121]. Der prinzipielle Messaufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

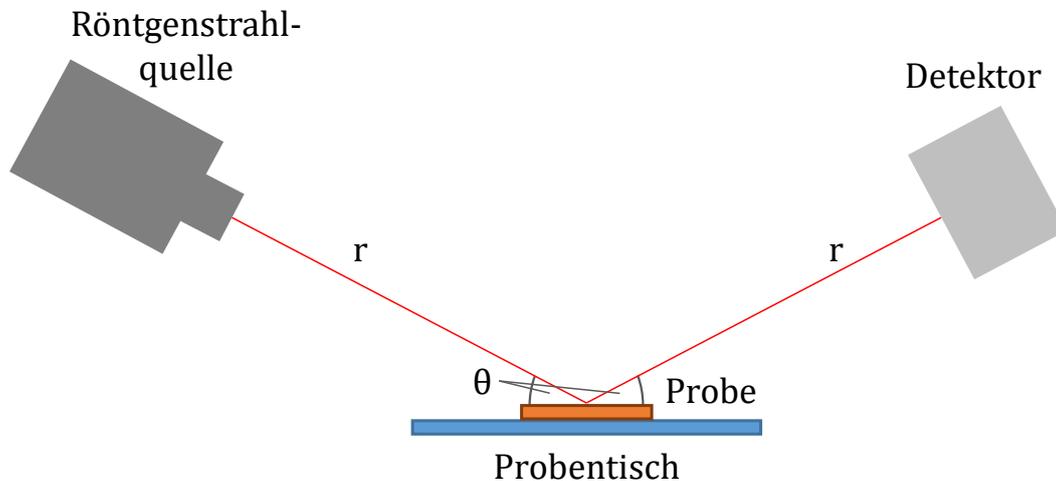


Abbildung 3.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Röntgendiffraktometrie (Bragg-Brentano-Anordnung)

Dieser besteht meist aus einer Röntgenquelle zur Erzeugung energiereicher Strahlung, einem Monochromator, einer sich im Röntgenstrahl befindlichen Probe, einem Detektor zur Erfassung der am Material gebeugten Röntgenstrahlen und diversen Blenden. Der hier dargestellte Aufbau wird auch als Bragg-Brentano-Anordnung bezeichnet, wobei sich die Röntgenquelle und der Detektor auf einer kreisförmigen Bahn mit sich entsprechendem Abstand r befinden. Der Winkel θ , mit welchem die Röntgenstrahlen auf die Probe treffen, wird durch gleichzeitiges Kippen von Quelle und Detektor variiert. Die aufgezeichneten Messsignale zeigen dabei je nach Positionierung der Quelle und des Detektors winkelabhängige Interferenzmuster. Konstruktive Interferenzen treten immer dann auf, wenn die Bragg'sche Gleichung (3-5)

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3-5)$$

erfüllt ist, mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} , dem Glanzwinkel θ , der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung λ und einer ganzen Zahl n , auch Beugungsordnung genannt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bewegt sich dabei im Bereich 10^{-8} bis 10^{-12} m [119–122], wobei für die in

dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen Wellenlängen im Bereich 10^{-10} m verwendet wurden.

Gleichung (3-5) gilt unter der Annahme, dass der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist und die monochromatische Strahlung an den Netzebenen mit dem Abstand d immer gleich gebeugt wird, wie in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

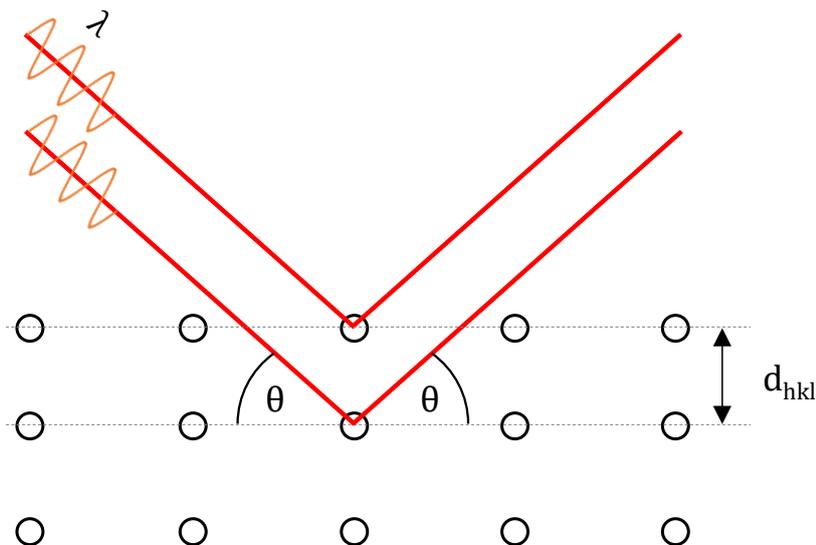


Abbildung 3.5: Schematische Skizze zur Bragg'schen Beugungsbedingung

Die röntgenographischen Untersuchungen der Materialien wurden mithilfe eines Röntgendiffraktometers D8 Advance der Firma Bruker durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Quelle ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) = 1,54059 \text{ \AA}$ [120, 121, 123]), einem Kollimator, einem Probenhalter aus Kunststoff und einem Lynxeye XE-T-Detektor mit zusätzlich vorgeschaltetem Kollimator. Der Aufbau entspricht einer Bragg-Brentano-Anordnung mit einem rotationsgelagerten Probenhalter.

Für die Messungen wurde ein Winkelbereich 2θ von $15 - 95^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und einer Verweilzeit von $0,2 \text{ s}$ pro Schritt verwendet. Die Auswertung und Indizierung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mithilfe von Powder Diffraction Files (PDF-Files) der International Centre of Diffraction Data (ICDD) Datenbank und unter Zuhilfenahme der Software DIFFRAC.EVA V6.0 der Firma Bruker. Das Untergrundrauschen sowie die $K_{\alpha 2}$ -Signale des Diffraktogramms wurden dabei softwaregestützt korrigiert.

3.4 Elektrische Eigenschaften

3.4.1 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Die elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen der Verbundwerkstoffe fanden an Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen statt. Ziel war es, die Perkolationsgrenze und die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von variierenden Metallanteilen zu bestimmen. Für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der unterschiedlichen Verbundwerkstoffe wurden die Materialien wie folgt präpariert.

Der erste Präparationsschritt bestand darin, die Probenoberfläche mittels SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von P600 abzuschleifen. Im Anschluss fand eine Goldbeschichtung der Proben unter Verwendung einer Sputteranlage Q150T ES der Firma Quorum (Laughton, UK) statt. Um auch bei der Untersuchung poröser Materialien auf der kompletten Probenoberfläche eine kontinuierliche Elektrode zu gewährleisten, wurde zusätzlich zur gesputterten Goldschicht eine Schicht Silberleitpaste aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse fand die beschriebene Elektrodenkonfiguration, bestehend aus Gold und Silberleitpaste, bei allen untersuchten Materialien Anwendung.

Nach der Präparation der Werkstoffe erfolgte die Untersuchung der Leitfähigkeiten der Proben mittels 4-Punkt-Messung, schematisch dargestellt in Abbildung 3.6. Für die Tests wurden unter Verwendung einer Keithley 220 Programmable Current Source Ströme von 1 mA, 10 mA und 100 mA an die Proben angelegt und die resultierenden Spannungen mithilfe eines Keithley 2000 Multimeters aufgezeichnet. Die sich daraus ergebenden Materialwiderstände R lassen sich mithilfe der Gleichung (3-6)

$$R = \frac{U}{I} \quad (3-6)$$

berechnen. Dabei ist I die angelegte Stromstärke in mA und U die resultierende Spannung in mV. Unter Anwendung von Gleichung (3-7) berechnet sich im Anschluss der spezifische Widerstand ρ in $\Omega \cdot \text{cm}$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (3-7)$$

und die zugehörige spezifische Leitfähigkeit σ in $S \cdot \text{cm}^{-1}$ durch Bildung des Kehrwerts (Gleichung (3-8))

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (3-8)$$

R ist dabei der zuvor berechnete Materialwiderstand in Ω , A die Querschnittsfläche der Probe in cm^2 und l die Probenlänge und somit der Abstand zwischen den aufgetragenen Elektroden auf der Probenoberfläche in cm [23, 124].

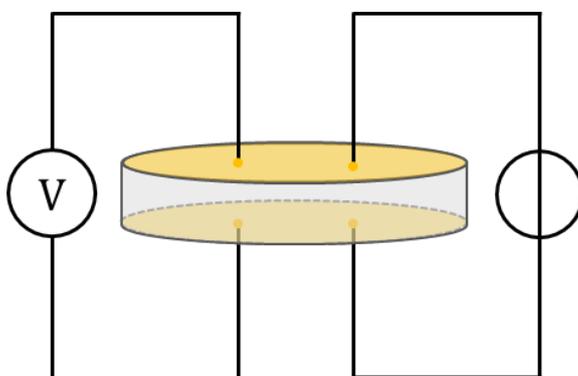


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die 4-Punkt-Messung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Verbundwerkstoffe [101]

Die erhaltenen Ergebnisse wurden den jeweiligen Verbundwerkstoffzusammensetzungen zugeordnet und im Ergebnisteil die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Metallanteils aufgetragen.

3.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften eines Materials sind entscheidend, wenn es darum geht, strukturelle Aufgaben innerhalb eines Systems oder Bauteils zu übernehmen. Dabei ist es unerheblich, ob die Hauptfunktion des Bauteils struktur- oder funktionsbedingt ist. Für den Materialwiderstand gegenüber mechanischen Lasten bestehen in fast allen Anwendungen gewisse Mindestanforderungen, die erfüllt werden

müssen, sei es bei der Herstellung, Installation oder durch thermische und mechanische Einflüsse während des Betriebs. Mechanische Eigenschaften sind auch temperaturabhängig, da bei hohen Temperaturen beispielsweise Diffusionsprozesse wie Kriechen schneller ablaufen als bei Raumtemperatur [23, 125–128, 129]. In dieser Arbeit wird nur auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur eingegangen. Untersuchungen zu Hochtemperatureigenschaften an den aufgeführten Materialien werden in anderen Arbeiten wie z. B. von Zienert et al. [73], Weidner et al. [103] oder Günay et al. [107] thematisiert.

3.5.1 E-Modul-Bestimmung mittels Impulsanregungsverfahren

Der E-Modul der Verbundwerkstoffe wurde mittels Impulsanregungsverfahren bestimmt. Dafür wurden rechteckige Biegestäbchen mit den Abmessungen $2,5 \times 2,0 \times 40 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Proben werden mechanisch zu einer Schwingung angeregt und die Schwingungsdauer mit einem Frequenzanalysator MK 5 der Firma GrindoSonic (Heverlee, Belgien) über ein Mikrofon aufgezeichnet. Aus dieser Schwingungsdauer lässt sich die Schwingungsfrequenz berechnen. Anschließend kann entsprechend der Norm DIN EN 843-2 [130] mithilfe von Gleichung (3-9)

$$E = 0,946 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{l}{h} \right)^3 \left(1 + 6,585 \left(\frac{h}{l} \right)^2 \right) \quad (3-9)$$

mit der Probenmasse m in kg, der Frequenz f in Hz, der Probenbreite b in m, der Probenhöhe h in m und der Probenlänge l in m der Elastizitätsmodul E in Pa des untersuchten Materials bestimmt werden.

3.5.2 4-Punkt-Biegung

Für die Festigkeitsuntersuchung an metallischen Werkstoffen werden häufig Zugversuche verwendet. Aufgrund des spröden Materialverhaltens von Keramiken sowie der sehr aufwendigen Probenpräparation und Versuchsdurchführung, bei der neben den Zug- keine Schubkräfte auftreten dürfen, werden meist Biegeversuche zur Festigkeitsbestimmung

durchgeführt. Hierbei werden vorwiegend der 3-Punkt- und der 4-Punkt-Biegeversuch angewandt. Die Art der Durchführung sowie Vorgaben zur Probengeometrie sind in DIN 843-1 [131] aufgeführt. In beiden Fällen finden die Untersuchungen an Proben mit rechteckigem Querschnitt statt. Die beiden Ausführungsformen unterscheiden sich in der Lagerung der zu untersuchenden Proben. Der Unterschied ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass beim 4-Punkt-Biegeversuch das maximal belastete Volumen der Probe im Vergleich zum 3-Punkt-Biegeversuch größer ist. Anzumerken ist, dass beim Biegeversuch die Randfaser auf der oberen Probenseite einer Druckbelastung und die untere Randfaser einer Zugbelastung ausgesetzt sind. Da Keramiken anfälliger für Zugbelastungen und daraus resultierendes Risswachstum sind, ist der Spannungszustand auf der Zugseite des Biegestäbchens als versagenskritisch anzusehen [23, 131].

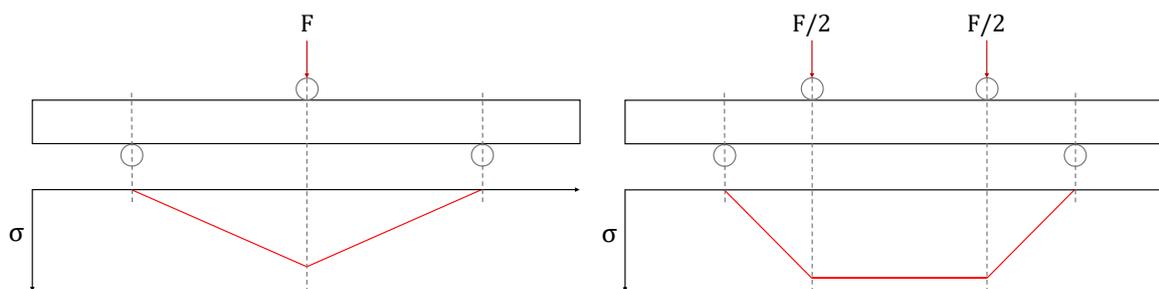


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines 3-Punkt- (links) und eines 4-Punkt-Biegeversuchs (rechts) inkl. Spannungsverteilung entlang der unteren Randfaser der Probe während der Belastung (unten)

Keramische Werkstoffe versagen aufgrund ihres spröden Verhaltens am größten im Probenvolumen vorliegenden Defekt in Form von Poren, Einschlüssen oder beispielsweise Rissen. An diesen Defekten treten lokale Spannungsüberhöhungen auf, welche zum Bruch führen. Aufgrund des größeren belasteten Volumens beim 4-Punkt-Biegeversuch ist die Wahrscheinlichkeit, einen großen, versagenskritischen Defekt zu belasten, größer als beim 3-Punkt-Biegeversuch. Deshalb fallen die Bruchspannungen im 4-Punkt-Biegeversuch, verglichen mit dem 3-Punkt-Biegeversuch, meist geringer aus, bilden das reale Werkstoffverhalten unter Last aber besser ab [23, 131].

Die Festigkeitswerte keramischer Bauteile unterliegen einer gewissen Streuung, welche über statistische Verfahren zusammengefasst und rechnerisch berücksichtigt werden, die sogenannte Weibullstatistik [23, 131, 132]. Bei der zweiparametrischen Weibullstatistik wird eine Probenserie von mindestens 30 Proben untersucht. Die Probengeometrie wird erfasst und die Bruchlast im Biegeversuch experimentell ermittelt. Im Anschluss daran werden im Fall des 4-Punkt-Biegeversuchs die Bruchspannungen σ in MPa mit Gleichung (3-10)

$$\sigma_i = \frac{3l}{bh^2} \cdot F \quad (3-10)$$

berechnet, mit l dem Abstand des inneren zum äußeren Auflager in mm, b der Probenbreite in mm, h der Probenhöhe in mm und F der Bruchlast in N. Diese Spannungen werden im Anschluss der Größe nach sortiert und jedem Wert ein Wahrscheinlichkeitswert P_i über die Gleichung (3-11)

$$P_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3-11)$$

zugewiesen, wobei i der Rang und N die Gesamtzahl der Proben darstellen. Die errechneten Werte können im Anschluss graphisch dargestellt werden. Auf den Achsen werden die Werte nach Gleichung (3-12) und Gleichung (3-13)

$$y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_i} \right) \right] \quad (3-12)$$

$$x = \ln (\sigma_i) \quad (3-13)$$

aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgerade durch die Messpunkte gibt dabei den Weibullmodul m an. Dieser ist ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte und zeigt für hohe Werte eine engere Fehlerverteilung und damit weniger breit gestreute Festigkeitswerte der untersuchten Materialien an. Geringe Werte des Weibullmoduls m sind dagegen ein Indikator für eine breite Fehlerverteilung. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der x-Achse gibt zudem die charakteristische Festigkeit σ_0 der untersuchten Proben an, bei welcher 63,2 % aller Proben

versagen. Mithilfe verschiedener Korrekturfaktoren und Vertrauensbereiche können Unsicherheiten in der Abschätzung von Weibullmodul und charakteristischer Festigkeit in Abhängigkeit von der Probenanzahl ausgeglichen werden, sodass ermittelte Festigkeiten nicht überschätzt werden [132].

In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Biegefestigkeit gemäß DIN EN 843-1 [131]. Verwendet wurde für die Untersuchungen die Ausführungsform A mit den Probenabmessungen $2,5 \times 2,0 \times 25 \text{ mm}^3$. Die Prüfung wurde, wie in Abb. 3.8 schematisch dargestellt, mittels 4-Punkt-Biegung durchgeführt.

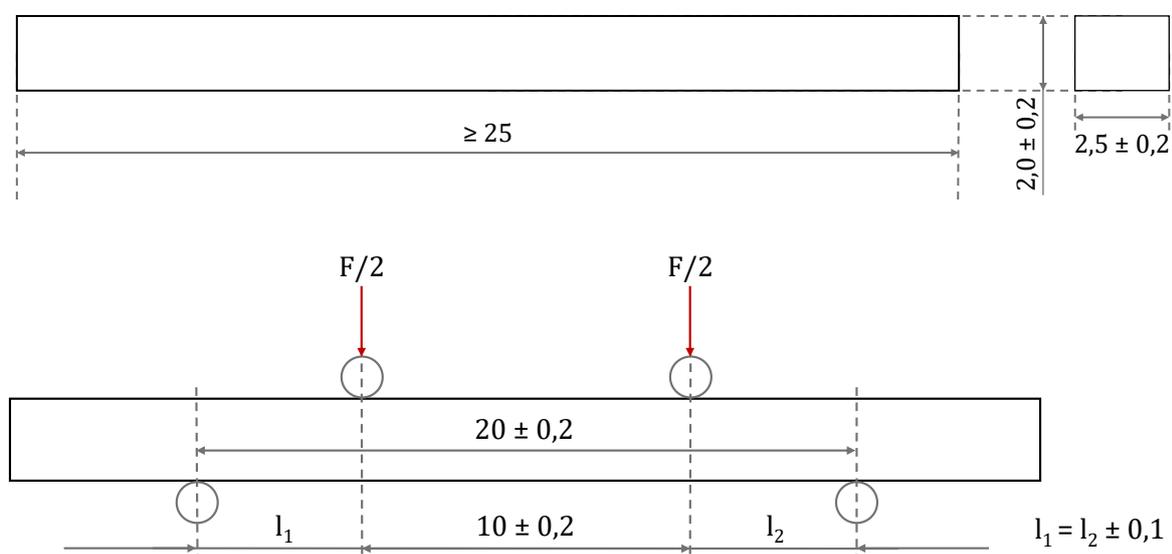


Abbildung 3.8: Probengeometrie der untersuchten Biegestäbchen für die Durchführung der Biegefestigkeitsuntersuchungen (oben) und Anordnung des 4-Punkt-Biegeversuchs (unten)

Die Proben wurden vor der Durchführung der mechanischen Prüfung geometrisch vermessen und die Werte notiert. Die Bruchlasten wurden den entsprechenden Probenabmessungen zugeordnet und die resultierenden Bruchspannungen σ gemäß Gleichung (3-10) berechnet. Die statistische Auswertung der experimentellen Ergebnisse erfolgte mittels Maximum-Likelihood-Methode unter Zuhilfenahme der Software Minitab, gemäß Norm DIN EN 843-5 [132].

3.5.3 Single-Edge V-Notch Beam (SEVNB)

Die Bruchzähigkeit ist ein Maß dafür, wie groß der Widerstand eines Materials gegen Rissausbreitung unter Last ist. Unter Belastung stellt sich, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, an Risspitzen eine Spannungsüberhöhung ein. Diese Spannungszustände werden mithilfe des Spannungsintensitätsfaktors K in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ beschrieben, welcher über Gleichung (3-14)

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (3-14)$$

definiert ist. Hierbei ist σ die anliegende Spannung in MPa, a die Anrisslänge in m und Y ein bauteilabhängiger Geometriefaktor [23, 133, 134].

Um die Bruchzähigkeit bestimmen zu können, werden wie bei der Bestimmung der Biegefestigkeit Proben mit rechteckigem Querschnitt verwendet und über einen 4-Punkt-Biegeversuch belastet. Im Gegensatz dazu besteht der große Unterschied des SEVNB-Verfahrens darin, dass die untersuchten Proben einen scharfen, V-förmigen Kerb im belasteten Volumen aufweisen, welcher als größter, künstlich erzeugter Defekt fungiert, siehe Abbildung 3.9 [23, 28, 133, 134].

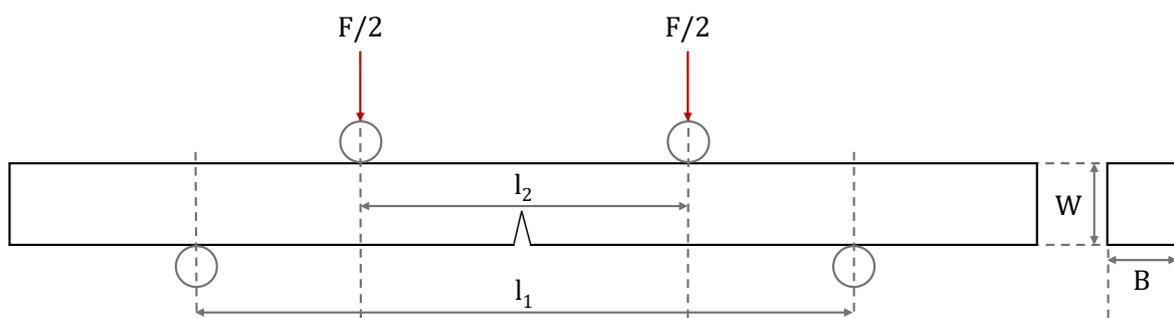


Abbildung 3.9: Gekerbte Probengeometrie bei der Bruchzähigkeitsuntersuchen mittels SEVNB unter Verwendung der 4-Punkt-Biegung

Die Proben- sowie die Kerbgeometrie sind in der Norm DIN EN ISO 23146 [135] festgelegt. Die so ermittelte Bruchzähigkeit wird mithilfe des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_c beschrieben. Hierbei werden drei Belastungsmodi unterschieden:

- Modus I: Zugbelastung, senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung

- Modus II: Schubbelastung parallel zur Rissausbreitungsrichtung
- Modus III: Schubbelastung quer zur Rissausbreitungsrichtung [23, 133, 134]

Der mithilfe der SEVNB-Methode beschriebene Spannungsintensitätsfaktor bezieht sich auf den Modus I und wird daher K_{Ic} genannt. Zur Berechnung der Bruchzähigkeit wird Gleichung (3-15)

$$K_{Ic,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{l_1 - l_2}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1 - \alpha)^{3/2}} Y^* \quad (3-15)$$

verwendet, mit F der Bruchlast in MN, B der Probenbreite in m, W der Probenhöhe in m, l_1 und l_2 dem äußeren und dem inneren Auflagerabstand in m, α der relativen Risstiefe und Y^* einem Geometriefaktor, für den nach Munz und Fett [23] und DIN EN ISO 23146 [135] Gleichung (3-16) gilt

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2}. \quad (3-16)$$

Die relative Kerbtiefe α wird nach dem Biegeversuch an der Bruchfläche vermessen und entspricht der mittleren gemessenen Kerbtiefe im Verhältnis zur Gesamthöhe der Probe [23, 135].

3.5.4 Fraktografie

Die Bestimmung der Biegefestigkeit gibt nur Aufschluss über die vom Probenkörper maximal ausgehaltene Belastung vor dem Bruch. Ein weiteres Element des Bruchverhaltens sind die versagenskritischen Defekte, welche für das Verständnis des Materialverhaltens von entscheidender Bedeutung sind. Deshalb ist ein weiterer Bestandteil der Schadensanalyse die Fraktografie zur Bestimmung des Versagensursprungs des untersuchten Bauteils. Diese Information kann Aufschluss darüber geben, ob es sich bei dem versagenskritischen Defekt um Oberflächenfehler, Fehler bei der Kantenbearbeitung, Inhomogenitäten in der Mikrostruktur oder Einschlüsse handelt [131]. Dazu werden die Bruchflächen der mechanisch gebrochenen Proben mittels Digitalmikroskopie (VHX-6000, Keyence) und Rasterelektronenmikroskopie (Nova NanoSEM 450, FEI) betrachtet, um

mögliche Rissursprünge im mikrostrukturellen Aufbau der untersuchten Materialien auszumachen. Bei starken Abweichungen der Festigkeiten in einer Probenserie können dabei unterschiedliche versagenskritische Defekte möglicherweise bildlich unterschieden werden. Entlang der Bruchkanten kann zudem die Rissausbreitung im Material nachverfolgt werden und in inter- bzw. transkristallin unterschieden werden. Der Rissausbreitungsmodus in Verbundwerkstoffen ist hierbei zusätzlich ein Indiz für die Grenzflächenstabilität der beteiligten Komponenten. Des Weiteren können anhand der Rissflanken Risswiderstandsmechanismen festgestellt werden. Wichtig ist dabei, dass die Bruchflächen der untersuchten Proben nach dem Bruch oder Risswachstum nicht erneuter mechanischer Belastung durch manuelles zusammenfügen der Probenhälften ausgesetzt werden. Auch eine Verunreinigung der Proben durch falsche Lagerung oder Handhabung ist zu vermeiden und die Proben im Zweifelsfall vorsichtig zu reinigen [136].

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den im vorherigen Kapitel beschriebenen experimentellen Untersuchungen aufgeführt.

4.1 Pulvercharakterisierung

4.1.1 Aluminiumoxid

Für die Herstellung der refraktären Verbundwerkstoffe wurden im Zuge dieser Arbeit zwei Aluminiumoxid-Pulver

- Treibacher Alodur WRG 0-0.2 mm der Firma Imerys Fused Minerals Zschorenwitz GmbH, Gräfenhainichen, Deutschland, im Folgenden Alodur und
- Alumina CT9FG der Firma Almatis, Ludwigshafen, Deutschland, im Folgenden CT9FG

mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung verwendet. Die charakteristischen Partikelgrößen der beiden Pulver sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Charakteristische Partikelkennwerte der verwendeten Al_2O_3 -Pulver [137]

Pulverbezeichnung	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
Alodur	44,83	95,78	162,35
CT9FG	0,76	4,35	11,93

Die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Pulver Alodur und CT9FG sind in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellt.

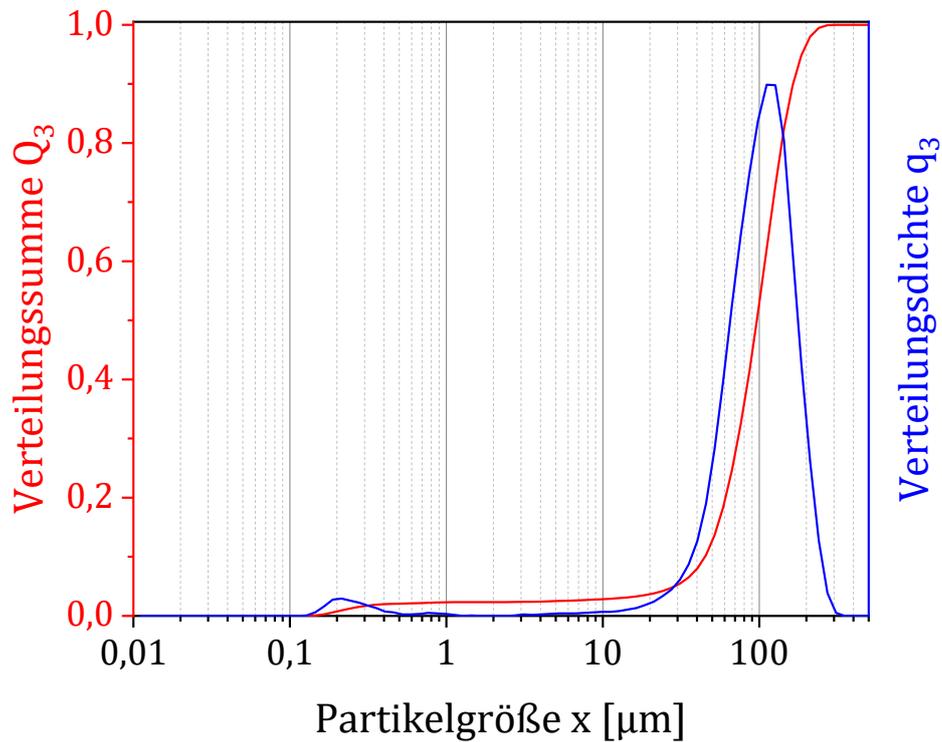


Abbildung 4.1: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Al₂O₃-Pulvers Alodur [137]

Beide Pulver weisen eine bimodale Partikelgrößenverteilung auf, wobei das Pulver Alodur neben den groben Partikeln einen Feinanteil im Bereich 0,1 – 0,5 μm enthält und das Pulver CT9FG im Vergleich zur Primärpartikelgröße grobe Agglomerate mit einem Durchmesser von 8 – 24 μm beinhaltet, welche in REM-Aufnahmen, vergleichbar mit Abbildung 4.3, deutlich zu erkennen waren.

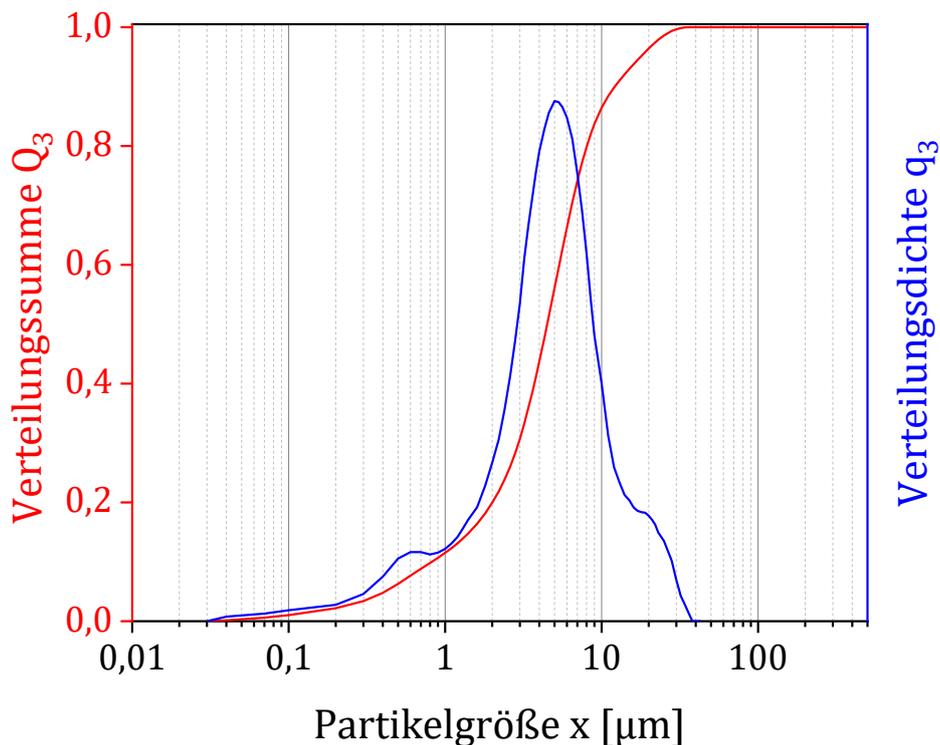


Abbildung 4.2: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Al₂O₃-Pulvers CT9FG [137]

Lasermikroskopische Bilder der Pulver sind zur besseren Visualisierung in Abbildung 4.3 gegenübergestellt. Zu erkennen ist hier der deutliche Unterschied der Partikelgröße der verwendeten Al₂O₃-Pulver.

Das verwendete Aluminiumoxid CT9FG neigt im Ausgangszustand zur Agglomeration und Klumpenbildung. Das grobe Alodur besitzt im Vergleich dazu bessere Rieseigenschaften.

Die Reinheiten der verwendeten Aluminiumoxid-Pulver betragen laut Hersteller für das Alodur $\geq 99,6 \%$ und für CT9FG $\geq 99,5 \%$, wobei es sich bei den Verunreinigungen laut Herstellerangaben um Fe₂O₃, Na₂O und SiO₂ handelt.

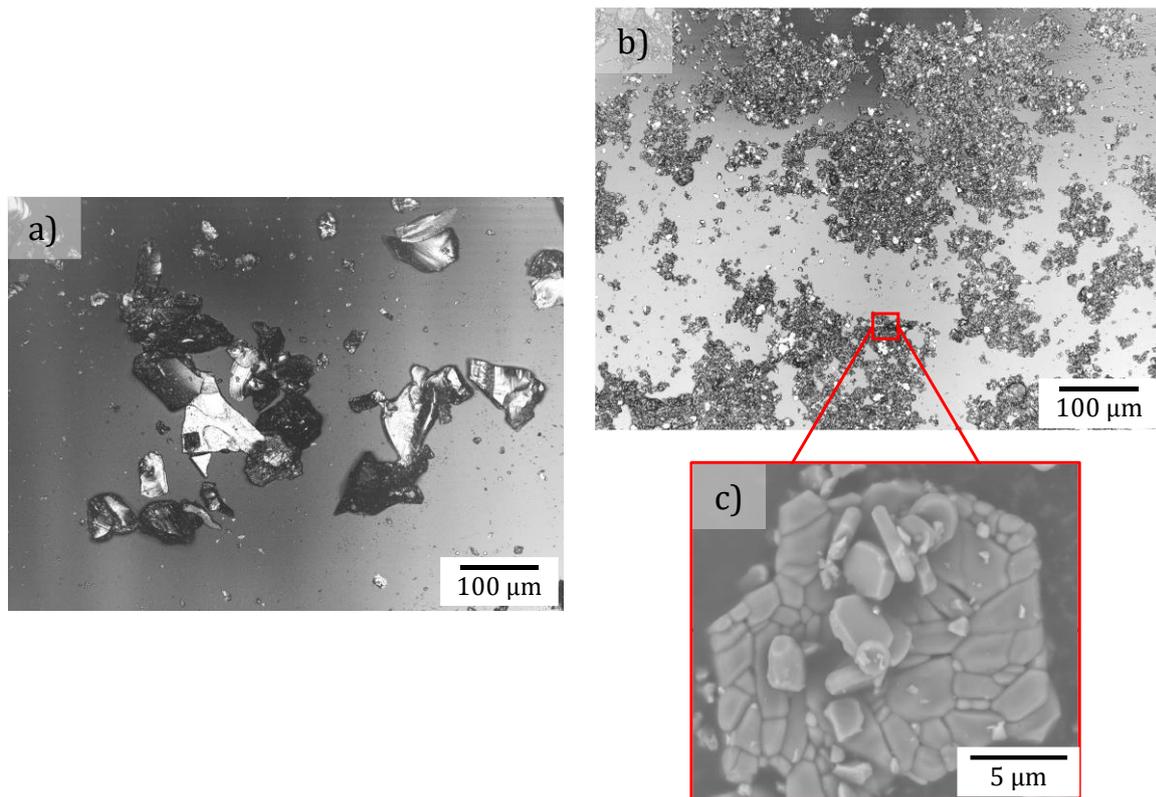


Abbildung 4.3: Laserscanning-Mikroskopie-Aufnahmen der verwendeten Al_2O_3 -Pulver a) Alodur und b) CT9FG sowie REM-Aufnahme c) der in CT9FG vorliegenden Agglomerate [137, 138]

Für die Untersuchung von Grenzflächenreaktionen wurden neben den oben aufgeführten Aluminiumoxidpulvern auch ein hochreines (> 99,99 %) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pulver Taimicron TM-DAR der Firma Taimei Chemicals Co., Ltd. (Minamiminowa, Japan) verwendet. Dieses Pulver weist im Gegensatz zu den zuvor aufgeführten Pulvern eine nanoskalige Partikelgrößenverteilung auf mit einem d_{50} von 0,1 μm .

4.1.2 Refraktär-Metalle Niob und Tantal

Bei den in dieser Arbeit verwendeten refraktären Metallen handelt es sich um

- Niob der Firma EWG Wagner, Weissach, Deutschland und
- Tantal der Firma Haines & Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH, Bonn, Deutschland.

Die zugehörigen charakteristischen Partikelgrößen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Nb- und Ta-Pulver [108, 137, 138]

Pulverbezeichnung	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
Niob	10,79	37,57	78,55
Tantal	6,07	32,18	68,00

Die verwendeten Metalle Niob und Tantal weisen die in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellten Partikelgrößenverteilungen auf. Die Partikelgrößenverteilung des Niob-Pulvers zeigt eine nahezu monomodale Verteilung mit einem sehr geringen Feinanteil bei 0,3 – 0,4 μm , siehe Abbildung 4.4.

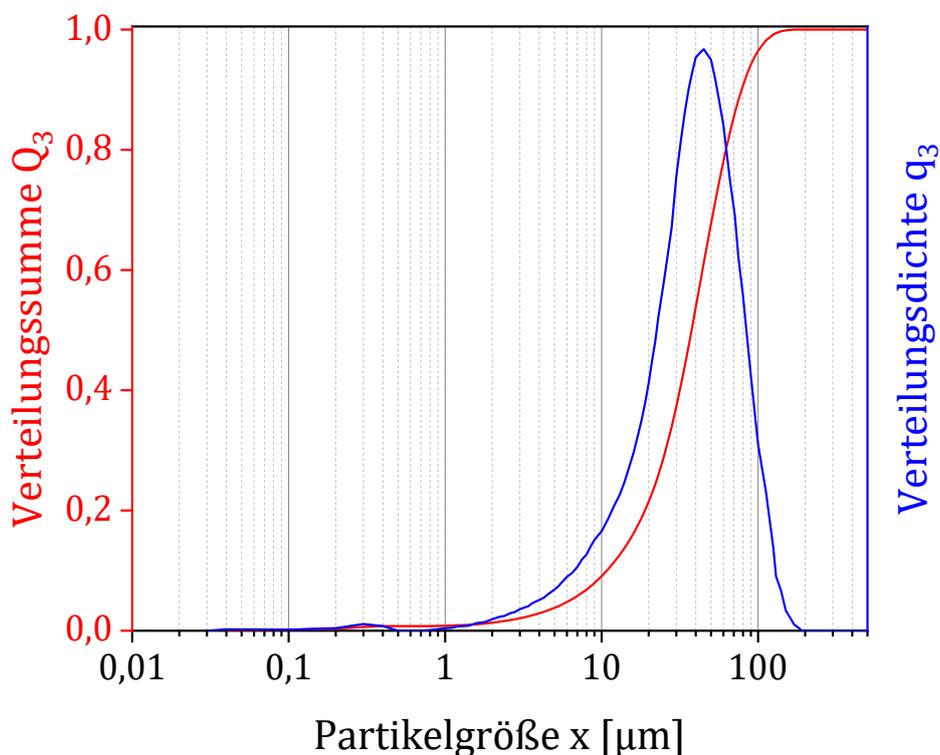


Abbildung 4.4: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Niob-Pulvers [137]

Das Tantal-Pulver weist im Vergleich zum Niob keine monomodale Partikelgrößenverteilung auf. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, besitzt das verwendete Tantal sowohl grobe Körner im Bereich 30 – 40 μm als auch einen Feinanteil mit Partikelgrößen $0,1 < x < 0,8 \mu\text{m}$.

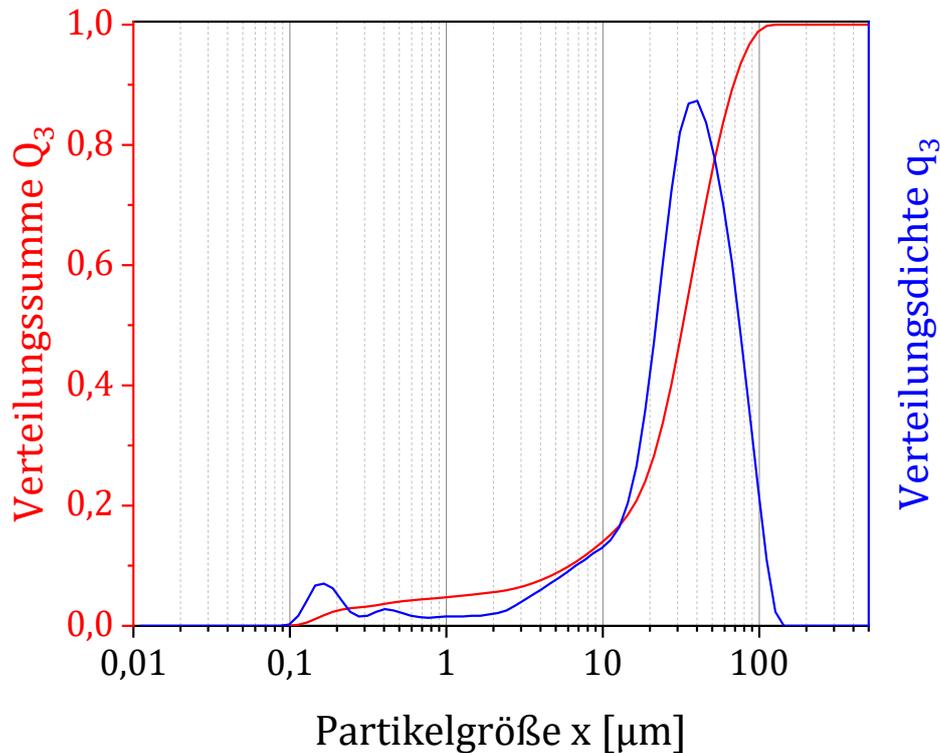


Abbildung 4.5: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Tantal-Pulvers [108]

Diese Verteilungen mit Grob- und Feinanteilen der jeweiligen Pulver sind auch in den Lasermikroskop-Aufnahmen in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 zu sehen. Hier ist vor allem der größere Feinanteil des Ta-Pulvers im Vergleich zum Nb-Pulver zu erkennen. Die Partikelgröße des Grobanteils beim Niob wirkt dagegen feinkörniger als der Grobanteil des Tantals.

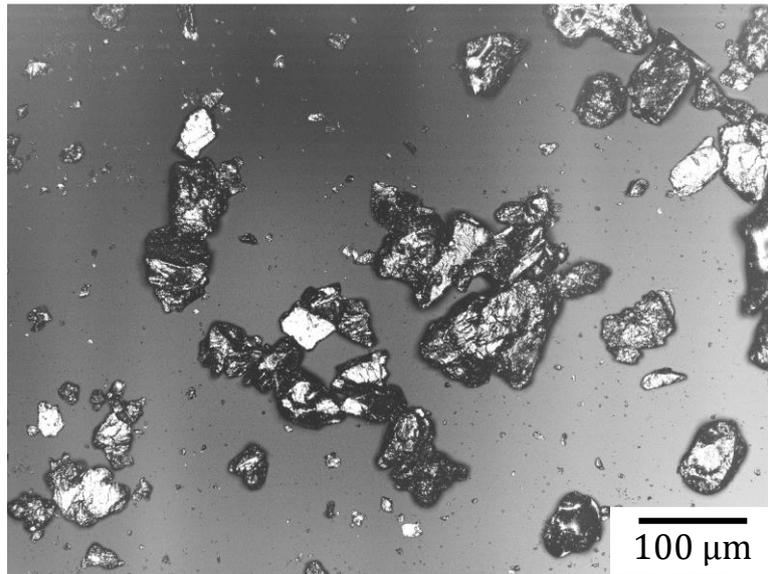


Abbildung 4.6: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme des verwendeten Nb-Ausgangspulvers

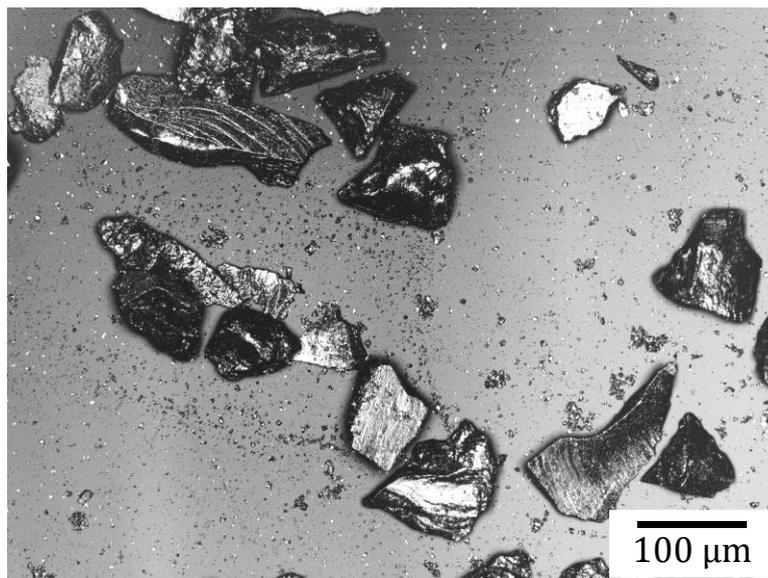


Abbildung 4.7: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme des verwendeten Ta-Ausgangspulvers

Nach Herstellerangaben besitzen die verwendeten metallischen Pulver Niob und Tantal eine Reinheit von > 99,95 %.

4.1.3 Röntgendiffraktometrie

Zusätzlich zu den mikroskopischen Untersuchungsmethoden mittels bildgebender Verfahren wurden auch Röntgendiffraktogramme der Ausgangspulver aufgezeichnet. Diese sind in den Abbildungen 4.8 – 4.10 dargestellt.

Abbildung 4.8 zeigt die XRD-Diffraktogramme der in dieser Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Pulver Alodur und CT9FG inklusive der markierten Referenzdaten im Schaubild. Es ist zu sehen, dass in beiden Ausgangspulvern neben der Komponente Aluminiumoxid auch Peaks auftreten, die sich nicht dem Al_2O_3 zuordnen lassen. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei den beiden verwendeten Pulvern nicht um hochreine Komponenten handelt. Bei den zusätzlich enthaltenen Fremdphasen handelt es sich laut Herstellerangaben und den nachfolgenden EDX-Daten um Verunreinigungen basierend auf Silizium (Si), Natrium (Na) und Eisen (Fe). Die Intensitäten der Fremdphasen in den Diffraktogrammen der beiden Al_2O_3 -Pulver sind für das grobkönige Alodur stärker ausgeprägt, sodass davon auszugehen ist, dass hier mehr Verunreinigungen im Ausgangszustand vorliegen.

Auch die XRD-Diffraktogramme des Niob-Pulvers zeigen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials. In Abbildung 4.9 sind die Aufnahmen des Nb-Pulvers inkl. Referenzdaten dargestellt. Zu sehen ist, dass neben dem Reinmaterial Nb auch Fremdphasen enthalten sind. Eine dieser Fremdphasen konnte als NbO identifiziert werden. Des Weiteren sind Peaks im Diffraktogramm erkennbar, welche sich nicht dem Nb oder NbO zuordnen lassen, jedoch nicht näher bestimmt werden konnten.

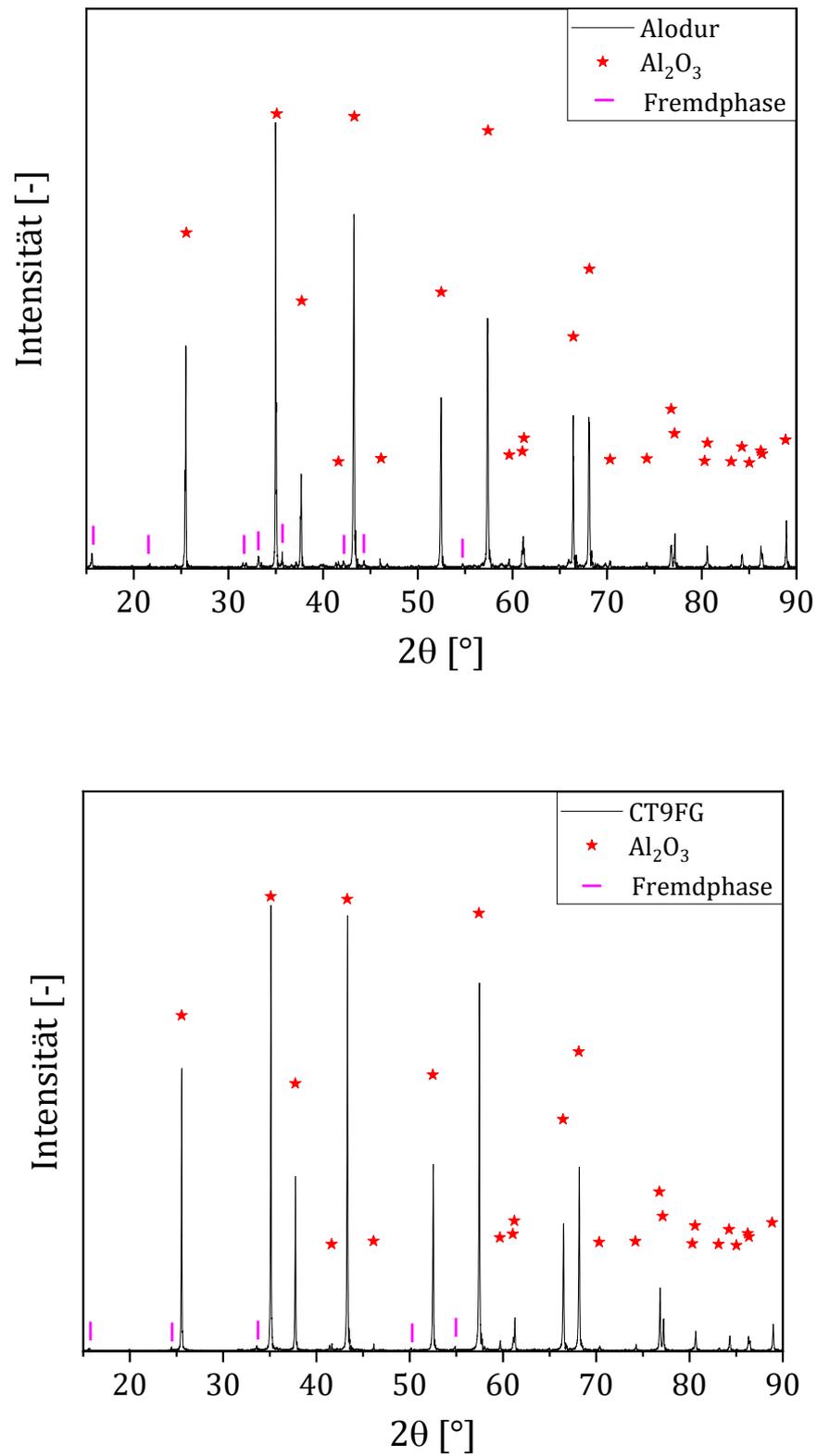


Abbildung 4.8: XRD-Diffraktogramme der Al₂O₃-Ausgangspulver Alodur (oben) und CT9FG (unten) inkl. Referenz

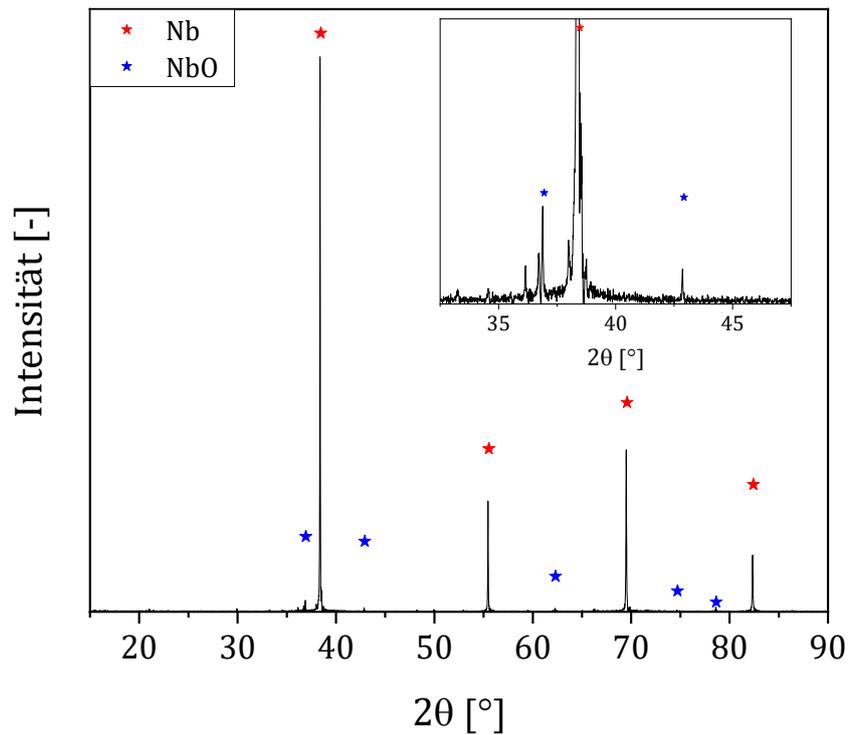


Abbildung 4.9: XRD-Diffraktogramme des Nb-Ausgangspulvers inkl. NbO- und Nb-Referenz [137]

In Abbildung 4.10 sind die XRD-Ergebnisse der Untersuchung des Ta-Ausgangspulvers aufgezeigt. Im Vergleich zu den Al_2O_3 - und Nb-Pulvern sind hier keine Fremdphasen erkennbar. Die Referenz des Tantal passt sehr gut zum aufgezeichneten Diffraktogramm.

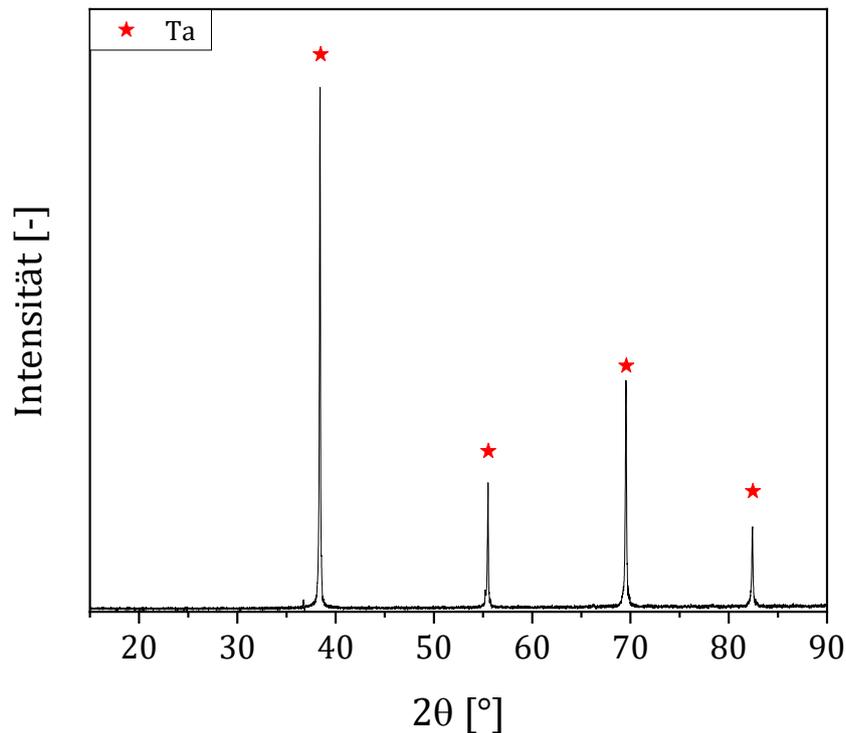


Abbildung 4.10: XRD-Diffraktogramme des Ta-Ausgangspulvers inkl. Referenz [138]

4.2 Oxidationsverhalten der metallischen Ausgangspulver

In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse der STA-Untersuchung der metallischen Ausgangspulver dargestellt. Die mittels DTA gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass eine verstärkte Oxidationsreaktion der refraktären Metalle mit Sauerstoff bei unterschiedlichen Temperaturen auftritt. Beide Pulverproben zeigen zu Beginn eine sehr langsame Reaktion, welche mit steigender Temperatur schneller abläuft. Ab einem bestimmten Punkt setzt für das jeweilige refraktäre Metall eine verstärkte Oxidationsreaktion ein und die Kurven weisen einen parabelförmigen Verlauf auf. Das Niob zeigt diesen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ab einer Temperatur von etwa 445 °C. Das Tantal beginnt ab einer Temperatur von ca. 550 °C verstärkt zu oxidieren.

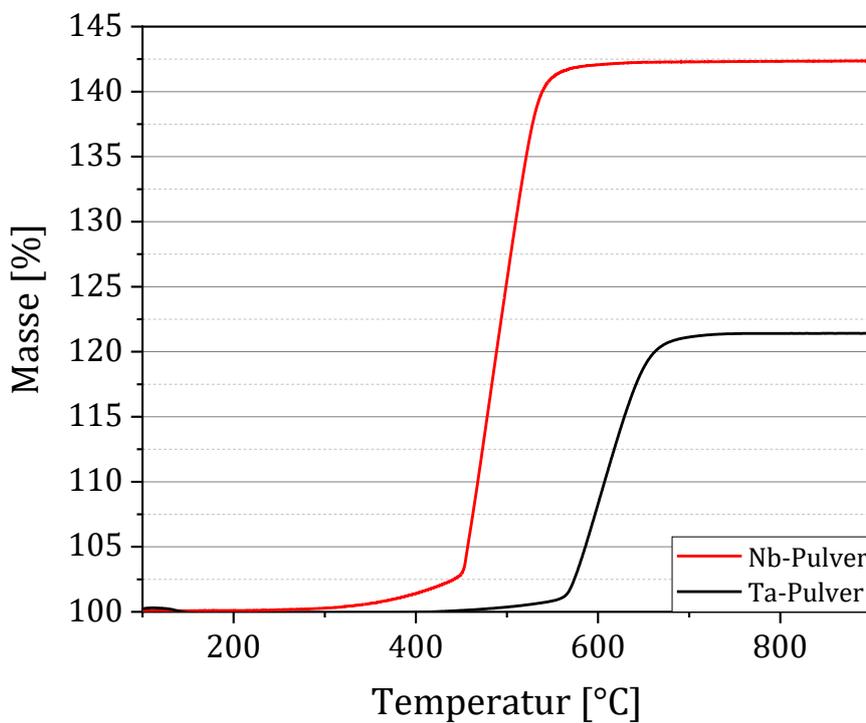
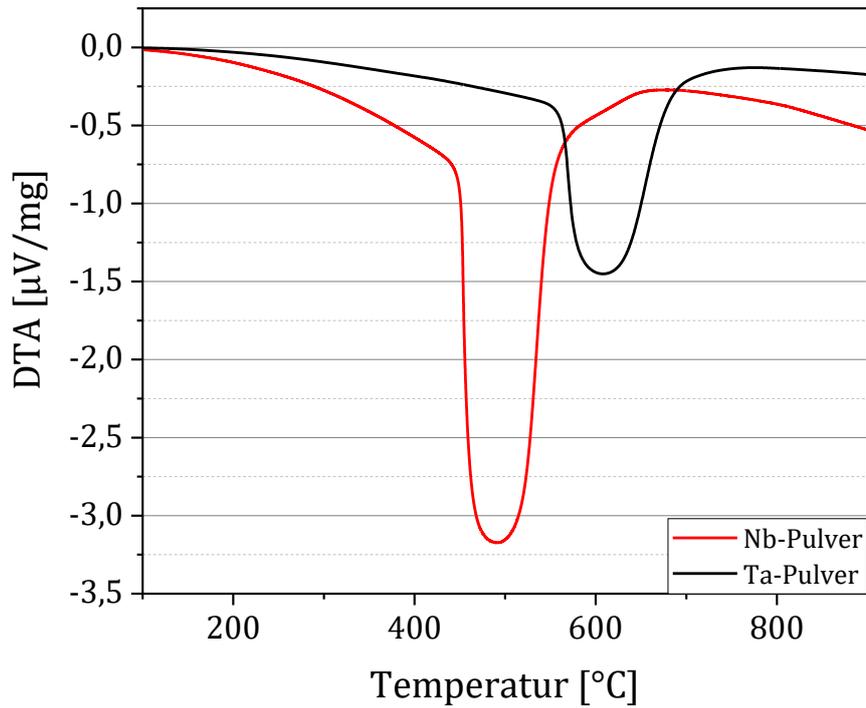


Abbildung 4.11: Mittels DTA und TG-Analyse untersuchtes Oxidationsverhalten der verwendeten metallischen Ausgangspulver Nb und Ta

Die Thermogravimetrie zeigt entsprechend der Oxidationsreaktion eine rasche Massezunahme mit Einsetzen der Oxidation und stabilisiert sich im Anschluss entsprechend dem Ende der Oxidationsreaktion schnell auf einen Endwert. Die Massezunahme beträgt nach Abschluss der Oxidation für das Niob etwa 42,40 % und für das Tantal etwa 21,43 %.

Nach der Oxidation der metallischen Ausgangspulver wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt, um die Oxidationsstufe der Metalloxide zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

Die abgebildeten XRD-Daten der oxidierten Metallpulver zeigen, dass eine vollständige Oxidation stattfindet und die refraktären Metalle in den stabilen Konfigurationen Nb_2O_5 und Ta_2O_5 vorliegen.

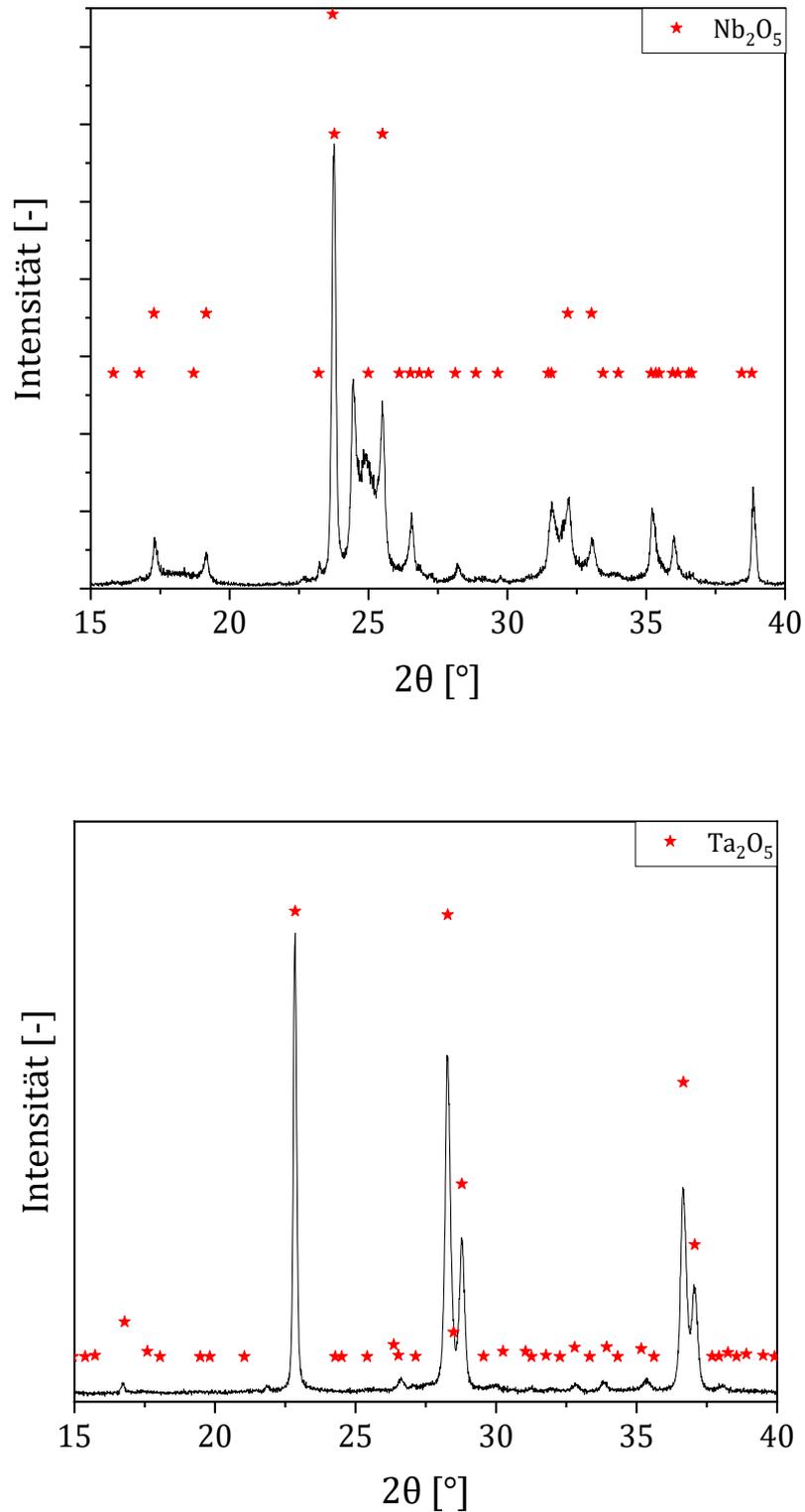


Abbildung 4.12: XRD-Analyse der verwendeten Metallpulver Nb (oben) und Ta (unten) nach der vorhergehenden STA-Untersuchung

4.3 Verdichtungsverhalten

Die mithilfe der in Kapitel 3.2 beschriebenen Sinterbedingungen hergestellten Proben wurden zunächst auf ihre Dichte untersucht. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 für die Materialsysteme Nb-Al₂O₃ bzw. Ta-Al₂O₃ dargestellt.

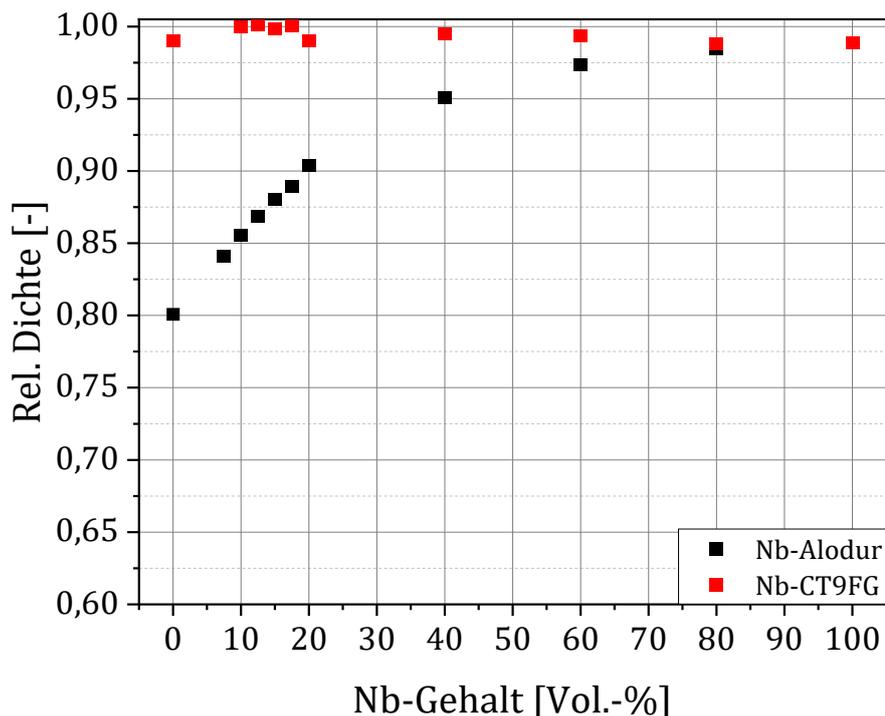


Abbildung 4.13: Relative Dichte der mittels FAST hergestellten Verbundwerkstoffe Nb-Alodur und Nb-CT9FG mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [137]

Für beide refraktären Metalle ist zu erkennen, dass die Dichte in Kombination mit dem feinkörnigen Aluminiumoxid CT9FG unabhängig von der Materialzusammensetzung ist. Beim Verbundwerkstoff Nb-CT9FG bewegen sich die relativen Dichten im Bereich von 98 – 100 %. Für Ta-CT9FG sind Werte zwischen 96 – 100 % relativer Dichte festzustellen. In Kombination mit dem groben Aluminiumoxid Alodur hingegen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der ermittelten relativen Dichte von der Zusammensetzung des Verbundwerkstoffs. Für reines Alodur ergibt sich eine relative Dichte von 80,1 %. Mit steigendem Metallgehalt nimmt die Dichte bei beiden Verbunden Nb-Alodur und Ta-Alodur kontinuierlich zu

und erreicht bei Verwendung der Reinmaterialien Niob und Tantal jeweils ein Maximum von 98,9 % bzw. 96,2 % relative Dichte.

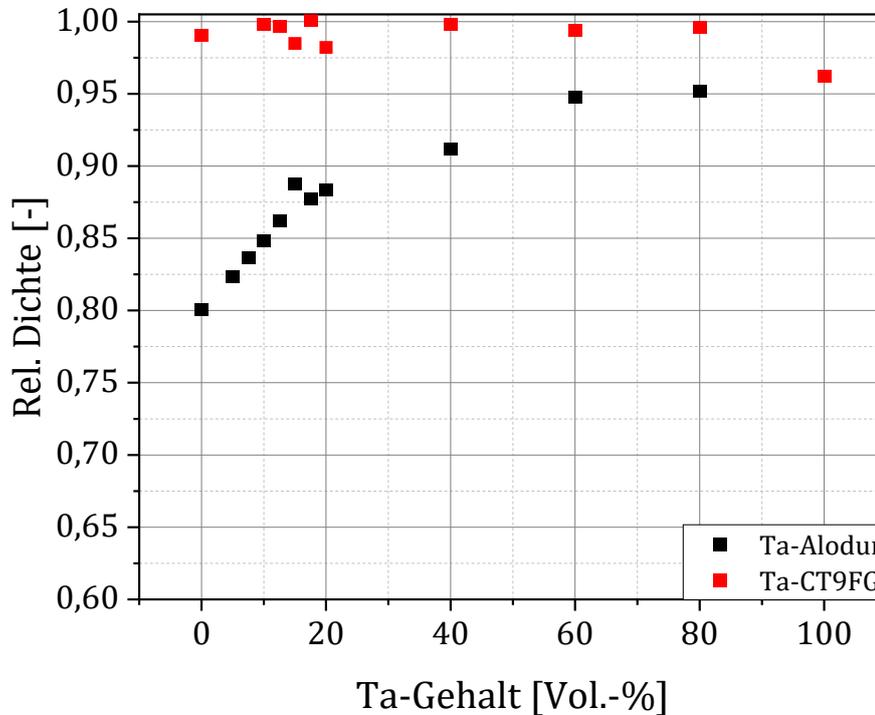


Abbildung 4.14: Relative Dichte der mittels FAST hergestellten Verbundwerkstoffe Ta-Alodur und Ta-CT9FG mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [138]

Aus den ermittelten Dichtewerten lässt sich ableiten, dass das verwendete druckunterstützte Sinterverfahren FAST sowie die gewählten Sinterparameter gut geeignet sind, um dichte Proben der Materialsysteme Refraktärmetall – feinkörniges Al_2O_3 herzustellen. Unter Verwendung des groben Alodur ist dabei von einer nicht vollständigen Verdichtung auszugehen. Die im Material gemessene Porosität ist in den Mikrostrukturaufnahmen ebenfalls zu erkennen, siehe Kapitel 4.4.3 und Kapitel 4.4.4.

Neben druckunterstützten Verfahren kam auch die Möglichkeit des drucklosen Sinterns mit anschließender heißisostatischer Nachverdichtung der Verbundwerkstoffe in Frage. Dafür wurde zunächst eine Pulverschüttung über einen uniaxialen beidseitigen Pressvorgang mit 10 MPa vorverdichtet und im Anschluss kaltisostatisch mit 400 MPa

nachverdichtet. Im nächsten Schritt wurde das Verdichtungsverhalten von Niob bei drucklosem Sintern mit einer Temperatur von 1600 °C und einer Haltezeit von 2 h untersucht. Nach dem Pressen besitzt der Grünkörper eine relative Dichte von etwa 77 %. Während des Sinterns zeigt sich nur eine geringe Verdichtung von 77 % im Grünzustand auf 82,93 % relative Dichte nach dem Sinterversuch. Um die Materialien über einen heißisostatischen Pressvorgang nachverdichten zu können, ist ein Porenabschluss der zu verdichtenden Proben notwendig. Ein Porenabschluss stellt sich dabei ab einer relativen Dichte von > 90 % ein, was in diesem Falle nicht erreicht wird. Aus diesem Grund wurden im Folgenden alle untersuchten Proben mithilfe des Field Assisted Sintering hergestellt.

4.4 Mikrostrukturuntersuchung der Materialsysteme Nb-Al₂O₃ und Ta-Al₂O₃

4.4.1 Modelluntersuchungen zur Grenzflächenausbildung

In einem ersten Schritt wurden Diffusionspaare der Ausgangsmaterialien hergestellt. Dazu wurden Pulverschüttungen geschichtet und im Anschluss mittels FAST co-gesintert, siehe Abbildung 4.15. An diesen Proben wurden sowohl die einzelnen Phasen untersucht als auch eine Grenzflächenanalyse mittels REM und EDX durchgeführt.

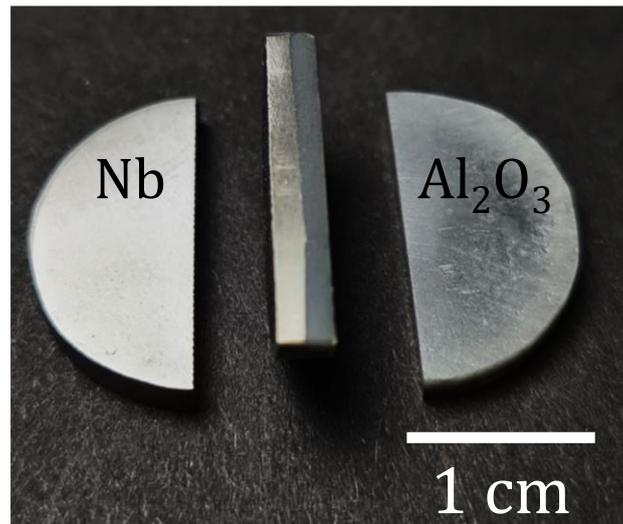


Abbildung 4.15: Diffusionspaare zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften der Nb-/Ta-Al₂O₃-Verbunde [137]

Zur Analyse der Mikrostruktur der hergestellten Verbundwerkstoffe wurden metallographische Schliffe gemäß der in Kapitel 3.3 aufgeführten Präparationsschritte angefertigt. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie. In den Abbildungen 4.16 – 4.20 sind die Mikrostrukturen der einzelnen Phasen CT9FG, TM-DAR, Niob und Tantal nach dem Sintern dargestellt. Das Al₂O₃-Pulver CT9FG zeigt dabei eine breite Korngrößenverteilung und eine gute Verdichtung. Die mittlere Korngröße liegt hier bei 10,24 µm.

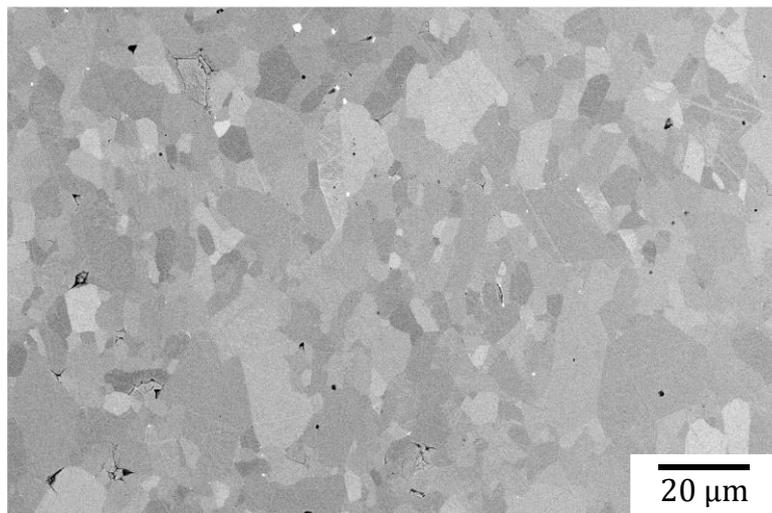


Abbildung 4.16: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer CT9FG-Probe

Das hochreine Aluminiumoxid TM-DAR zeigt eine homogene Korngrößenverteilung mit geringer Streuung in der Korngröße und ebenfalls eine sehr gute Verdichtung. Hier ist eine mittlere Korngröße von 10,16 µm festzustellen.

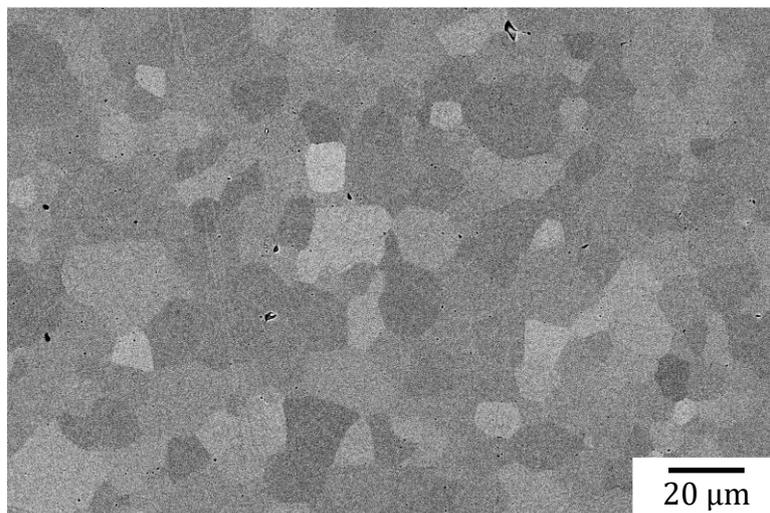


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Al₂O₃-Probe aus hochreinem TM-DAR-Pulver

Für beide Aluminiumoxide ist durch das Sintern und dadurch bedingtes Kornwachstum eine Kornvergrößerung im Vergleich zur Ausgangspartikelgröße zu beobachten. Für das Pulver TM-DAR fällt diese Vergrößerung im Vergleich zum CT9FG größer aus.

In der Mikrostruktur des gesinterten Niobs sind neben den ursprünglichen Pulverpartikeln auch Fremdphasen entlang der Korngrenzen zu erkennen, die mittlere Korngröße ermittelt sich hier zu 78,05 µm. Die metallischen Phasen zeigen ähnlich zu den für die Herstellung der Schichtverbunde verwendeten Aluminiumoxiden eine gute Verdichtung.

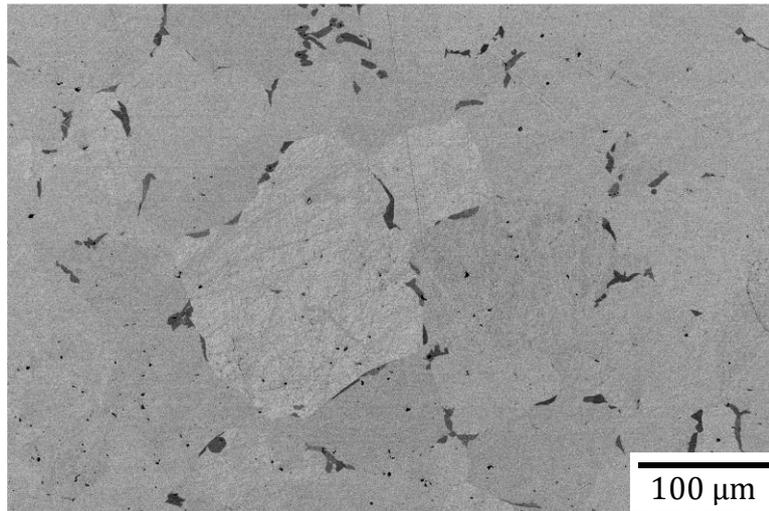


Abbildung 4.18: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Nb-Probe

In Abbildung 4.19 ist das Elementmapping mittels EDX einer Nb-Probe nach dem Sintern dargestellt. Im linken Bild ist die Niob-Phase im BSE-Bild zu sehen, mit Fremdphase entlang der Korngrenze. Rechts davon ist das zugehörige Elementmapping dargestellt. Wie das Mapping zeigt, ergibt die Analyse für die Korngrenzen mit Fremdphase Niob-arme Bereiche. Hier liegen Nb-arme Verbindungen oder andere Verunreinigungen vor. Die Fremdphasen innerhalb der Mikrostruktur bestätigen die Ergebnisse der XRD-Analyse, mithilfe welcher ebenfalls Fremdphasen im Ausgangspulver detektiert werden konnten. Die hohe Sauerstoffaffinität der Metalle Niob und Tantal sowie die hohe Sensitivität des verwendeten EDX-Systems gegenüber Sauerstoff hatten zur Folge, dass die Erstellung eines Sauerstoffmappings im in Abbildung 4.19 dargestellten Probenausschnitt eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs über die gesamte Oberfläche ergab. Das Vorhandensein von NbO-Verunreinigungen in den Korngrenzen konnte somit mittels EDX nicht untermauert werden.

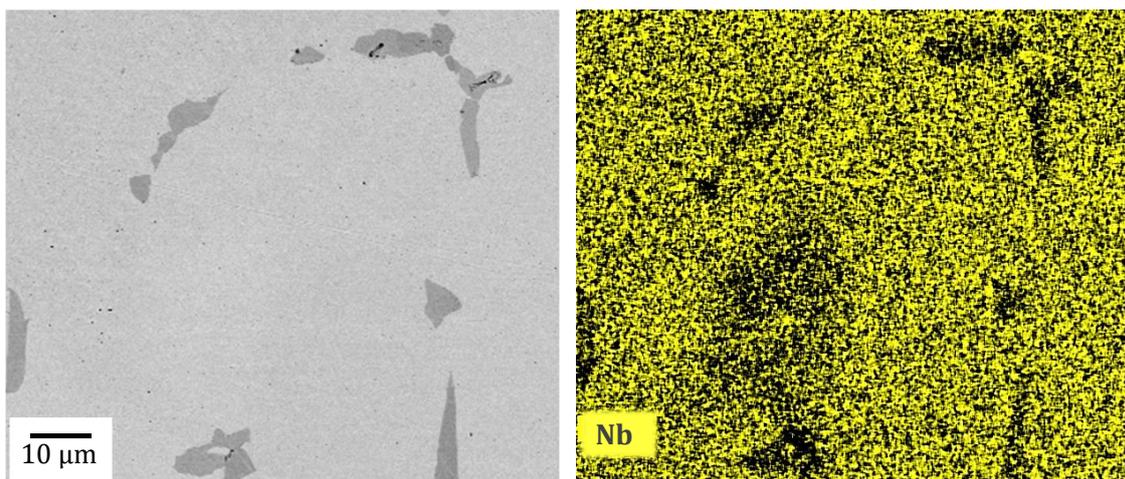


Abbildung 4.19: Elementmapping einer Nb-Probe mittels EDX inkl. Fremdphase und entsprechender Niob-armer Bereiche

Die Mikrostruktur des untersuchten Tantalts in Abbildung 4.20 zeigt diese Anhäufungen von Fremdphasen innerhalb der Korngrenzen nicht, die mittlere Korngröße fällt mit 52,81 μm im Vergleich zum Niob etwas geringer aus. Die mikrostrukturelle Phasenreinheit deckt sich beim Tantal mit dem aufgezeichneten Röntgendiffraktogramm des Ausgangspulvers.

Die untersuchten refraktären Metalle weisen analog zum Al₂O₃ eine Vergrößerung der Korngröße im Vergleich zur Partikelgröße der verwendeten Ausgangspulver auf. Hier ist ebenfalls Kornwachstum zu erkennen, jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der Aluminiumoxidphase.

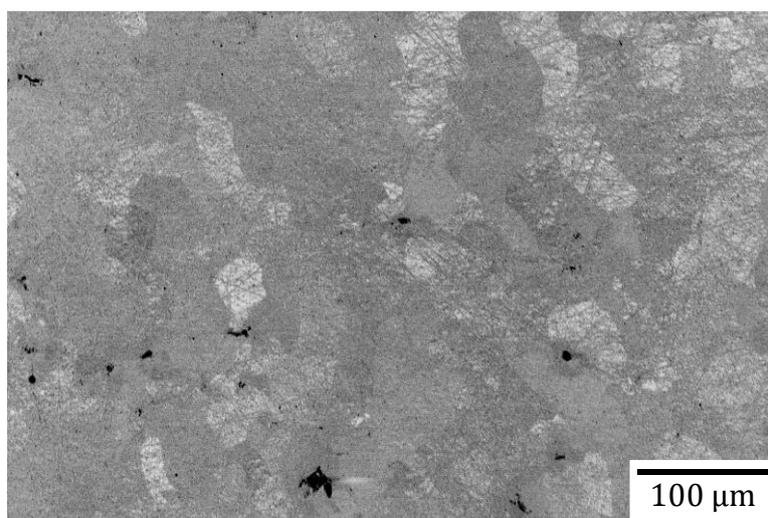


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer Ta-Probe

In Abbildung 4.21 ist die Grenzfläche zwischen Niob und dem Al_2O_3 CT9FG dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass entlang der Grenzfläche zwischen Niob und CT9FG verstärkt Fremdphasen auftreten.

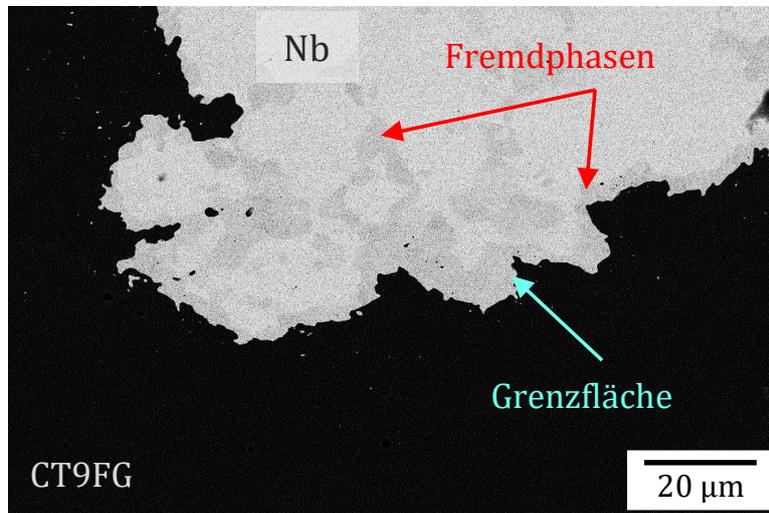


Abbildung 4.21: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Nb-CT9FG-Diffusionspaares

Beim Vergleich der Grenzfläche Nb-CT9FG mit der Grenzfläche von Niob in Kombination mit hochreinem Aluminiumoxid TM-DAR in Abbildung 4.22 fällt auf, dass die Fremdphasen hier nur noch punktuell auftreten. Daraus lässt sich ableiten, dass im Ausgangsmaterial CT9FG Verunreinigungen vorhanden sind, welche sich während des Sinterns in der Grenzschicht anreichern.

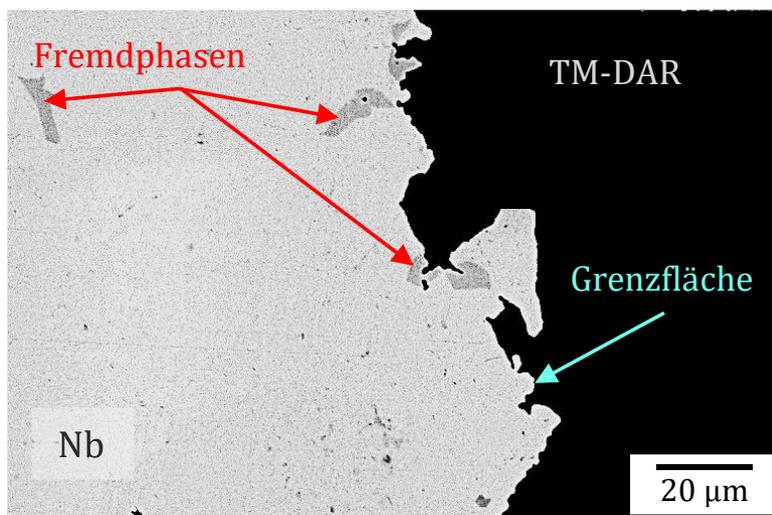


Abbildung 4.22: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Nb-TM-DAR-Diffusionspaares

Die in Abbildung 4.23 dargestellte Grenzschicht Ta-TM-DAR zeigt, ähnlich wie beim Diffusionspaar Nb-TM-DAR, keine sichtbaren Fremdphasen. Auch innerhalb des Tantal sind, in Übereinstimmung mit Abbildung 4.20, keine Fremdphasen zu erkennen. Der im linken Bildbereich zu erkennende Kontrast innerhalb der Ta-Phase ist auf Orientierungskontraste der Ta-Körner zurückzuführen.

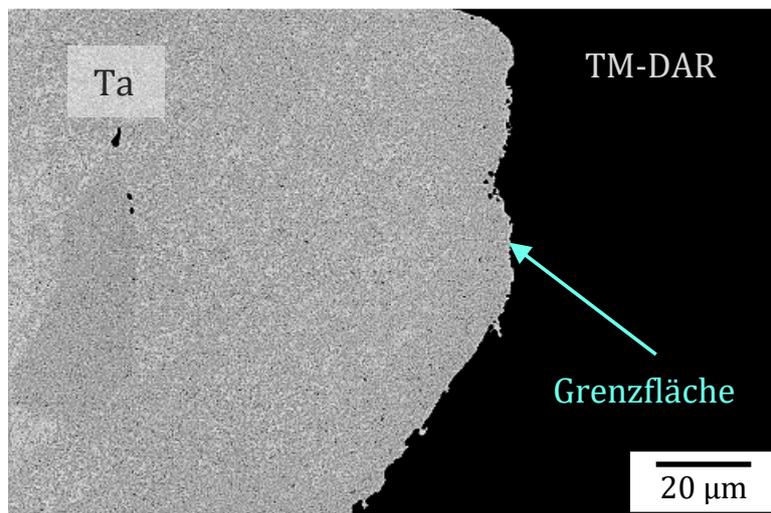


Abbildung 4.23: REM-Aufnahme der Grenzfläche eines Ta-TM-DAR-Diffusionspaares

4.4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur tiefergehenden Untersuchung der in den Abbildungen 4.21 – 4.23 dargestellten Diffusionspaare wurden neben den Mikrostrukturbildern auch EDX-Aufnahmen im Bereich der Grenzflächen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.24 – 4.26 dargestellt.

Abbildung 4.24 zeigt die Ergebnisse der Elementanalyse im Bereich des Phasenübergangs von metallischem Niob zum Aluminiumoxid CT9FG. Die hauptsächlich auftretenden Elemente sind in diesem Fall Sauerstoff (O), Aluminium (Al) und Niob (Nb). Neben diesen zu erwartenden Elementen treten auch Silizium(Si-)haltige Fremdphasen auf. Die Verunreinigungen Fe₂O₃, Na₂O und SiO₂ sind nach Herstellerangaben bereits im Ausgangspulver CT9FG enthalten und segregieren hier in der Grenzfläche.

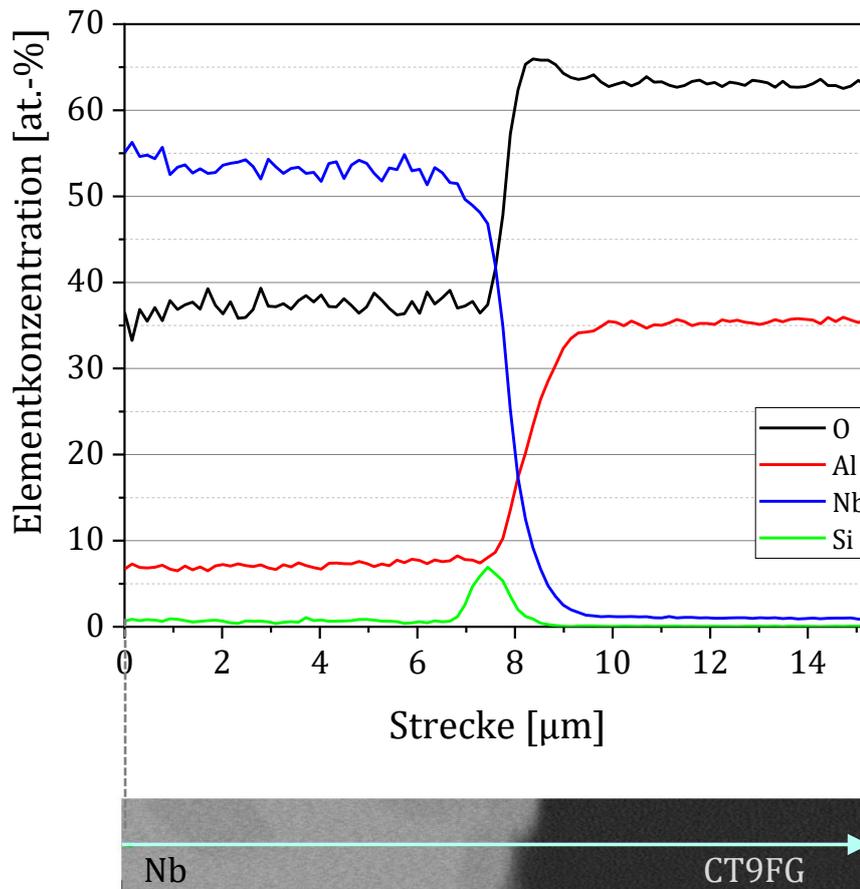


Abbildung 4.24: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Nb-CT9FG mittels EDX (oben) und Mikrostruktur im untersuchten Bereich (unten)

Die quantitative Analyse der EDX-Messung in Abbildung 4.24 zeigt in der Nb-Phase bereits einen Anteil von etwa 38 at.-% Sauerstoff (O). Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 zeigen ebenfalls eine erhöhte Sauerstoffkonzentration in der metallischen Phase von etwa 35 – 40 at.-% O bei Nb-TM-DAR bzw. 40 at.-% O bei Ta-TM-DAR. Neben Sauerstoff ist in den metallischen Phasen der untersuchten Modellproben auch ein Al-Gehalt von 5 – 10 at.-% zu verzeichnen.

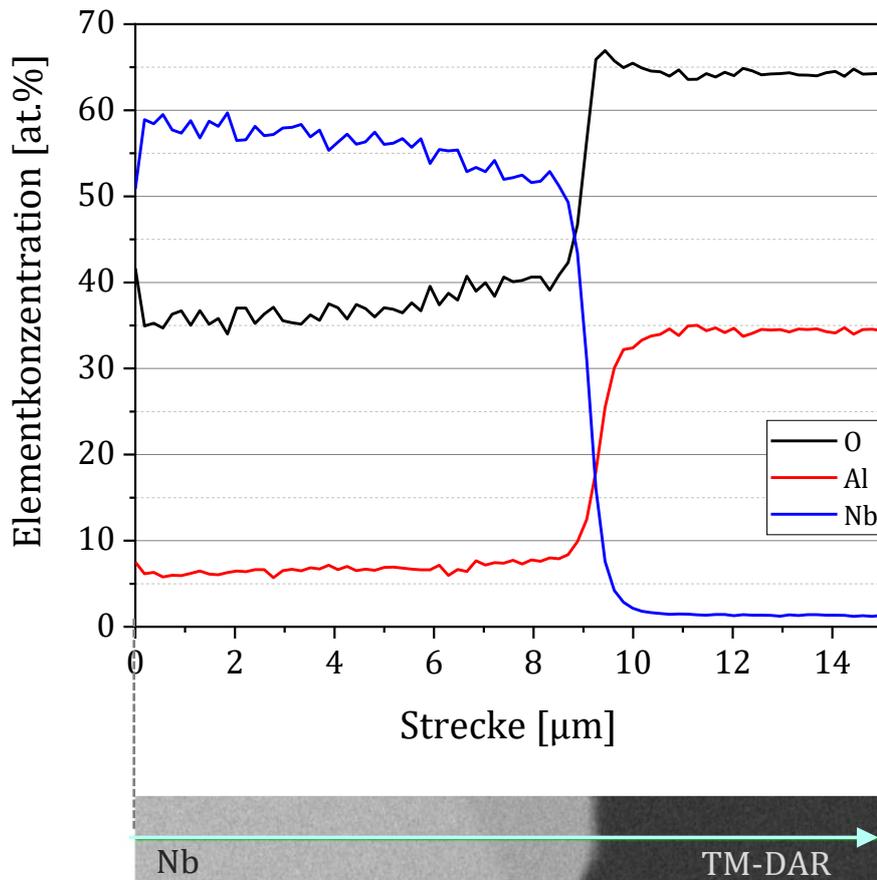


Abbildung 4.25: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Nb-TM-DAR mittels EDX (oben) und Mikrostruktur im untersuchten Bereich (unten)

Neben dem Auftreten von Sauerstoff und Aluminium in der EDX-Analyse ist bei allen untersuchten Proben Al₂O₃-seitig ein Peak der Sauerstoffkonzentration in der Grenzfläche zu verzeichnen. Dieser Maximalwert ist ein Indikator für Oxidphasen, die sich im Phasenübergang ausbilden können, bzw. für sich bereits im Ausgangszustand auf der Partikeloberfläche der Ausgangspulver befindliche Oxidschichten. Innerhalb der Al₂O₃-Phase liegen die atomaren Anteile nahe der theoretischen Zusammensetzung mit 60 at.-% Sauerstoff und 40 at.-% Aluminium.

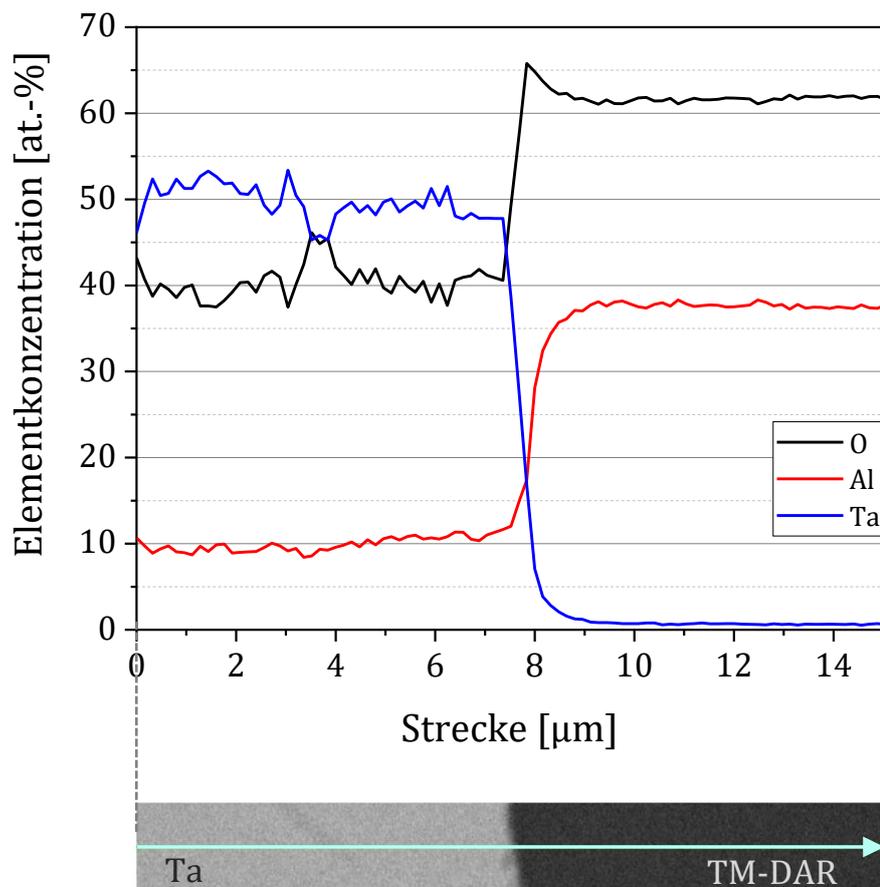


Abbildung 4.26: Linescan über die Grenzfläche eines Diffusionspaares Ta-TM-DAR mittels EDX (oben) und Mikrostruktur im untersuchten Bereich (unten)

Hochauflösende Untersuchungen der Grenzflächen zwischen Niob/Tantal und Al_2O_3 mittels Atomsondenmessung und TEM wurden in Eusterholz et al. [99] behandelt.

4.4.3 Nb- Al_2O_3 -Verbundwerkstoffe

Im Anschluss an die Diffusionspaare wurden Partikel-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Die Proben wurden zunächst wie in Kapitel 3.1 beschrieben gemischt und über den in Kapitel 3.2 erläuterten FAST-Prozess verarbeitet.

Die Mikrostrukturen der hergestellten Verbundwerkstoffe sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 sind die Querschnitte von Nb-CT9FG- und Nb-Alodur-Proben mit

unterschiedlicher Zusammensetzung mit einer definierten Orientierung relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST dargestellt. Die Abbildungen zeigen Komposite mit Zusammensetzungen der Ausgangspulvermischungen mit einem Nb-Gehalt von 80, 60, 40 und 20 Vol.-%. Die komplementären Volumengehalte entsprechen dabei dem Anteil des jeweiligen Al₂O₃-Pulvers. Zu erkennen ist, dass für alle Verbunde eine Vorzugsorientierung der Niob- bzw. der Aluminiumoxid-Partikel senkrecht zur Pressrichtung während des FAST-Prozesses vorliegt.

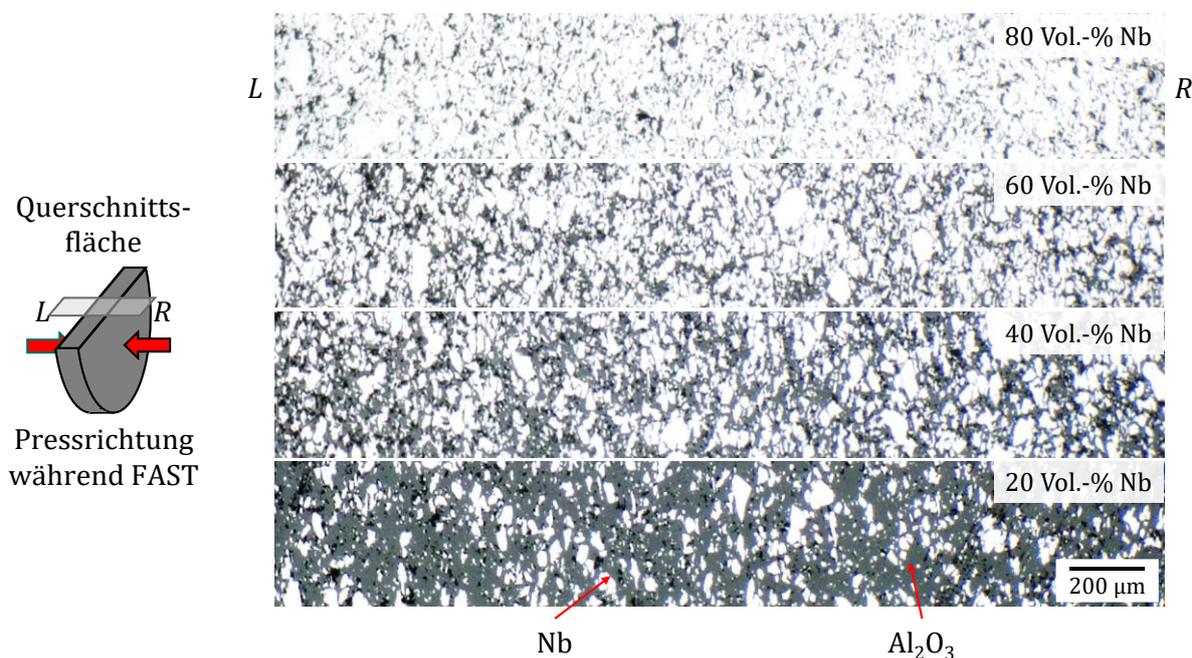


Abbildung 4.27: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST (Schemazeichnung links) und in der Mikrostruktur erkennbare Anisotropieeffekte der hergestellten Verbundwerkstoffe Nb-CT9FG (Lichtmikroskopaufnahmen rechts), mit senkrecht zur Pressrichtung elongierten Nb Partikeln. Von oben nach unten mit abnehmendem Nb-Gehalt (Vol.-%) [137]

Die erwähnte Vorzugsorientierung der beiden Phasen refraktäres Metall und Al₂O₃ ist bei der Verwendung des groben Aluminiumoxid Alodur, wie in Abbildung 4.28 dargestellt, stärker ausgeprägt als bei der Verwendung des Pulvers CT9FG.

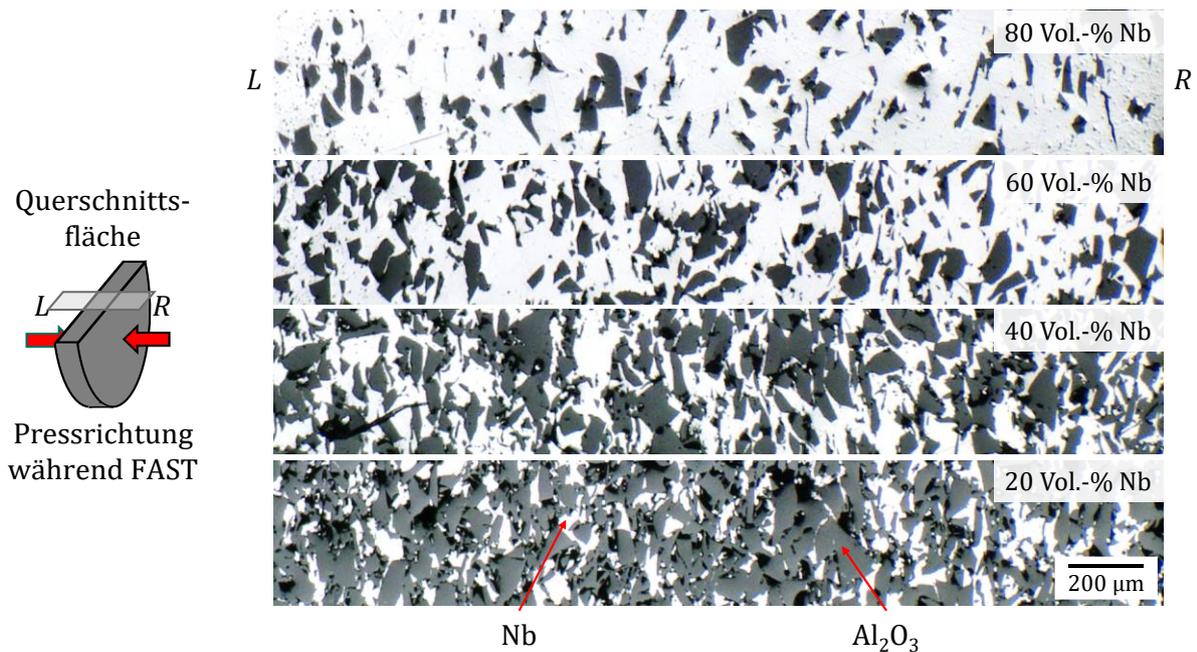


Abbildung 4.28: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST (Schemazeichnung links) und in der Mikrostruktur erkennbare Anisotropieeffekte der hergestellten Verbundwerkstoffe Nb-Alodur (Lichtmikroskopaufnahmen rechts), mit senkrecht zur Pressrichtung elongierten Nb Partikeln. Von oben nach unten mit abnehmendem Nb-Gehalt (Vol.-%)

Die Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 zeigen die Mikrostrukturen der untersuchten Materialien mit einer Zusammensetzung von 20 Vol.-% Niob und 80 Vol.-% Al₂O₃ nach dem Sintervorgang. Zu erkennen ist, dass die Materialien nicht zu 100 % verdichtet werden und eine Restporosität zurückbleibt. Die Restporosität ist bei der Verwendung des feinen CT9FG deutlich geringer im Vergleich zum groben Alodur.

Wie in Abbildung 4.29 zu sehen, liegen die elektrisch leitfähigen Nb-Partikel bei Verwendung des feinen Aluminiumoxid-Pulvers CT9FG isoliert im Gefüge vor. Diese werden von einer feinen, elektrisch isolierenden Al₂O₃-Matrix umschlossen und stehen nicht in direktem Kontakt miteinander.

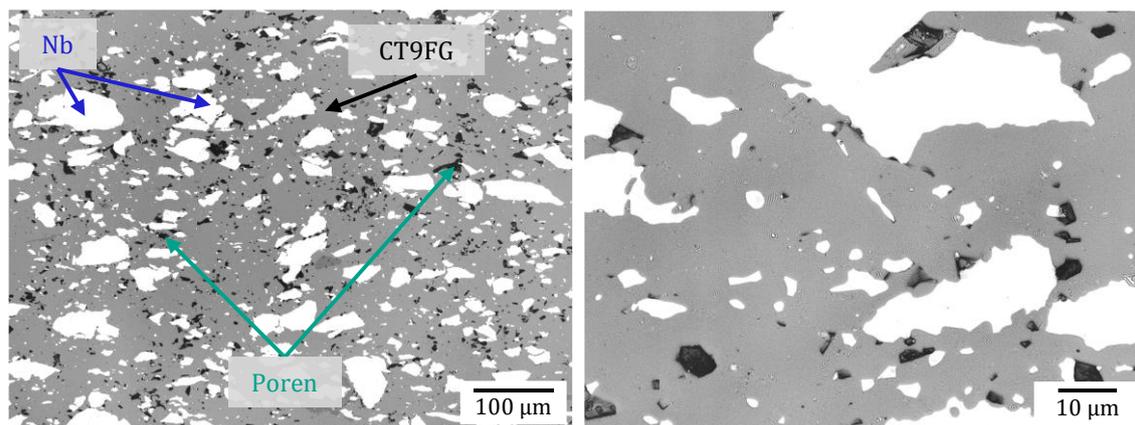


Abbildung 4.29: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Nb-CT9FG-Verbundes mit 20 Vol.-% Nb und 80 Vol.-% Al₂O₃ [137]

Die Verwendung groben Al₂O₃-Pulvers dagegen bewirkt im Zusammenhang mit dem hier verwendeten druckunterstützten Sinterverfahren FAST eine Deformation der Metallpartikel. Diese passen sich der Form der Aluminiumoxid-Partikel an und füllen die vorhandenen Poren und Zwischenräume in der Mikrostruktur auf. Dadurch sind die Partikel nicht von einer isolierenden Matrix umhüllt, sondern kontaktieren mit räumlich nahe gelegenen Metallpartikeln, siehe Abbildung 4.30.

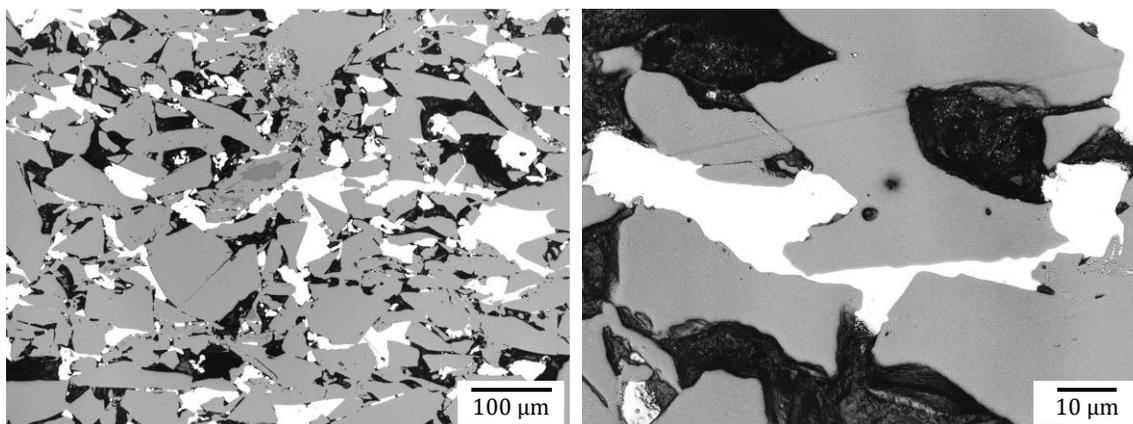


Abbildung 4.30: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Nb-Alodur-Verbundes mit 20 Vol.-% Nb und 80 Vol.-% Al₂O₃ nach dem Sintern [137]

4.4.4 Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffe

Wie in Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 zu sehen, zeigen auch die Verbundwerkstoffe Ta-Al₂O₃ eine anisotrope Mikrostruktur mit einer

Vorzugsorientierung der Metall- und Aluminiumoxid-Partikel senkrecht zur Pressrichtung während des FAST-Prozesses.

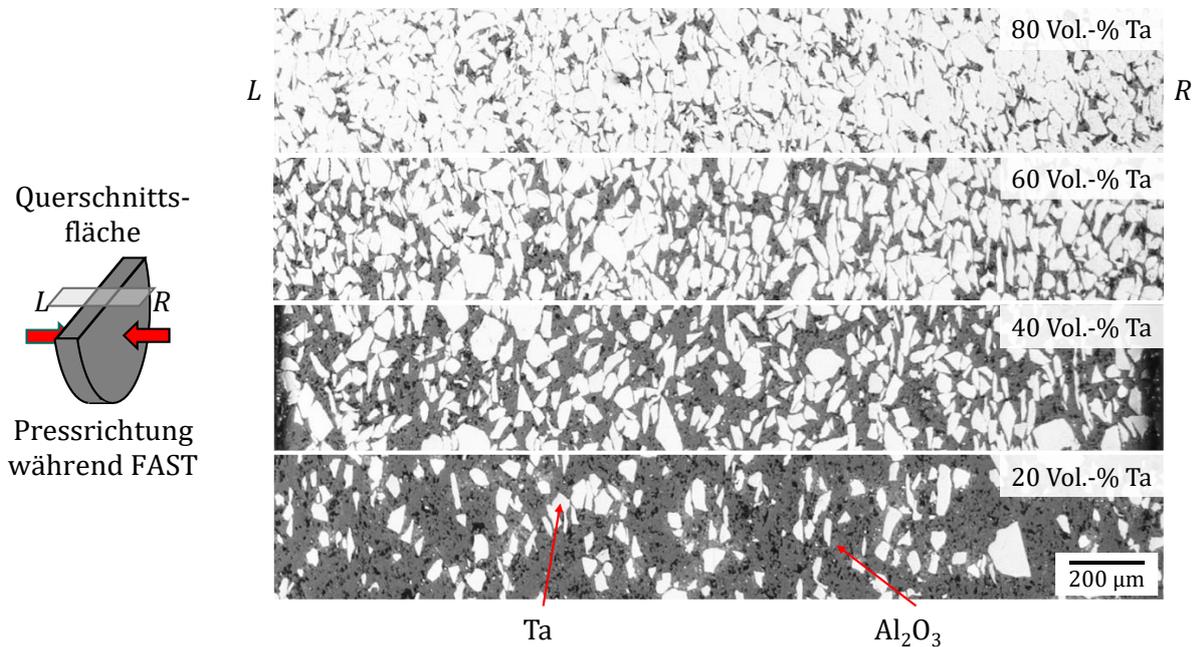


Abbildung 4.31: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST (Schemazeichnung links) und in der Mikrostruktur erkennbare Anisotropieeffekte der hergestellten Verbundwerkstoffe Ta-CT9FG (Lichtmikroskopaufnahmen rechts), mit senkrecht zur Pressrichtung elongierten Ta Partikeln. Von oben nach unten mit abnehmendem Ta-Gehalt (Vol.-%) [138]

Analog zu den Ergebnissen der Nb-Verbunde sind diese Anisotropieeffekte auch bei der Verwendung von Tantal in Kombination mit grobem Aluminiumoxid-Pulver Alodur im Vergleich zur Verwendung des feinkörnigen Pulvers CT9FG stärker ausgeprägt.

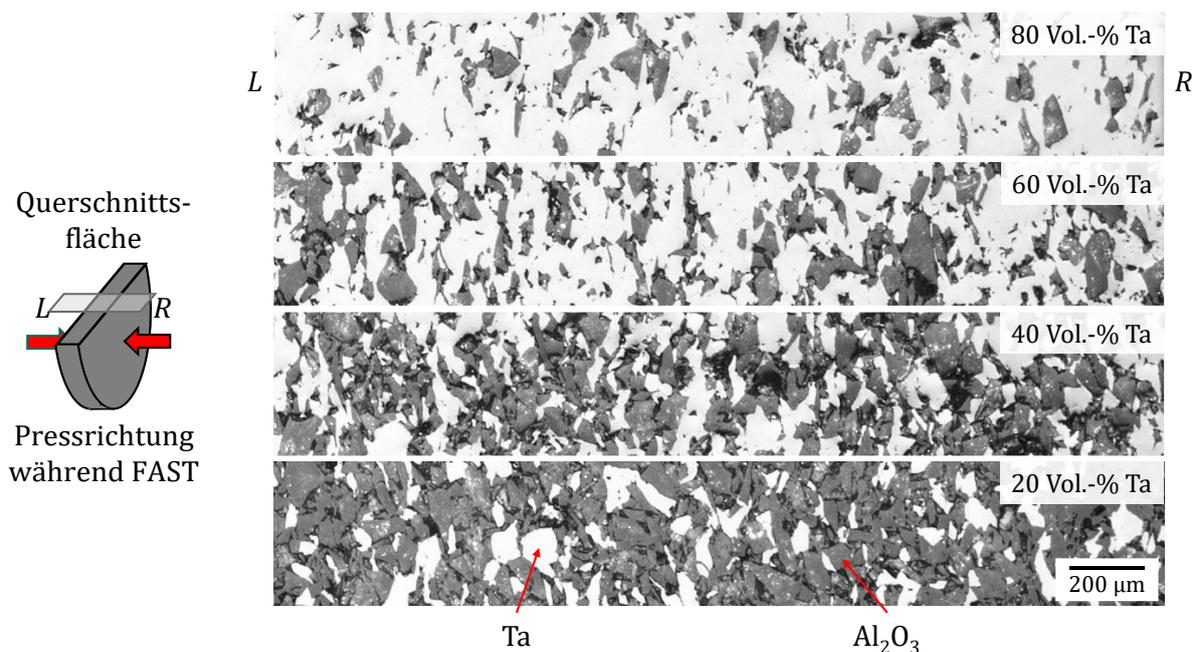


Abbildung 4.32: Orientierung der dargestellten Querschnittsflächen relativ zur Pressrichtung während des Sinterns mittels FAST (Schemazeichnung links) und in der Mikrostruktur erkennbare Anisotropieeffekte der hergestellten Verbundwerkstoffe Ta-Alodur (Lichtmikroskopaufnahmen rechts), mit senkrecht zur Pressrichtung elongierten Ta Partikeln. Von oben nach unten mit abnehmendem Ta-Gehalt (Vol.-%) [138]

Die in Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 dargestellten Mikrostrukturen der Ta-Al₂O₃-Komposite zeigen einen mit den Nb-Al₂O₃-Werkstoffen vergleichbaren Aufbau. Für die Verbunde Ta-CT9FG sind die Ta-Partikel ebenfalls von einer feinkörnigen Aluminiumoxid-Matrix umgeben und liegen isoliert voneinander vor. Im Vergleich zum verwendeten Niob-Pulver weist das Ta-Pulver zusätzlich noch einen sehr feinen Partikelanteil auf, welcher ebenfalls verteilt in der keramischen Matrix vorliegt.

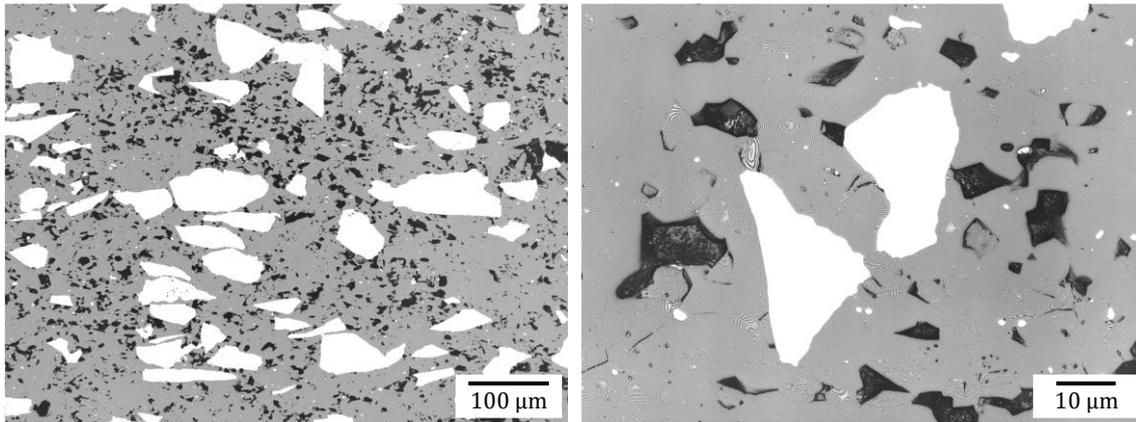


Abbildung 4.33: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Ta-CT9FG-Verbundes mit 20 Vol.-% Ta und 80 Vol.-% Al_2O_3 [138]

Bei Betrachtung der Aufnahmen der Ta-Alodur-Verbunde sind die metallischen Feinanteile weniger auffällig. Hier liegen die Ta-Partikel analog zu den Nb-Verbunden deformiert in der Mikrostruktur vor. Die metallische Phase wird während des Sinterns verformt und füllt die Zwischenräume zwischen den Al_2O_3 -Partikeln.

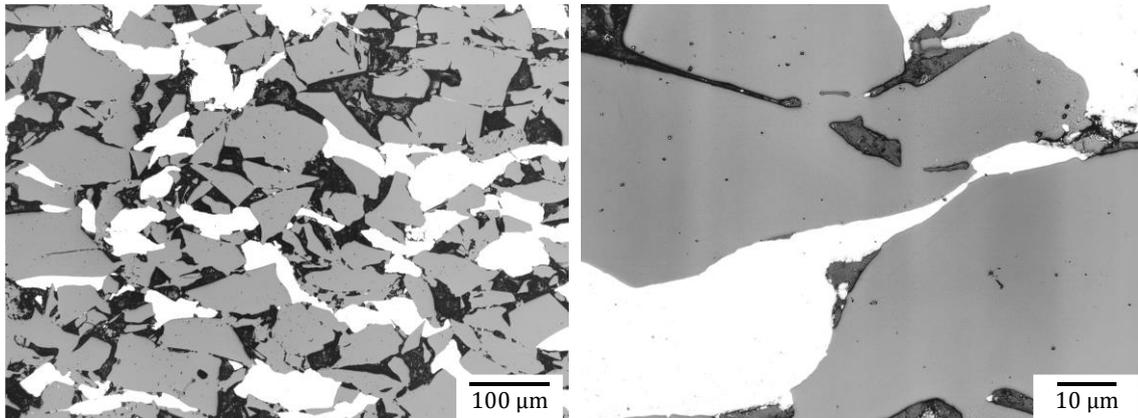


Abbildung 4.34: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen eines Ta-Alodur-Verbundes mit 20 Vol.-% Ta und 80 Vol.-% Al_2O_3 [138]

4.5 Elektrische Leitfähigkeit der Materialsysteme Nb- Al_2O_3 und Ta- Al_2O_3

In Abbildung 4.35 und Abbildung 4.36 sind die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen der Nb- und Ta- Al_2O_3 -Verbunde zusammen mit den jeweiligen Dichtewerten der unterschiedlichen Materialzusammensetzungen dargestellt. Die elektrischen Leitfähigkeiten

sind in rot, die Dichtewerte in blau abgebildet. Sowohl bei Betrachtung der Ergebnisse der Nb- als auch der Ta-Al₂O₃-Verbunde ist festzustellen, dass die elektrische Leitfähigkeit unabhängig vom Materialsystem mit zunehmendem Metallgehalt steigt. Dabei ist bei geringen Metallgehalten zunächst ein steiler Anstieg der Leitfähigkeitswerte zu erkennen, welcher mit zunehmendem Metallgehalt immer weiter abflacht.

In Abbildung 4.35 sind neben der Entwicklung der Leitfähigkeit mit zunehmendem Metallgehalt auch die Perkulationsgrenzen der Nb-Al₂O₃-Verbunde zu erkennen. Diese liegen für das grobe Alodur bei 10 Vol.-% Niob und für das feine CT9FG bei 17,5 Vol.-% Niob. Die gemessene Leitfähigkeit der Proben mit dem Mindestgehalt an metallischer Phase zum Erreichen eines elektrisch leitfähigen Netzwerks liegt für Nb-Alodur bei $8,18 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für Nb-CT9FG bei $3,66 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Für die Perkulationsgrenze der Ta-Al₂O₃-Verbunde zeichnet sich ein mit den Nb-Verbunden vergleichbares Bild ab, dargestellt in Abbildung 4.35. Auch hier liegt die Perkulationsgrenze unter Verwendung des groben Alodur bei geringeren Metallgehalten im Vergleich zur Verwendung des feinen CT9FG. Die Mindestgehalte der Metall-Phase verschieben sich jedoch zu Werten von 7,5 Vol.-% bzw. 15 Vol.-% Tantal für Ta-Alodur bzw. Ta-CT9FG-Komposite. Die zugehörigen Leitfähigkeitswerte bei der Perkulationsgrenze betragen für Ta-Alodur $2,74 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für Ta-CT9FG $5,21 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

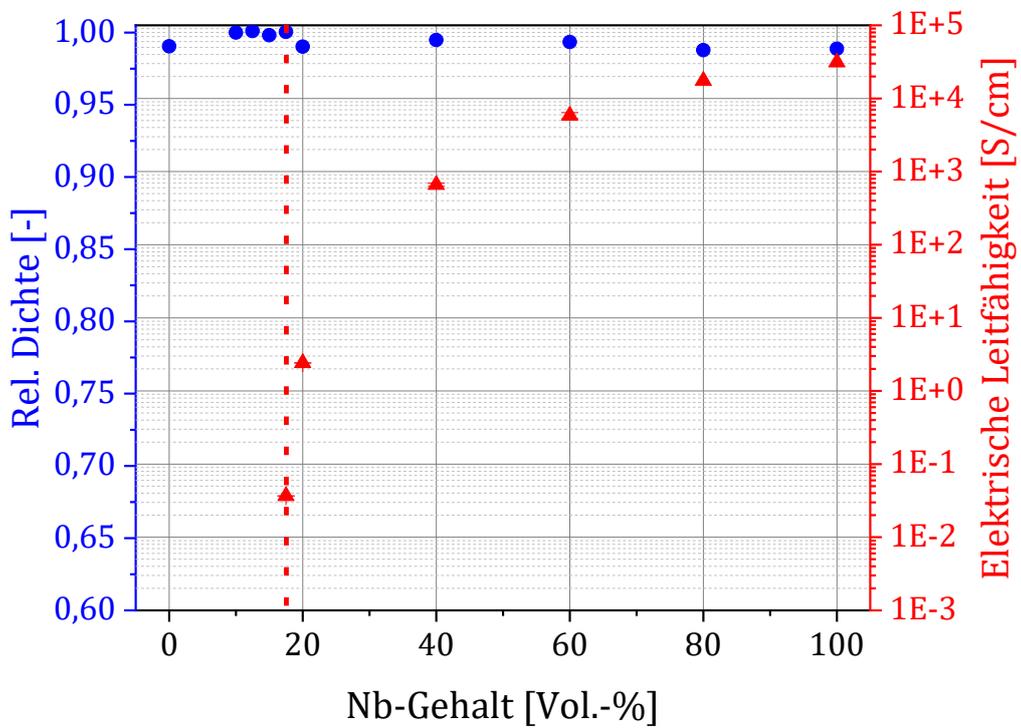
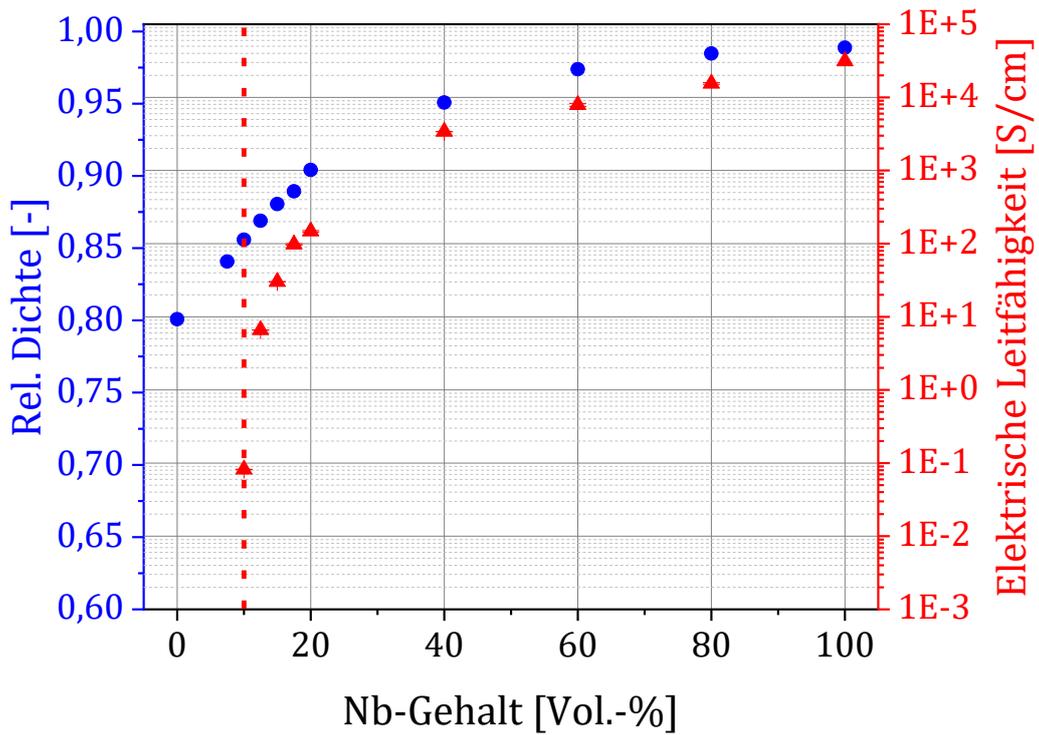


Abbildung 4.35: Elektrische Leitfähigkeit und relative Dichte der Verbundwerkstoffe Nb-Alodur (oben) und Nb-CT9FG (unten) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [137]

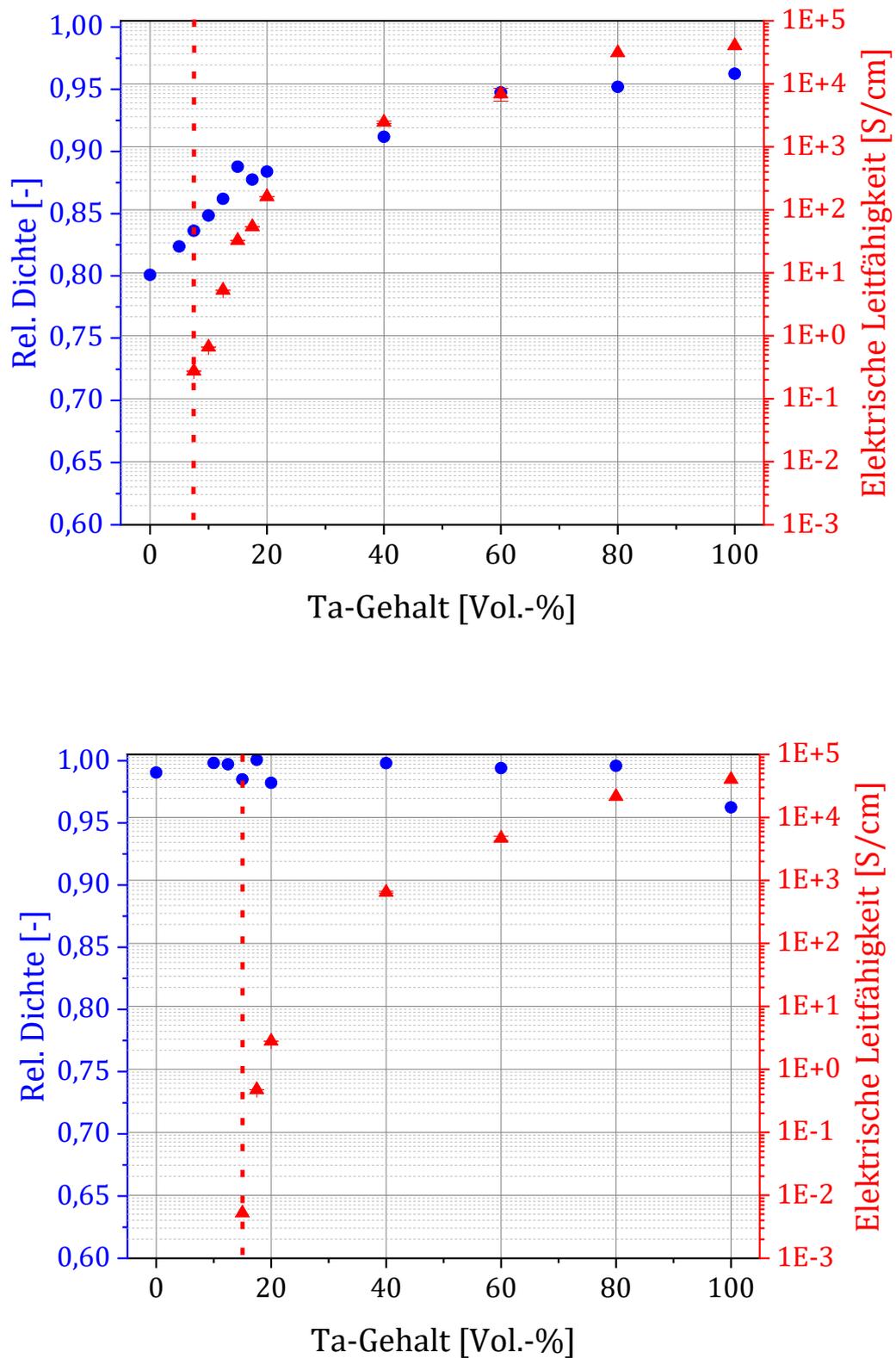


Abbildung 4.36: Elektrische Leitfähigkeit und relative Dichte der Verbundwerkstoffe Ta-Alodur (oben) und Ta-CT9FG (unten) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [138]

Die ermittelten Leitfähigkeitswerte der reinen refraktären Metalle liegen für Niob bei $3,12 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für Tantal bei $4,02 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nach I. L. Shabalin [11] betragen die Leitfähigkeiten für reines Niob $5,9 - 6,8 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für reines Tantal $7,1 - 8,1 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und liegen somit für beide untersuchten Metalle etwas über den in dieser Arbeit experimentell bestimmten Werten.

Der Einfluss der im vorhergehenden Kapitel festgestellten Anisotropie der Mikrostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit ist in den Abbildungen 4.37 – 4.40 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde dazu an Proben mit mit 20, 40, 60 und 80 Vol.-% Niob- bzw. Tantal-Gehalt und dem entsprechenden Al_2O_3 -Gehalt CT9FG bzw. Alodur durchgeführt. Die Untersuchung wurde jeweils in allen drei Raumrichtungen an den gleichen Proben durchgeführt, die entsprechenden Messrichtungen sind in den Abbildungen beispielhaft eingezeichnet. Die Probenpräparation erfolgte dabei wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Messungen entlang der a-Achse verlaufen parallel zur Pressrichtung während des FAST-Prozesses, die Messungen entlang der b- und c-Achse senkrecht zur Pressrichtung. Für alle untersuchten Materialkombinationen ist mit steigendem Metallgehalt eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeitswerte zu verzeichnen.

Die Ergebnisse zeigen für alle untersuchten Probenzusammensetzungen eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Messrichtung. Dabei weisen sowohl die Nb- als auch die Ta-Verbunde eine geringere elektrische Leitfähigkeit parallel zur Pressrichtung auf. Die Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit der Messrichtung zeigen tendenziell mit steigendem Metallgehalt eine geringere Abweichung voneinander und sind bei Metallgehalten von 80 Vol.-% kaum noch richtungs- oder vom verwendeten Al_2O_3 abhängig. Der Verbundwerkstoff Nb-CT9FG mit einer Materialzusammensetzung 40-60 zeigt entlang der c-Achse geringere Leitfähigkeitswerte im Vergleich zu den Messrichtungen entlang der a- und b-Achse. Diese Abweichung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als Messfehler einzustufen und bei keiner weiteren Messung der untersuchten Proben feststellbar.

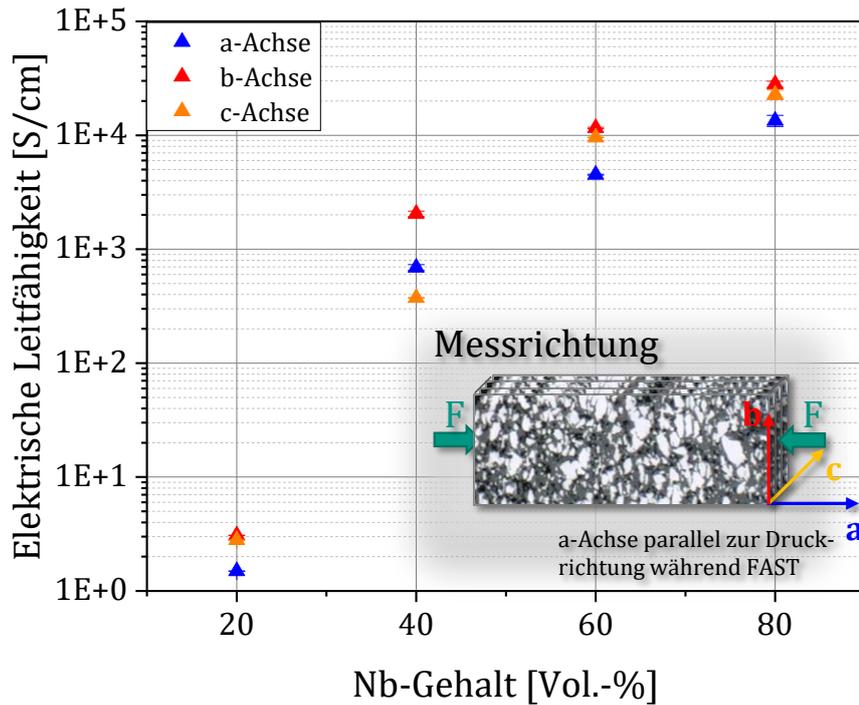


Abbildung 4.37: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Messrichtung relativ zur Pressrichtung während der Herstellung für Nb-CT9FG [137]

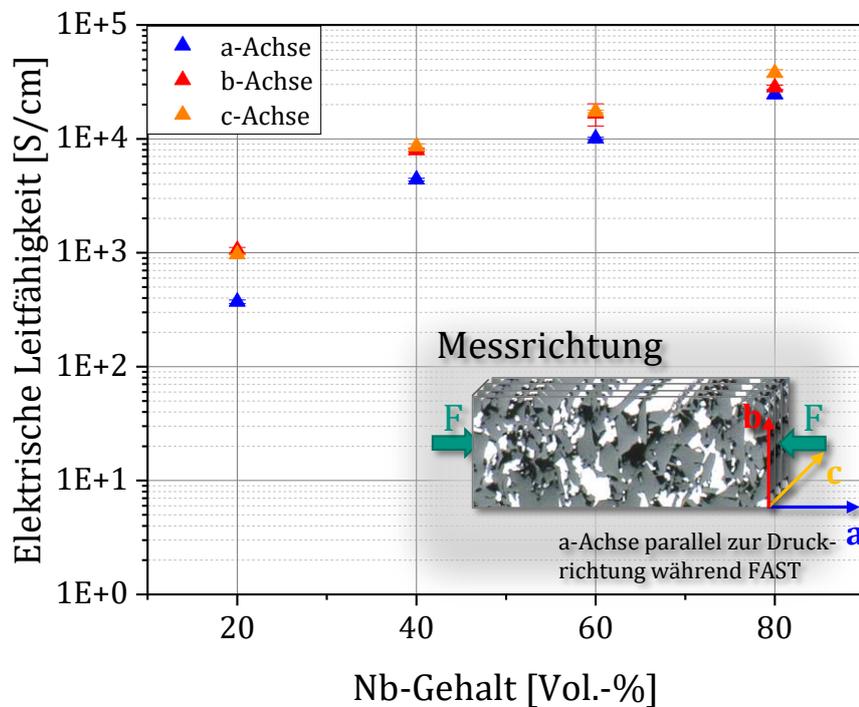


Abbildung 4.38: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Messrichtung relativ zur Pressrichtung während der Herstellung für Nb-Alodur [137]

Die ermittelten Daten für die Messrichtungen quer zur Pressrichtung zeigen für die untersuchten Materialien fast identische Werte. Die geringen Differenzen lassen sich auf Schwankungen in der Messgenauigkeit oder präparationsbedingte Abweichungen, beispielsweise in der Aufbringung der Elektrode zurückführen.

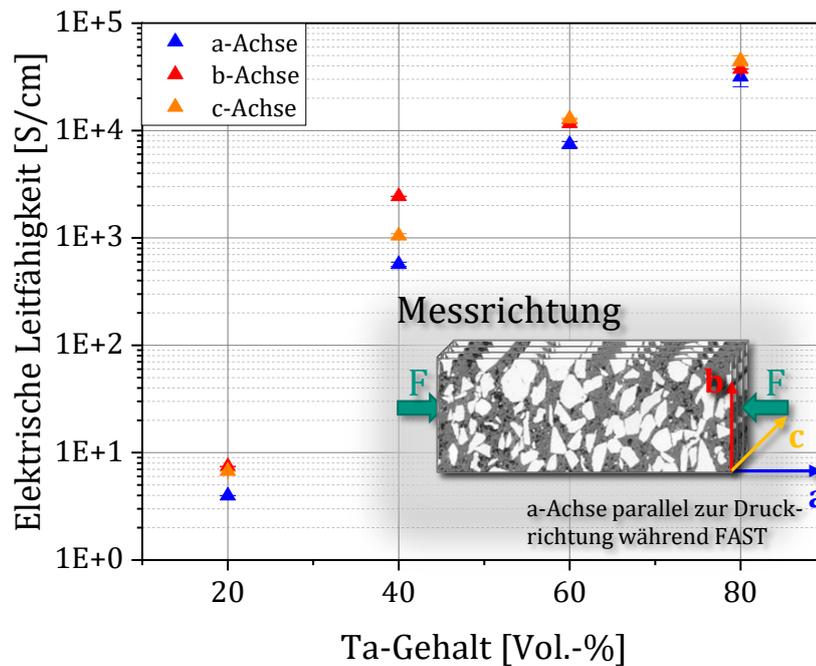


Abbildung 4.39: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Messrichtung relativ zur Pressrichtung während der Herstellung für Ta-CT9FG [138]

Insgesamt zeigen die Verbunde unter Verwendung des refraktären Metalls Tantal höhere Leitfähigkeiten im Vergleich zu den Niob-Verbunden. Dies gilt sowohl für die Verbunde mit feinkörnigem CT9FG als auch für die Verbunde mit grobkörnigem Alodur.

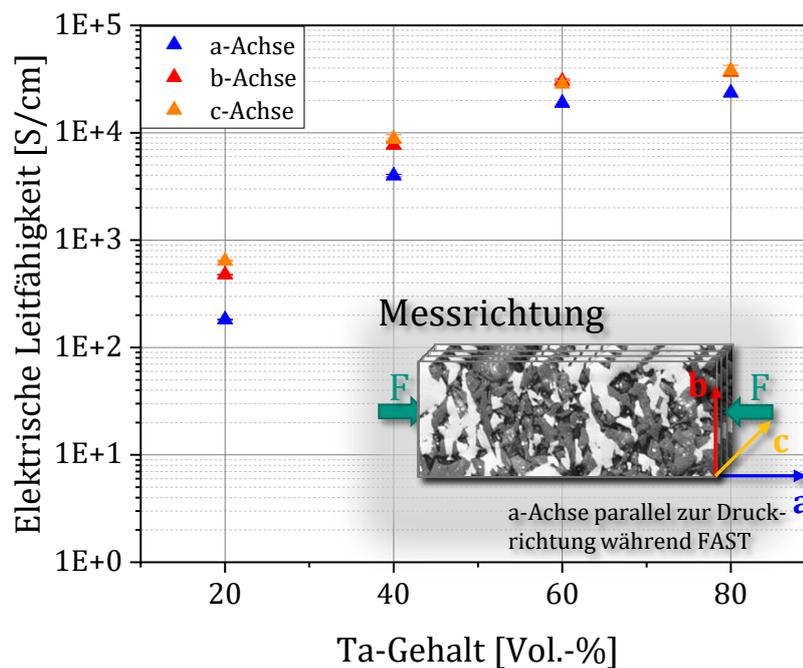


Abbildung 4.40: Einfluss der Anisotropieeffekte infolge der Prozessierung mittels FAST auf die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Messrichtung relativ zur Pressrichtung während der Herstellung für Ta-Alodur [138]

Die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten der Proben mit einem Metallgehalt von 20 Vol.-% weisen bei Verwendung des groben Alodur eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Messrichtung im Vergleich zur Verwendung des CT9FG auf. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte der Proben Nb/Ta-Alodur 20-80 liegen dabei etwa 1 – 2 Größenordnungen über den gemessenen Werten der Proben Nb/Ta-CT9FG 20-80.

4.6 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Untersuchungen wurden für ausgewählte Probenzusammensetzungen des Materialsystems Nb-Al₂O₃ durchgeführt und sind im Folgenden aufgeführt. Verwendet wurden die Verbundwerkstoffe Nb-CT9FG 60-40 mit einer metallischen Matrix und einer feinkörnigen Verstärkungsphase, Nb-CT9FG 20-80 mit einer feinkörnigen keramischen Matrix und Nb-Alodur 20-80 mit einer

grobkörnigen keramischen Matrix und einer metallischen Verstärkungsphase.

4.6.1 E-Modul-Bestimmung mittels Impulsanregungsverfahren

Die mittels Impulsanregungsverfahren bestimmten E-Moduln sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Die berechneten Werte der Materialmodelle sind als Linien für die unterschiedlichen Materialzusammensetzungen aufgetragen. Die Messwerte der untersuchten Verbundwerkstoffe sind als Punkte eingezeichnet.

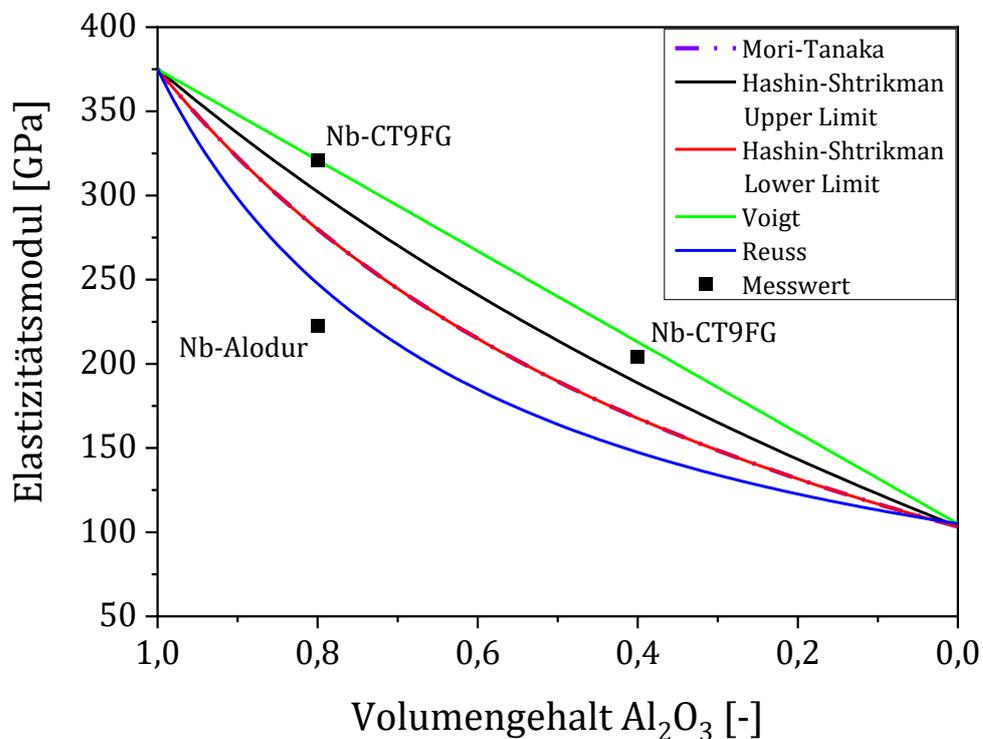


Abbildung 4.41: Mittels Resonanzverfahren bestimmte E-Moduln der untersuchten Verbundwerkstoffe inkl. unterschiedlicher Materialmodelle

Der mittels Impulsanregungsverfahren ermittelte Wert des E-Moduls beträgt für die metallisch dominierte Zusammensetzung Nb-CT9FG 60-40 einen Wert von $204,0 \pm 1,66$ GPa. Die keramisch dominierten Verbunde Nb-CT9FG 20-80 und Nb-Alodur 20-80 besitzen einen E-Modul von $321,1 \pm 1,08$ GPa bzw. $222,9 \pm 5,5$ GPa. Die Komposite mit feinkörniger

keramischer Komponente weisen eine gute Übereinstimmung mit dem Voigt- und der oberen Grenze des Hashin-Shtrikman Modells auf. Die untersuchte Materialkombination Nb-Alodur 20-80 zeigt dagegen einen deutlich reduzierten E-Modul und eine größere Streuung im Vergleich zu Nb-CT9FG 20-80. Zusätzlich liegt der E-Modul des Nb-Alodur, unter Vernachlässigung der Porosität, unterhalb des mittels Materialmodellen berechneten Erwartungsbereichs für den E-Modul.

4.6.2 Festigkeitsbestimmung mittels 4-Punkt-Biegung

Die Bestimmung der Biegefestigkeit wurde an Proben mit quaderförmigem Querschnitt durchgeführt. In Abbildung 4.42 ist beispielhaft eine Biegeprobe mit gefasteten Kanten abgebildet.

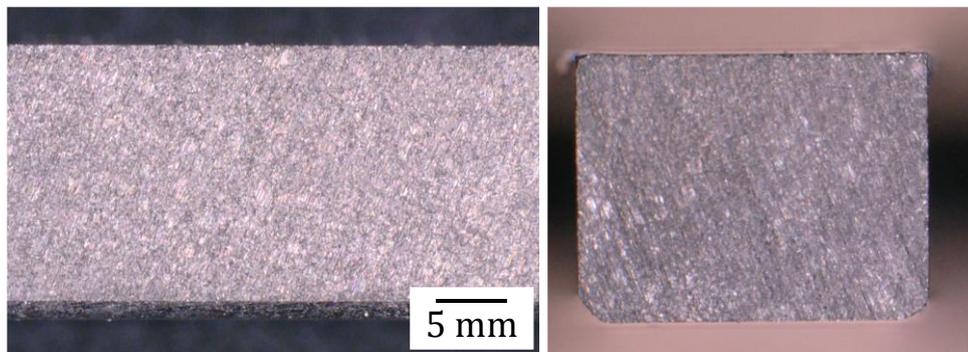
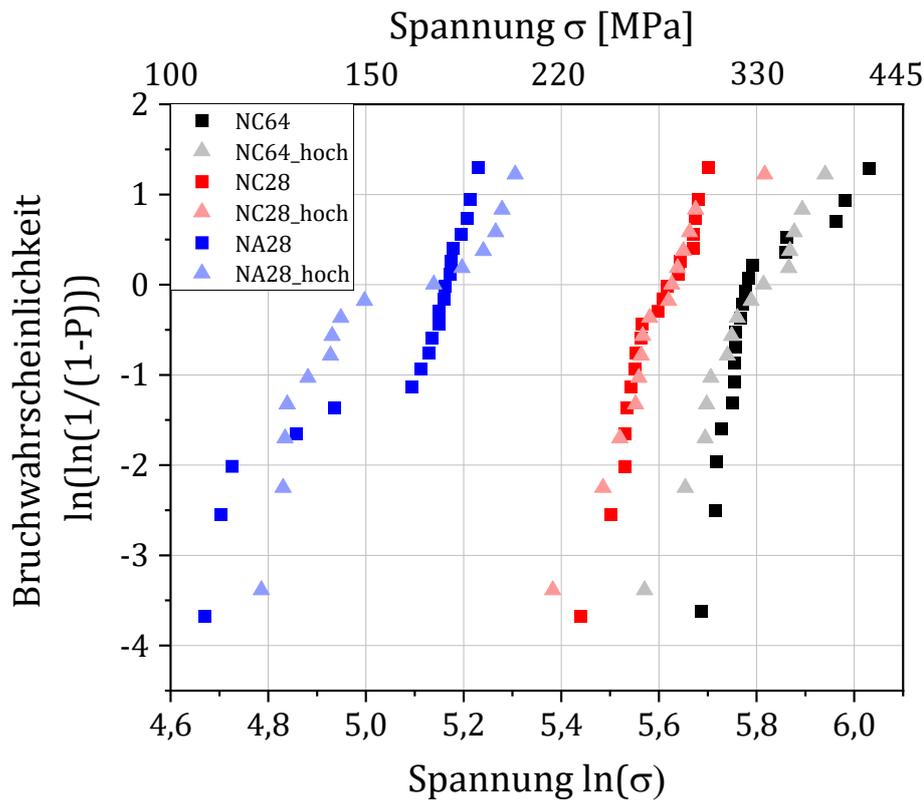


Abbildung 4.42: Nb-CT9FG-(60-40)-Biegeprobe nach der Vorbereitung für die 4-Punkt-Biegung mit Fase an den zugseitigen Randbereichen, links in der Seitenansicht, rechts im Querschnitt

Die Ergebnisse der 4-Punkt-Biegung sind in Abbildung 4.43 für die Materialzusammensetzung Nb-CT9FG 60-40 (NC64), Nb-CT9FG 20-80 (NC28) und Nb-Alodur 20-80 (NA28) als Weibulldiagramm dargestellt. Neben der normgerechten Prüfung von 20 Proben wurde auch eine Probenserie von 15 Proben hochkant getestet, um einen möglichen Anisotropieeffekt festzustellen. Die normgerechten Werte sind in Abbildung 4.43 als Quadrate abgebildet, die zugehörigen hochkant getesteten Probenserien als Dreiecke. Die Probenanzahl zur statistischen Auswertung der Materialfestigkeiten entspricht hier nicht den in der Norm festgelegten 30 Stück, ist für eine vergleichende Untersuchung der Verbundwerkstoffe aber dennoch ausreichend.

Abbildung 4.43: Weibulldiagramm der untersuchten Nb-Al₂O₃-Verbunde

Die Ergebnisse der 4-Punkt-Biegung zeigen sehr geringe Abweichungen bei der Festigkeit in Abhängigkeit der Belastungsrichtung. Die Proben Nb-CT9FG 60-40 zeigen die höchsten Festigkeitswerte der untersuchten Materialien. Die charakteristische Festigkeit σ_0 beträgt nach Norm getestet 347,8 MPa und hochkant 338,0 MPa. Die Verbundwerkstoffe Nb-CT9FG und Nb-Alodur mit einer Zusammensetzung von jeweils 20-80 besitzen charakteristische Festigkeiten von 277,1 MPa bzw. 281,9 MPa und 171,0 MPa bzw. 167,4 MPa. Die ermittelten charakteristischen Festigkeiten und die zugehörigen Weibull-Moduli sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Festigkeiten sinken sowohl bei Erhöhung des keramischen Anteils im Werkstoff als auch bei der Verwendung groben Aluminiumoxid-Pulvers im Vergleich zum feinkörnigen Al₂O₃. Die Proben Nb-Alodur zeigen eine größere Streuung der Messwerte und im Vergleich zu den Proben Nb-CT9FG 20-80 und 60-40 keinen linearen sondern einen S- bzw. wellenförmigen Verlauf der Festigkeitsverteilung im Weibulldiagramm.

Die ermittelten Festigkeiten sind unabhängig von der Belastungsrichtung relativ zur Pressrichtung des FAST-Prozess.

Tabelle 4.3: Charakteristische Festigkeitswerte und Weibull-Moduli der mittels 4-Punkt-Biegung untersuchten Verbundwerkstoffe Nb-CT9FG 60-40, Nb-CT9FG 20-80 und Nb-Alodur 20-80

Probenbezeichnung	$\sigma_{0, \text{Norm}}$ [MPa]	m_{Norm}	$\sigma_{0, \text{hoch}}$ [MPa]	m_{hoch}
Nb-CT9FG 60-40	347,8	8,4	338,0	10,3
Nb-CT9FG 20-80	277,1	15,4	281,9	9,0
Nb-Alodur 20-80	171,0	8,9	167,4	5,3

Zu beachten ist bei den Werten des Weibull-Modul m aus Tabelle 4.3, dass die statistische Auswertung aufgrund der geringen Probenanzahl hinterfragt werden muss. Hier sind beispielsweise die errechneten Werte der flachkant geprüften Probenserie Nb-CT9FG 60-40 nicht belastbar und weitere mechanische Tests erforderlich.

4.6.3 Bestimmung der Bruchzähigkeit mittels SEVNB

In Abbildung 4.44 ist beispielhaft eine Biegeprobe mit eingebrachtem V-förmigem Kerb dargestellt.



Abbildung 4.44: Biegeprobe mit eingebrachtem V-förmigem Kerb für die Bruchzähigkeitsbestimmung mittels SEVNB-Methode, links in der Seitenansicht, rechts die Darstellung des Kerbgrunds mittels Laserscanning-Mikroskopie

Die Durchführung der Bruchzähigkeitsbestimmung mittels SEVNB war für die untersuchten Materialien jedoch nicht möglich. Bei den Proben Nb-CT9FG 60-40 tritt während der Belastung verstärkt plastische Deformation auf. Während der Untersuchung der Werkstoffe Nb-Al₂O₃

20-80 kam es zu wiederholtem Risswachstum mit Rissstop. Dabei versagt die keramische Matrix nahe dem eingebrachten Kerb, bis der entstehende Riss durch elastische bzw. plastische Deformation der eingelagerten metallischen Phase gestoppt wird. Dieses Verhalten resultiert in einem Abfallen der anliegenden Kraft und wiederholt sich bei erneuter Belastung, bis sich der Riss etappenweise durch die gesamte Probenhöhe ausbreitet und es zum Bruch kommt. Aufgrunddessen können die erhaltenen Daten nicht für die Bruchzähigkeitsbestimmung herangezogen werden.

4.6.4 Fraktografie

Das Abbruchkriterium bei der Untersuchung der Bruchfestigkeit mittels 4-Punkt-Biegung ist ein Kraftabfall während der Belastung um 50 % der anliegenden Kraft. Dadurch kam es vereinzelt zu Proben, welche nach Versagen der keramischen Matrix nicht als vollständig voneinander gelöste Fragmente vorlagen. Durch Rissüberbrückungsmechanismen und die elastisch-plastische Deformation der eingelagerten Metallpartikel fungierte die metallische Komponente als Bindephase zwischen den Bruchstücken. In Abbildung 4.45 ist der an der Oberfläche sichtbare Rissverlauf solcher Proben dargestellt.

Hier sind die unterschiedlichen Rissverläufe deutlich zu erkennen. Es treten sowohl inter- als auch transkristalline Risse auf. Erkennbare Verstärkungsmechanismen gegen Rissausbreitung sind Rissablenkung, Rissüberbrückung sowie Reibbrücken an den Rissflanken.

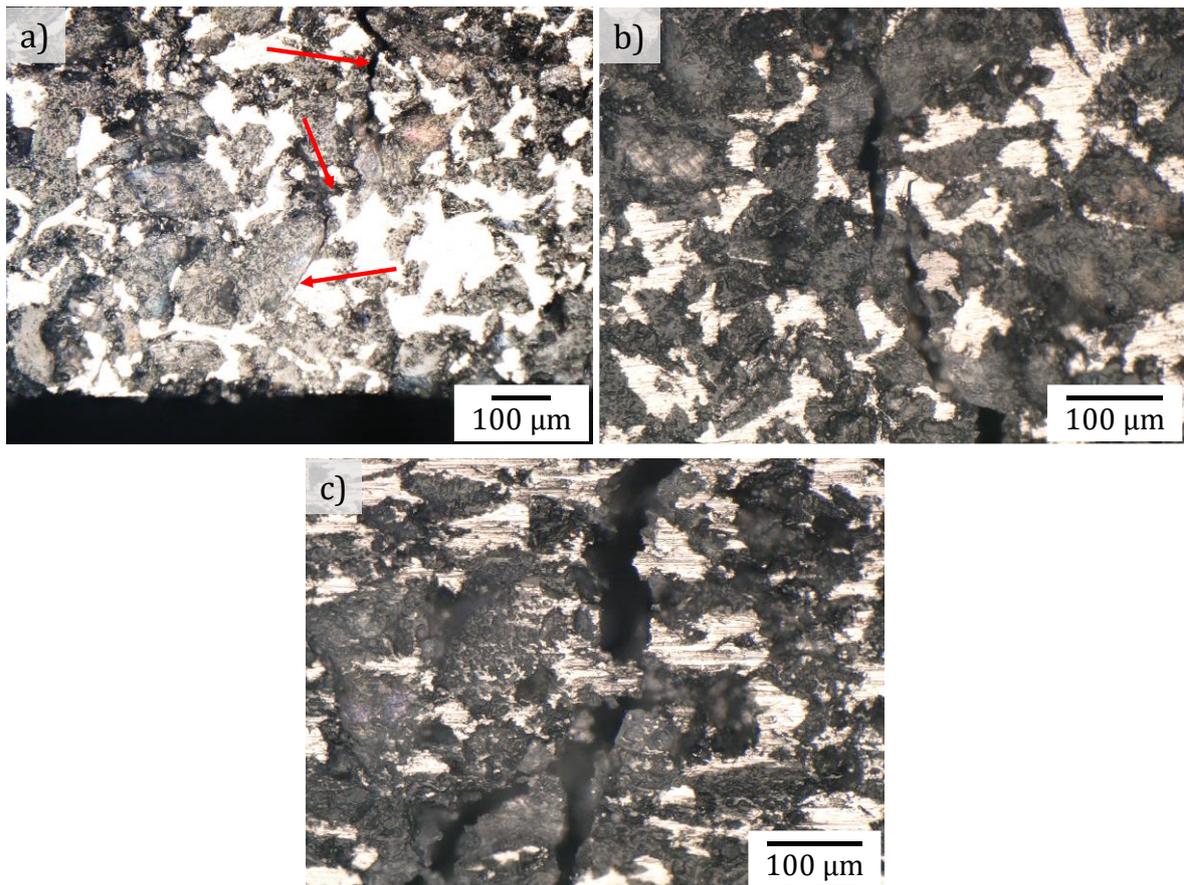


Abbildung 4.45: Erkennbare Verstärkungsmechanismen gegen Rissausbreitung in Nb-Alodur-(20-80)-Verbunden nach dem 4-Punkt-Biegeversuch, a) Rissablenkung und interkristallin Rissausbreitung, b) Rissüberbrückung und transkristalline Rissausbreitung c) Reibbrücken

Die Abbildungen 4.46 – 4.48 zeigen repräsentative Bruchflächen der mittels 4-Punkt-Biegung untersuchten Proben Nb-CT9FG 60-40, Nb-CT9FG 20-80 und Nb-Alodur 20-80. Bei allen Proben liegt ein verformungsarmer Bruch mit für alle untersuchten Proben vergleichbaren mikrostrukturellen Bruchmerkmalen vor. Die Al_2O_3 -Phase bricht bei Überschreiten einer kritischen Last spröde, ohne plastische Deformation und vorwiegend interkristallin mit einem geringen Anteil transkristallinen Bruchverhaltens.

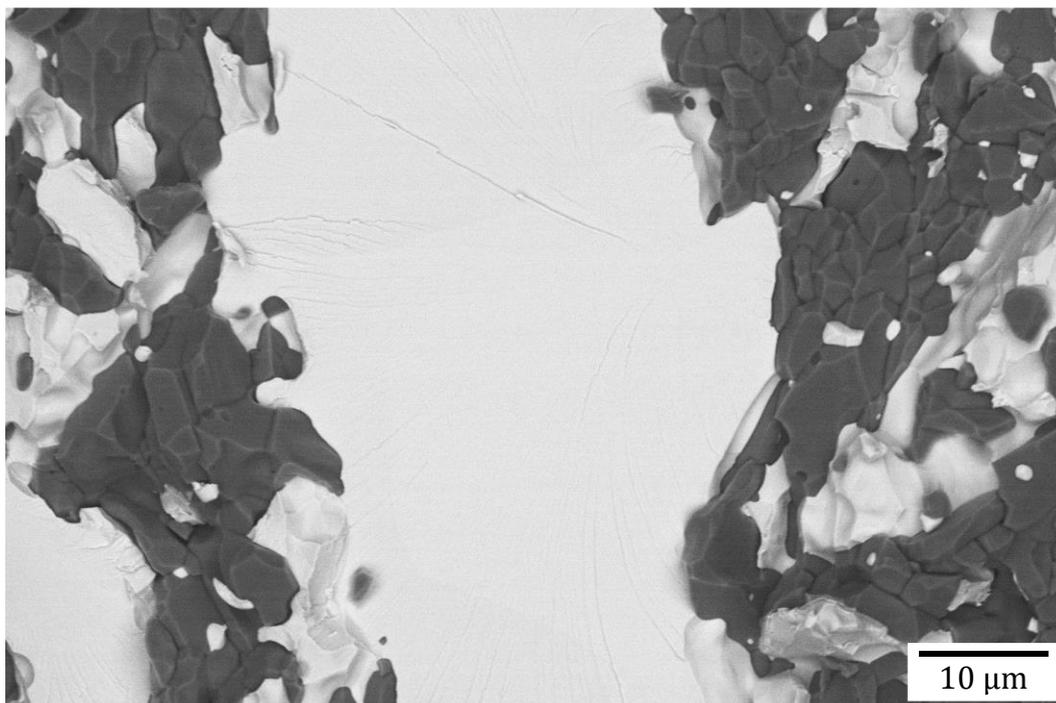


Abbildung 4.46 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-CT9FG-(60-40)-Probe mit spröden und duktilen Bruchmerkmalen der Nb-Phase

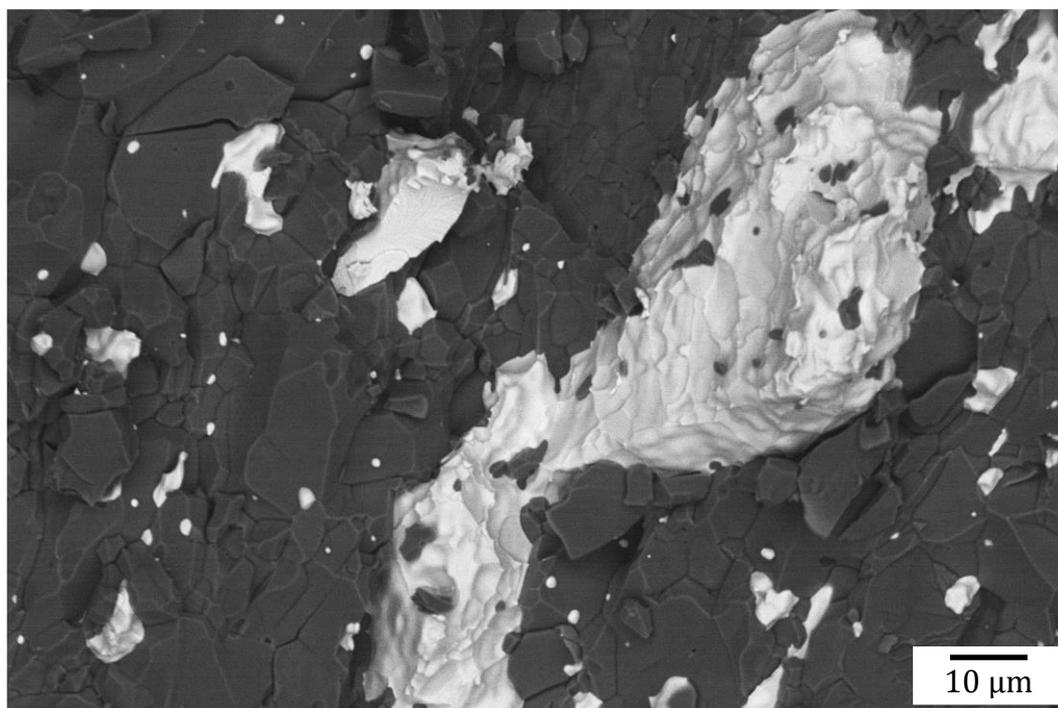


Abbildung 4.47 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-CT9FG-(20-80)-Probe mit Mischbruchverhalten der metallischen Phase sowie Abdrücken aus der metallischen Oberfläche gelöster Al_2O_3 -Partikel als Indiz für Versagen entlang der Grenzfläche Nb- Al_2O_3

Die metallische Phase weist dagegen sowohl spröde als auch duktile Bruchbilder auf, mit inter- sowie transkristallinem Rissverlauf. Zu erkennen ist das spröde Bruchverhalten des Niob beispielsweise in Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48 an den geschwungenen Spaltebenen innerhalb der Nb-Partikel. In den Abbildungen 4.47 und 4.48 ist zusätzlich ein gewisses Maß an plastischer Deformation der metallischen Phase nach dem Bruch zu erkennen, was sich in einer Wabenstruktur auf der Nb-Oberfläche niederschlägt. Die Nb-Partikel in Abbildung 4.46 und Abbildung 4.48 zeigen auf ihrer Oberfläche deutliche Anzeichen, dass die ehemals angrenzenden Al_2O_3 -Körner aus der Oberfläche gelöst wurden. In diesen Fällen sind die Abdrücke der keramischen Partikel als Negativ zu erkennen. Diese mikrostrukturellen Merkmale sind Indikatoren für eine Rissausbreitung entlang der Grenzfläche zwischen den beteiligten Phasen Niob und Aluminiumoxid.

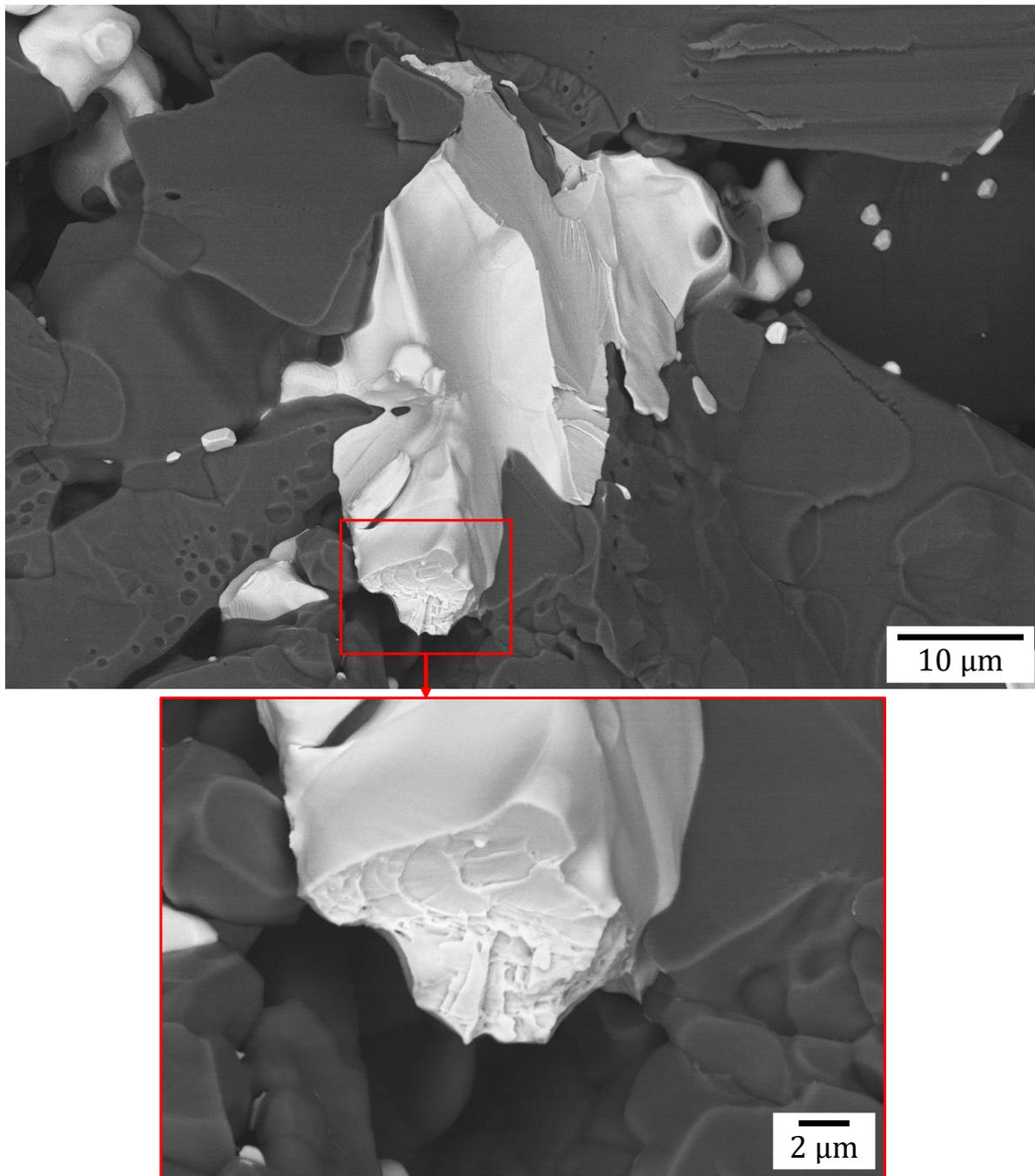


Abbildung 4.48 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Nb-Alodur-(20-80)-Probe mit spröden und duktilen Bruchmerkmalen, sowie Abdrücken aus der Oberfläche gelöster Al_2O_3 -Partikel; im unteren Bild ist ein vergrößerter Sprödbereich dargestellt.

5 Diskussion

5.1 Verdichtung und Mikrostrukturentwicklung

Die simultane thermische Analyse der Ausgangsmaterialien hat gezeigt, dass die verwendeten refraktären Metalle Niob und Tantal bei Temperaturen $> 400\text{ °C}$ nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen dürfen. Im Bereich von $400 - 500\text{ °C}$ beginnen beide Metalle verstärkt zu oxidieren. Für das Niob ergibt sich aus den STA-Untersuchungen in Abbildung 4.11 eine verstärkte Oxidationsreaktion ab einer Temperatur von 445 °C und beim Tantal ab einer Temperatur von 550 °C , was eine gute Näherung mit den in der Literatur aufgeführten Werten darstellt [11, 139–144]. XRD-Daten der mittels STA untersuchten Metalle zeigen die Ausbildung der stabilen Metall-Pentoxide Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . Die Thermogravimetrie-Messung des Niobs verzeichnet eine Zunahme der Masse um $42,40\%$, was unter der Annahme einer Ausbildung der stabilen Nb_2O_5 -Phase in guter Übereinstimmung mit einer theoretisch ermittelten Massezunahme von $43,05\%$ ist. Gleiches gilt für das Tantal, für welches mit einer Massenzunahme von $21,43\%$ ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch errechneten Wert von $22,11\%$ festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurden alle hier durchgeführten Sintervorgänge unter Inertgas-Atmosphäre oder unter Vakuum durchgeführt.

Die Herstellung von Modellproben zur Untersuchung der Grenzflächenbeschaffenheit der beiden refraktären Metalle Niob und Tantal in Kombination mit Aluminiumoxid erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben druckunterstützt mittels Field Assisted Sintering Technique. Die Komponenten zeigen eine gute gegenseitige Benetzung. Die Materialsysteme bilden eine stabile Grenzschicht aus, sind mechanisch stabil und lassen sich metallografisch präparieren. Grundvoraussetzung für eine solche stabile Grenzschicht sind neben einer guten gegenseitigen Benetzung auch ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Materialpaarungen, um thermisch induzierte Spannungen zu minimieren.

Für Niob und Tantal in Kombination mit Al_2O_3 ist diese Voraussetzung wie in Kapitel 2.4 bereits beschrieben erfüllt, sodass die festgestellte Stabilität der Grenzflächen in Einklang mit der Literatur steht [78, 80, 84, 90, 145].

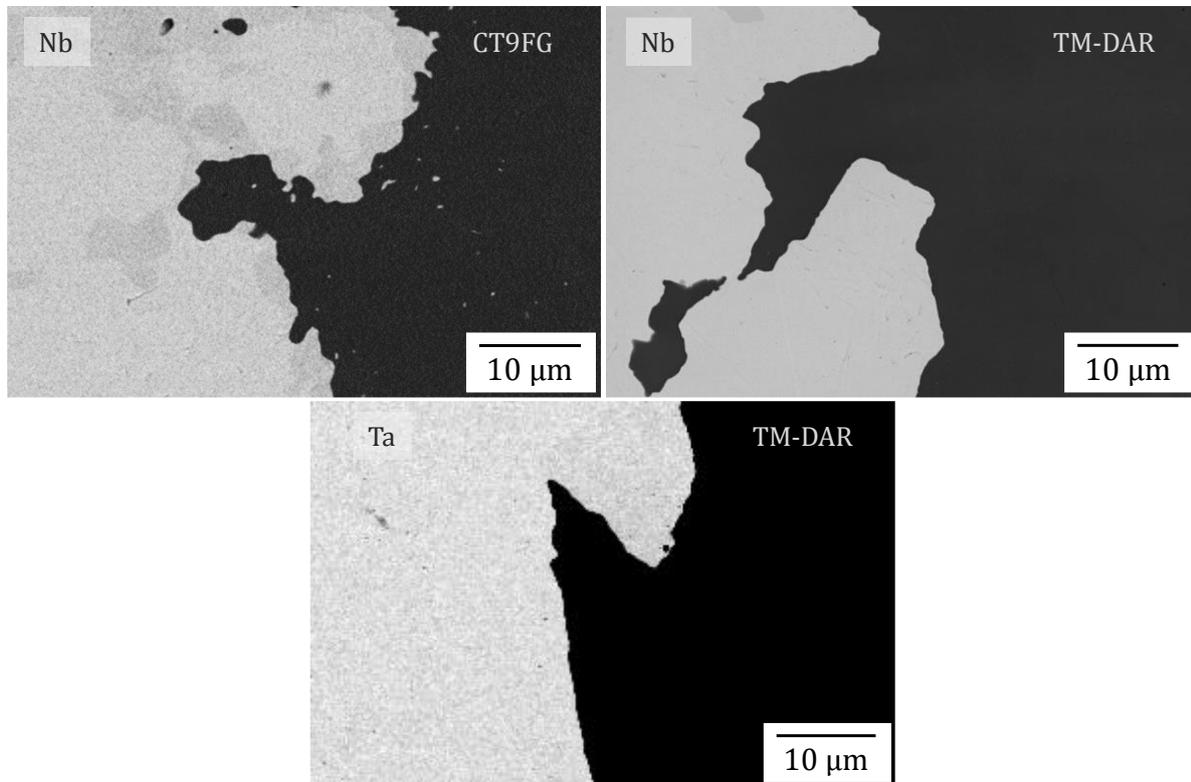


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von dichten, porenfreien Grenzflächen der Modellproben Nb-CT9FG, Nb-TM-DAR und Ta-TM-DAR zur Grenzflächenanalyse

In der Mikrostrukturaufnahme in Abbildung 4.18 sowie dem Elementmapping in Abbildung 4.19 ist zu sehen, dass innerhalb des Niobs Nb-arme Fremdphasen entlang der Korngrenzen vorliegen. Im Fall des Niobs in Kombination mit CT9FG liegen ebenfalls verstärkt Fremdphasen entlang der Grenzfläche vor. Diese Fremdphasen haben ihren Ursprung nachweislich in den Ausgangsmaterialien. Die generierten XRD-Daten der Ausgangspulver in den Abbildungen 4.8 – 4.10 passen dabei sehr gut zu den mikrostrukturellen Merkmalen der untersuchten Proben. Sowohl die im Al_2O_3 - und Nb-Pulver enthaltenen Verunreinigungen können in der Mikrostruktur nachgewiesen als auch die hohe Phasenreinheit des Ta-Pulvers bestätigt werden. Wie in der Literatur beschrieben, können Fremdphasen entlang der Grenzfläche zwischen Niob bzw. Tantal und Al_2O_3 einen negativen Einfluss auf die Anbindung beider Materialien

haben [38, 81, 82, 85, 86]. Thermisch induzierte Spannungen und schlechte Grenzflächenstabilität können die Folge sein. In [38] wird beispielsweise beschrieben, dass Niob-Silizide (Nb_5Si_3) die Rissausbreitung entlang der Grenzfläche von Nb-Nb $_5\text{Si}_3$ bzw. durch die Nb $_5\text{Si}_3$ -Phase begünstigen, da diese Silizide geringere Festigkeiten besitzen als die Materialpaarung Nb-Al $_2\text{O}_3$ selbst. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.24 lassen auf das Vorhandensein solcher Silizide in der Grenzfläche zwischen Nb und CT9FG schließen, wodurch die Grenzflächenfestigkeit lokal reduziert wird. Diese Fremdphasen sind somit eine mögliche Erklärung für den fraktografisch festgestellten Rissverlauf entlang der Grenzfläche Nb-Al $_2\text{O}_3$, dargestellt in Abbildung 4.47. Durch die Verwendung des hochreinen Al $_2\text{O}_3$ -Pulvers TM-DAR lassen sich diese Fremdphasen vermeiden, sodass keine ausgeprägten Grenzflächenreaktionen mittels REM erkennbar sind. Das Ausbleiben einer solchen Reaktionsschicht zwischen den Komponenten deckt sich mit den Untersuchungen in [83] und [96]. Tiefergehende Untersuchungen an den hergestellten Modellproben Nb-TM-DAR wurden von Eusterholz et al. durchgeführt und zeigen die Ausbildung eines Interdiffusionsprofils, welches eventuell auf die Formierung einer nanoskaligen intermetallischen Nb $_x\text{O}_y$ -Phase zwischen Al $_2\text{O}_3$ und Nb, vergleichbar mit den Ergebnissen in [146], hindeutet. Analoge Untersuchungen an Ta-Al $_2\text{O}_3$ -Proben zeigen das Auftreten einer AlTaO $_4$ -Phase im Grenzflächenbereich. Das Vorhandensein einer AlNbO $_4$ -Phase analog zu Untersuchungen an Ta-Al $_2\text{O}_3$ -Grenzflächen konnte nicht festgestellt werden. Voraussetzung für die Formierung einer NbAlO $_4$ -Schicht ist laut Eusterholz et al. das Vorhandensein von Nb $_2\text{O}_5$ als Reaktionsedukt bei der Oxidationsreaktion, welches in den untersuchten Proben jedoch nicht zu finden war [99]. Burger et al. [83] konnten keine Ausbildung von Oxidphasen zwischen Nb und Al $_2\text{O}_3$ feststellen. Die Untersuchungen in [83] legen stattdessen nahe, dass in der Kontaktfläche zwischen Nb und Al $_2\text{O}_3$ Gitterstörungen beim Materialübergang auftreten, welche sich über wenige Gitterebenen erstrecken. Durch Interdiffusion von Al und O in Nb wird zudem ein Diffusionsprofil erzeugt, welches durch kurze Prozesszeiten und schnelle Abkühlung während des FAST-Prozesses „eingefroren“ wird [83]. Die geringe Interdiffusion bzw. das Ausbleiben ausgeprägter intermetallischer Phasen oder Ausscheidungen, beispielsweise von Al $_2\text{O}_3$ in Nb [83], im Grenzflächenbereich zwischen Nb

bzw. Ta und Al_2O_3 ist auch auf die kurzen Prozesszeiten während des FAST-Prozesses zurückzuführen. Dafür spricht, dass durch eine nachträgliche Wärmebehandlung bei 1600 °C wie in [146] die Ausbildung von NbO_2 und AlNbO_4 nachgewiesen werden konnte.

Eine weitere Folge der Verunreinigungen können sich bildende Flüssigphasen während des Sinterns sein, sollte der Schmelzpunkt der auftretenden Verbindungen unterhalb der Sintertemperatur liegen. Solche Flüssigphasen können dabei sowohl das Sinterverhalten beeinflussen als auch die Stabilität der Werkstoffe unter Betriebsbedingungen [147]. Die in [38, 82] dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Festigkeit von Nb- Al_2O_3 -Grenzflächen durch die Verwendung schmelzflüssiger Phasen wie Cu mechanisch geschwächt werden kann. Das liegt zum einen an der schlechteren Anbindung des Kupfers an die beteiligten Komponenten und zum anderen an der geringeren Festigkeit im Vergleich zur sich ausbildenden Grenzflächenpaarung Nb- Al_2O_3 . Auf der anderen Seite kann Kupfer während des Sinterns als Transportphase für die Diffusion des Niobs hin zur Al_2O_3 -Oberfläche dienen und die Verdichtung der Grenzfläche dadurch unterstützen sowie mögliche Poren in den Grenzflächen schließen und damit Fehlstellen ausgleichen [85]. Als weiterer entscheidender Faktor für die Grenzflächenfestigkeit von Materialpaarungen werden in [38, 82 85] die Korngröße und die morphologischen Aspekte der Grenzflächen herangeführt. Korngrenzen und raue Oberflächen mit tiefen Furchen stellen hierbei mögliche Ausgangspunkte für Interdiffusion oder Risswachstum und somit lokale Spannungsüberhöhungen dar. In Abbildung 5.1 sind solche rauen Grenzflächen erkennbar, wodurch die Festigkeit der Grenzschichten beeinträchtigt werden kann, jedoch sind in den dargestellten Grenzflächen keine Poren zu sehen. Teilweise können Rauheiten in der Grenzfläche durch Sublimation und Kondensation von Al_2O_3 oder die Diffusion von Nb bzw. Al ausgeglichen werden, jedoch sind die Prozesszeiten für Diffusionsvorgänge sehr kurz [83].

Vor allem in Hochtemperaturanwendungen ist das Vorhandensein von niederschmelzenden Phasen oder Reaktionsprodukten der verwendeten Materialien in den Grenzschichten zu vermeiden, um einen sicheren Betrieb von Bauteilen zu gewährleisten. Untersuchungen in [38, 83, 89, 90] stützen die in Abbildung 4.22 dargestellten Ergebnisse einer dichten

und gut angebundenen Grenzschicht zwischen Nb und Al_2O_3 ohne das Auftreten einer ausgeprägten Grenzflächenreaktion. Es ist daher davon auszugehen, dass die Mengenanteile der Fremdphasen hier sehr gering sind bzw. nicht in schmelzflüssiger Form vorliegen. Das nachgewiesene NbO besitzt beispielsweise eine Schmelztemperatur von $1945\text{ }^\circ\text{C}$ und befindet sich daher während des Sinterns bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ noch im festen Aggregatzustand [148]. In den Arbeiten von Gebauer et al. [149], Layden [150] und dos Passos und Morelli [151] ist jedoch zu erkennen, dass im Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ auf der Al_2O_3 -reichen Seite bereits ab einer Temperatur von $1560\text{ }^\circ\text{C}$ ein Übergang in ein Zweiphasengebiet mit vorliegendem Al_2O_3 und einer schmelzflüssigen Phase auftritt. Dementsprechend besteht die Möglichkeit, dass während des Sinterns mittels FAST eine Schmelzphase auftritt. In den mikrostrukturellen Aufnahmen mittels REM sind in der Grenzfläche jedoch keine ausgeprägten Bereiche zu erkennen, die auf ein verstärktes Auftreten solcher Flüssigphasen hindeuten.

Die in den Abbildungen 4.24 – 4.26 enthaltenen Maximalwerte des Sauerstoffgehalts in den Linescans über die Grenzfläche der Materialpaarungen unterstützen die Annahme, dass bereits in den metallischen Ausgangspulvern Oxid-Phasen vorhanden sind. Für das Tantal zeigt sich dieser Oxidgehalt röntgenographisch allerdings nicht. Grund dafür könnte ein Phasenanteil unterhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten Messaufbaus sein. Der mittels EDX festgestellte hohe Sauerstoffgehalt innerhalb der Metallphase sowie die Anhäufung von Sauerstoff in der Grenzschicht zwischen Niob bzw. Tantal und Al_2O_3 können die Folge einer sich bildenden Passivierungsschicht auf der Metalloberfläche sein. Diese bildet sich nach Literaturangaben aus, sobald Niob und Tantal mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Diese Passivierungsschicht besteht aus NbO bzw. TaO und ist bei Raumtemperatur stabil, wird mit zunehmender Temperatur jedoch instabil und die Metalle oxidieren im Kontakt mit Sauerstoff wie zuvor beschrieben zu Pentoxiden [12, 152, 153]. Die Ausbildung einer solchen Passivierungsschicht auf den Ausgangspulvern ist mit hoher Wahrscheinlichkeit verantwortlich für die in den Abbildungen 4.24 – 4.26 verzeichneten Sauerstoffpeaks innerhalb der Nb- und Ta- Al_2O_3 Grenzflächen. Innerhalb der Grenzflächen liegen vermehrt

Partikeloberflächen senkrecht zur Oberfläche orientiert vor, sodass der eintreffende Primärelektronenstrahl auch tieferliegende Oxidphasen anregt. Diese lösen einen Anstieg der Elementkonzentration des Sauerstoffs aus. Schematisch ist dieser Effekt in Abbildung 5.2 dargestellt.

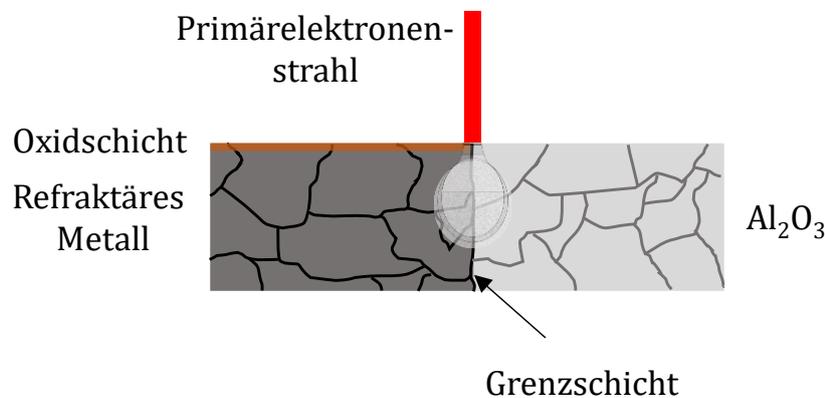


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Interaktionsvolumens zwischen Primärelektronenstrahl und Materie in der Grenzfläche

Die ebenfalls aufgezeichneten Anteile von ca. 6 bzw. 10 at.-% Aluminium (Al) in den metallischen Phasen in den Abbildungen 4.24 – 4.26 legen zusätzlich die Vermutung nahe, dass die untersuchten Grenzflächen nicht scharf definiert sind. Möglich ist hier das Vorhandensein eines unter der Oberfläche liegenden und durch den eintreffenden Elektronenstrahl angeregten Al_2O_3 -Korns. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das untersuchte Material lässt sich dabei mithilfe der Formel (5-1)

$$R_{K-O}(nm) = 27,6 \cdot \left(\frac{A}{Z^{0,89}} \cdot \rho \right) \cdot E_0^{1,67} \quad (5-1)$$

abschätzen, hierbei sind A das Atomgewicht in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Z die Ordnungszahl, ρ die Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und E_0 die Elektronenstrahlenergie in keV [119]. Im Falle des Niobs ergibt sich ein Wert von 1010,80 nm und für das Tantal ein Wert von 606,41 nm. Vergleichbare Werte können mithilfe einer Monte-Carlo-Simulation nach Demers et al. [154] bestimmt werden, siehe Abbildung 5.3.

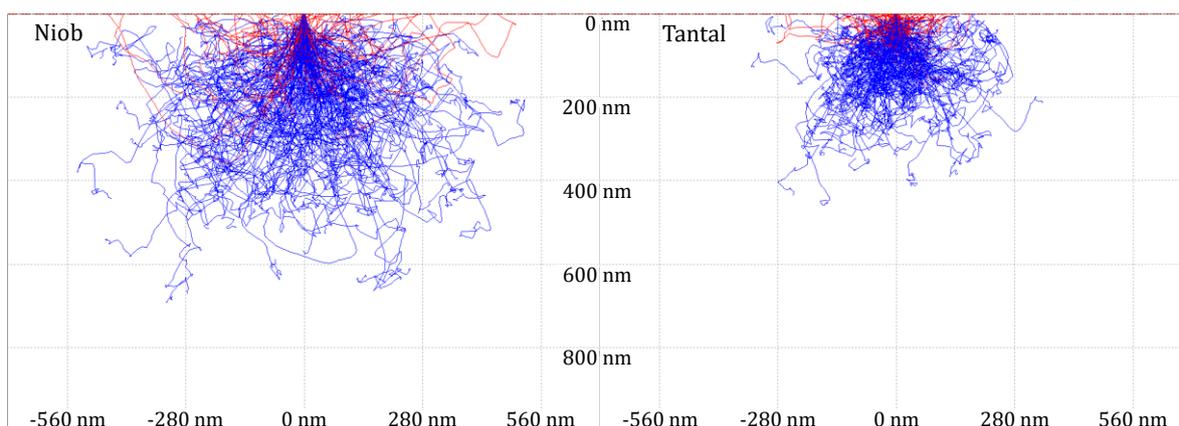


Abbildung 5.3: Monte-Carlo-Simulation der Eindringtiefe des eintreffenden Elektronenstrahls mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV in eine Nb- (links) und eine Ta-Schicht (rechts)

Die simulativ berechneten Werte der Eindringtiefe und Signalerzeugung ergeben für Niob 841,4 nm und für Tantal 531,6 nm.

Ein weiterer Grund für die auftretenden Elementkonzentrationen können sich bildende Diffusionsprofile des Aluminiums (Al) und des Sauerstoffs (O) sein. Diese wurden im Falle des Ta- Al_2O_3 beispielsweise von Eusterholz et al. [99] nachgewiesen und als TaAlO_4 identifiziert. Für Niob konnte die korrespondierende Phase NbAlO_4 wie zuvor beschrieben jedoch nicht experimentell gefunden werden. Die Abstinenz des Niobs und des Tantals in der Al_2O_3 -Phase ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [11, 78, 80, 83, 84, 99]. So ist beschrieben, dass die Diffusion der refraktären Metalle in das Aluminiumoxid sehr langsam vonstatten geht und für Tantal unterhalb von 1650 °C nicht stattfindet [78, 83, 145]. Aus diesem Grund sind im Aluminiumoxid nur die Elemente Sauerstoff (O) und Aluminium (Al) in sehr guter Übereinstimmung mit einem theoretischen Verhältnis von 60:40 detektierbar. Die kurzen Prozesszeiten durch die Verwendung der FAST-Anlage haben zur Folge, dass Diffusionsvorgänge wenig Zeit haben und sich dadurch nur eine geringe Interdiffusion des Aluminiums bzw. Sauerstoffs in das Metall ergeben [145, 147]. In den Abbildungen 4.16 – 4.20 ist zu erkennen, dass die Korngröße innerhalb der einzelnen Phasen größer ist als die mittels Partikelgrößenverteilung bestimmte Ausgangspartikelgröße. Dies legt den Schluss nahe, dass trotz kurzer Prozesszeiten Kornwachstum stattgefunden hat. Für das Al_2O_3 ist das ausgeprägte Kornwachstum auf

die vergleichsweise hohe Sintertemperatur zurückzuführen. Bei vorhergehenden Untersuchungen wurde beispielsweise für das verwendete TM-DAR eine Sintertemperatur von 1250 °C verwendet und das Material auf nahezu theoretische Dichte verdichtet [155]. Durch Anpassung der Sinterparameter könnte somit das Kornwachstum während des FAST-Prozesses weiter reduziert oder verstärkt werden [78].

Der in Abbildung 4.26 dargestellte Verlauf der Elementkonzentrationen des Tantals in Kombination mit TM-DAR im Bereich zwischen 3 und 4 μm weist ein gegengleiches Verhalten von Sauerstoff und Tantal auf. Dieser Verlauf ist auf eine unzureichende Oberflächenpräparation an dieser Stelle zurückzuführen. Nach Goldstein et al. [119] stellen Oberflächenriefen und -unebenheiten Störstellen für die mikrostrukturelle Untersuchung mittels EDX dar. Solche Unebenheiten beeinflussen dabei das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls und führen zu einer stärkeren Detektion oberflächennaher Atome aufgrund des flacheren Einstrahlwinkels, siehe Abbildung 5.4. Die Sauerstoffatome, welche sich infolge der TaO-Bildung an der Oberfläche befinden, gewinnen daher an dieser Stelle an Intensität und „verfälschen“ die Konzentrationsverteilungen. Aus diesem Grund ist eine einwandfreie Oberflächenpräparation für die Untersuchungen mittels EDX zwingend erforderlich [119].

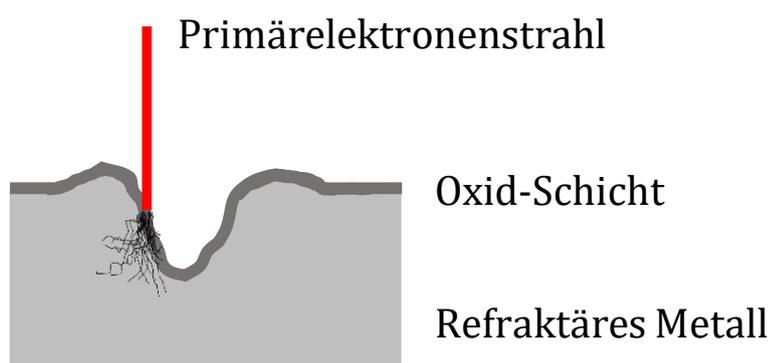


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Interaktionsvolumens zwischen Primärelektronenstrahl und Materie in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels

Bei der Untersuchung der partikelverstärkten Verbundwerkstoffe zeigen die feinkörnigen Nb-CT9FG- und Ta-CT9FG-Verbunde eine gute

Verdichtung, unabhängig von der Materialzusammensetzung. Die mittels archimedischer Dichtemessung ermittelten Werte bewegen sich jeweils im Bereich von 96 – 100 % relativer Dichte. Diese Ergebnisse stimmen weitestgehend mit den mikrostrukturellen Aufnahmen mittels REM, Digital- und Lasermikroskopie überein. Hier ist ebenfalls eine gute Verdichtung der feinkörnigen Materialien festzustellen. In Dotta et al. [96] wurden ebenfalls Nb-Al₂O₃-Verbundwerkstoffe mittels FAST hergestellt, jedoch bei einer Sintertemperatur von 1400 °C. Das verwendete Niobpulver besitzt dabei vergleichbare Partikelgrößen, das Al₂O₃ ist mit $d_{50} = 2,19 \mu\text{m}$ etwas feiner als das in dieser Arbeit verwendeten CT9FG mit $d_{50} = 4,35 \mu\text{m}$. Die sich ergebenden Dichtewerte zeigten in [96] eine Abnahme der relativen Dichte von 96 % auf 80 % für zunehmende Nb-Gehalte von 15 Vol.-% auf 25 Vol.-% [96]. Die verwendeten Prozessparameter in Dotta et al. [96] und in dieser Arbeit unterscheiden sich laut Angaben nur in der Sintertemperatur. Daraus lässt sich schließen, dass durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 1400 °C in [96] auf die in dieser Arbeit verwendeten 1600 °C eine deutliche Dichtesteigerung erreicht werden kann.

Bei Betrachtung der Mikrostrukturaufnahmen der unterschiedlichen Verbundwerkstoffe in Abbildung 4.29 oder Abbildung 4.33 sind zwischen den erkennbaren Porenanteilen und den ermittelten Dichtewerten teilweise kleine Abweichungen erkennbar. Eine mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Probendichte ist die Dichtemessung selbst. So wird die Genauigkeit der Dichtemessung mittels archimedischen Prinzips unter Verwendung von deionisiertem Wasser als Medium in der Literatur teilweise als ungeeignet für Materialien mit sehr feinen Porenkanälen eingestuft. Die Hg-Porosimetrie wird hier als möglicherweise besser geeignete Methode aufgeführt [156–158]. Andererseits können die dunklen, als Poren identifizierbaren Bereiche der Mikrostruktur auch auf punktuelle Verunreinigungen oder präparationsbedingte Ausbrüche aus der Materialoberfläche zurückzuführen sein.

Durch Partikel-Umordnungsprozesse, welche durch die Druckausübung während des Field Assisted Sintering ausgelöst werden, entsteht der in den Ergebnissen in Kapitel 4.4.3 und Kapitel 4.4.4 beschriebene mikrostrukturelle Aufbau der Verbunde. Dieser ist, abhängig von der Materialzusammensetzung, geprägt durch fein in einer

Aluminiumoxid-Matrix verteilte Metallpartikel bzw. fein verteilte Aluminiumoxid-Partikel und -Agglomerate in einer umschließenden Metallmatrix. Dabei liegen die verwendeten Pulver gleichmäßig über das Volumen verteilt vor. Die verwendeten Prozessschritte eignen sich folglich gut für die Verarbeitung der feinkörnigen Materialsysteme.

Die grobkörnigen Verbunde Nb-Alodur und Ta-Alodur weisen im Vergleich zu den feinkörnigen Verbunden eine starke Abhängigkeit der ermittelten relativen Dichte von der Materialzusammensetzung auf. Mit zunehmendem Metallgehalt nimmt hier die relative Dichte kontinuierlich zu und steigert sich von etwa 80 % für reines Alodur auf Werte > 95 % für eine Zusammensetzung mit 80 Vol.-% Metall. Die Abhängigkeit der Verbundwerkstoffdichte von der Materialzusammensetzung ist auch in den Mikrostrukturaufnahmen in Abbildung 4.28 und Abbildung 4.32 gut zu erkennen. Bei der Verwendung des groben Alodur finden aufgrund der groben Partikelgröße keine umfangreichen Umordnungsprozesse der Pulver statt. Im Vergleich zur Verwendung des feinen CT9FG werden die Metallpartikel während des Sinterns deformiert und füllen die Lücken zwischen den Aluminiumoxidpartikeln. Diese Verformung des Niobs und des Tantal ist die Folge der axialen Druckausübung während des FAST-Prozesses und der resultierenden plastischen Deformation durch diese Krafteinwirkung. Begünstigt wird die Deformation durch die Erweichung des metallischen Werkstoffs bei hohen Temperaturen, Kriechprozesse spielen aufgrund der kurzen Prozesszeiten des Field Assisted Sintering eine untergeordnete Rolle [9, 11, 83]. Für Niob sinkt die Zugfestigkeit nach [11] und [159] von etwa 325 MPa bei RT mit zunehmender Temperatur und ab ca. 600 °C merklich auf etwa 100 MPa bei 1000 °C. Im gleichen Zuge nimmt die plastische Verformbarkeit unter Zugbelastung stark zu [11]. Tantal zeigt ein ähnliches Verhalten und die Zugfestigkeit sinkt mit steigender Temperatur kontinuierlich von etwa 450 MPa bei RT auf etwa 125 MPa bei 1000 °C [11, 159]. Die Abnahme der Festigkeit unter Zugbelastung lässt darauf schließen, dass auch die Druckfestigkeit eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Bei Temperaturen >1000 °C sinkt die Festigkeit der beiden refraktären Metalle entsprechend weiter und die aufgebrachte Belastung von 50 MPa bei 1600 °C ist ausreichend, um die Metallpartikel plastisch zu verformen. Durch die Belastung der einzelnen Partikel stellen sich in den Kontaktpunkten

zudem lokale Spannungsüberhöhungen ein, sodass die plastische Verformung der metallischen Phasen (Fließspannungen bei Raumtemperatur: Nb = 0,21 – 0,59 GPa, Ta = 0,18 – 0,7 GPa [11]) punktuell schon früher einsetzt. Der im Ausgangspulver enthaltene Feinanteil des Tantal ist in der Mikrostruktur kaum noch vorhanden, sondern wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit während des Sintervorgangs in Kontakt mit den deformierten, groben Partikeln versintert. Die Partikel des Alodur weisen keine starke Änderung der Partikelform nach dem Sintern auf. Dies ist auf die geringe Sinteraktivität grober Partikel zurückzuführen. Wie Weiner et al. [160, 161] modellieren konnten, ist die Sinteraktivität der verwendeten Materialien auch von der Partikelform abhängig. Die splittrige Struktur des Alodur sorgt dafür, dass die Kanten der Partikel aufgrund des Krümmungsradius eher zu Sintervorgängen neigen als die ebenen Flächen. Dadurch bilden sich an diesen Stellen bevorzugt Sinterhalse und Verbindungspunkte zwischen den einzelnen Partikeln aus. In der Folge ändert sich die Form der Partikel während des Sinterns nur geringfügig. Durch Erhöhung der Sintertemperatur könnte die Dichte der Verbundwerkstoffe vermutlich gesteigert werden [162].

Bei Betrachtung der mikrostrukturellen Aufnahmen der Probenquerschnitte in Kapitel 4.4.3 und Kapitel 4.4.4 ist eine Anisotropie der vorliegenden Phasen erkennbar. Dieser mikrostrukturelle Aufbau tritt infolge des axialen Drucks während des Sinterns und der damit einhergehenden Verschiebung und plastischen Deformation der Pulverpartikel auf. Die Anisotropie besteht in einer Vorzugsorientierung quer zur Pressrichtung während des FAST-Prozesses. Das Auftreten solcher Anisotropien ist keine Neuheit, sondern deckt sich mit Angaben aus der Literatur [25, 83, 163, 164]. Auffällig ist, dass diese Anisotropien bei Verwendung des groben Alodur stärker ausgeprägt sind als bei der Verwendung des feinen CT9FG. Hier ändert sich bei hohen keramischen Anteilen die Form der eingelagerten Metallpartikel aufgrund der plastischen Deformationen während des Sinterns deutlich. Für Materialzusammensetzungen mit geringem Keramikanteil ist die Ausprägung der Anisotropie ebenfalls abhängig von der Partikelgröße des Al_2O_3 . Bei Verwendung des groben Alodur werden die Al_2O_3 -Partikel während des Sinterns so gedreht und verschoben, dass deren

symmetriebedingte Längsachsen quer zur Pressrichtung orientiert vorliegen. Ein solches Verhalten wurde für Si_3N_4 bereits in [164] festgestellt. Für das feinkörnige CT9FG ist eine solche gerichtete Mikrostruktur bei hohen Metallgehalten weniger stark ausgeprägt.

Die Ergebnisse des drucklosen Sinterns sind in sehr guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur [165–167]. Für eine Dichtesteigerung auf > 90 % relative Dichte wäre nach [143, 165–167] eine Anpassung der Sinter Temperatur beim drucklosen Sintern auf 1800 – 2150 °C nötig, was eine erhöhte Belastung der Sinteranlagen bedeuten würde. Eine Erhöhung der Sinter Temperatur hätte zusätzlich starkes Kornwachstum und dadurch bedingte Poreneinschlüsse sowie abnormales Kornwachstum zur Folge [165]. Alternativ könnte durch eine feinere Partikelgrößenverteilung der refraktären Metalle, ähnlich zu den Ergebnissen in [21], ebenfalls eine Verbesserung des Verdichtungsverhaltens aufgrund höherer Sinteraktivität erreicht werden. Mithilfe der Field Assisted Sintering Technique (FAST) konnten dagegen schon bei Temperaturen von 1600 °C und deutlich verkürzten Haltezeiten von 5 min Verdichtungen auf Werte > 96 % relative Dichte erreicht werden, was einen klaren Vorteil dieses Sinterverfahrens darstellt.

Die Verdichtung von refraktären Materialien ist ein wichtiger Faktor für die Verwendbarkeit in unterschiedlichen Hochtemperaturanwendungen. Dichte Materialien besitzen eine bessere Wärmeleitfähigkeit und eine höhere Festigkeit, sind besser geschützt gegen das Eindringen von korrosiven Medien und besitzen eine geringere angreifbare Oberfläche. Poröse Materialien besitzen dagegen eine bessere Thermoschock- und Temperaturwechselbeständigkeit, eine höhere Risszähigkeit und eine größere eventuell funktionale Oberfläche. Die mittels Prozessparametern und Ausgangspulver-Partikelgröße beeinflussbare Dichte der hergestellten Verbundwerkstoffe ist damit eine entscheidende Möglichkeit, die Materialeigenschaften anwendungsspezifisch zu gestalten [10, 45, 59].

5.2 Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrischen und die mechanischen Eigenschaften

5.2.1 Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit

Der mikrostrukturelle Aufbau der Verbundwerkstoffe hat einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Dies ist beispielsweise an den Ergebnissen zur Untersuchung der Perkulationsgrenze zu erkennen. Für geringe Metallgehalte ist in der Mikrostruktur eine Deformation der Metallpartikel innerhalb der Matrixphase zu erkennen. Diese ist wie in Kapitel 5.1 beschrieben auf plastische Verformungen und plastisches Fließen bei hohen Temperaturen zurückzuführen [11, 83, 159]. Die Partikel werden dabei in die Poren und Zwischenräume der Al_2O_3 -Partikel gepresst und ändern dadurch ihr Aspektverhältnis. Mit der Änderung des Aspektverhältnisses vergrößert sich nach Literaturangaben die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerks innerhalb des Verbundwerkstoffs [47, 64–68]. Diese Deformation ist bei den Kompositwerkstoffen mit dem groben Alodur im Vergleich zur Verwendung des feinen CT9FG stärker ausgeprägt. Hier ändert sich das Aspektverhältnis der Metallphase deutlich stärker und die Metallpartikel treten auch bei geringeren Metallgehalten in Kontakt. Beispielhaft dargestellt ist dieser Effekt für das Materialsystem Nb-Alodur in Abbildung 5.5 mit einer gestrichelten roten Linie. Bei gleicher Vergrößerung sind die sich bildenden elektrisch leitfähigen Pfade bei Verwendung des Alodur im Vergleich zur Verwendung des CT9FG deutlich zu erkennen. Durch diesen mikrostrukturellen Aufbau verschiebt sich die Perkulationsgrenze in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Partikelgröße bei Verwendung des Alodur im Vergleich zum CT9FG, sowohl in Kombination mit Niob als auch mit Tantal, zu jeweils 7,5 Vol.-% kleineren Metallgehalten. Diese Abhängigkeit der Perkulationsgrenze vom Partikelgrößenverhältnis zwischen isolierender Matrix und der leitfähigen Phase stimmt ebenfalls gut mit Angaben aus der Literatur überein [71, 168, 169]. Bei den feinkörnigen Verbunden Metall-CT9FG liegen die

Metallpartikel im Vergleich dazu isoliert in einer mit $10^{-14} - 10^{-15} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ elektrisch isolierenden Al_2O_3 -Matrix vor [13].

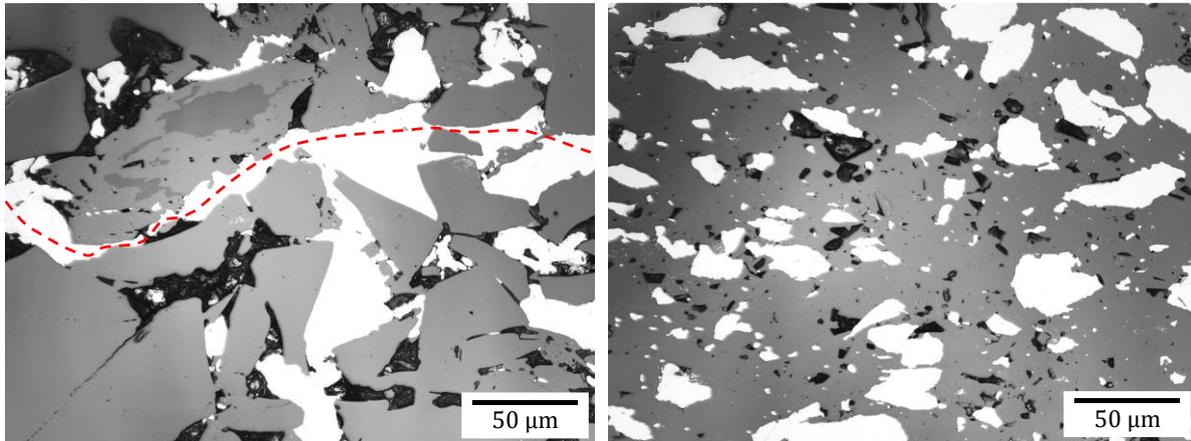


Abbildung 5.5: Laserscanning-Mikroskop-Aufnahme einer Nb-Alodur-(20-80)-Probe mit rot gestrichelt angedeutetem elektrisch leitfähigem Pfad (links) und Nb-CT9FG-(20-80)-Probe mit isoliert vorliegenden Nb-Partikeln (rechts) [137]

Durch die zuvor erwähnte Anisotropie in der Mikrostruktur bedingt sich das in Kapitel 4.5 beschriebene ausgeprägt richtungsabhängige elektrische Verhalten der Verbundwerkstoffe mit geringem Metallgehalt. Diese Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften in der Folge des FAST-Prozesses findet sich auch in der Literatur wieder [92]. Durch die Vorzugsorientierung quer zur Pressrichtung während des FAST-Prozesses ist die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung bzw. die Anzahl der Vernetzungen quer zur Pressrichtung größer im Vergleich zur Richtung parallel zur Pressrichtung. Erhöht sich die Anzahl der Querverbindungen, erhöht sich gleichzeitig der effektive elektrisch leitfähige Querschnitt im Material und damit die Leitfähigkeit. Wie in den Mikrostrukturaufnahmen zu erkennen, sind diese Anisotropieeffekte für die Materialsysteme Nb-Alodur und Ta-Alodur im Vergleich zu den Materialsystemen mit dem feinkörnigen CT9FG stärker ausgeprägt. Dieser Umstand spiegelt sich auch in den Ergebnissen der richtungsabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in den Abbildungen 4.37 – 4.40 wider. Trotz durchgängiger metallischer Matrix zeigen auch die Materialzusammensetzungen mit hohen Metallgehalten von 60 bzw. 80 Vol.-% Niob oder Tantal richtungsabhängige Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeiten. Diese Unterschiede sind eventuell auf einen

geringeren effektiven leitfähigen Querschnitt parallel zur Pressrichtung während des Sinterns zurückzuführen. Dabei bilden die keramischen Partikel mit einer Orientierung quer zur Pressrichtung eine Barriere für den Stromfluss und reduzieren so die elektrische Leitfähigkeit stärker im Vergleich zur Messrichtung quer zur Pressrichtung, schematisch angedeutet in Abbildung 5.6.

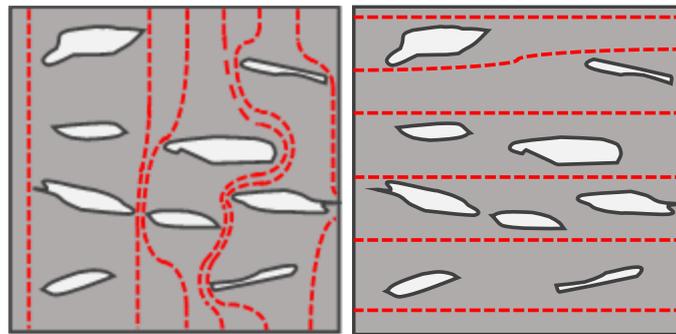


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Unterschiede des effektiven elektrischen leitfähigen Querschnitts bei Messrichtung parallel (links) und quer (rechts) zur Pressrichtung, metallische Matrix in grau und Keramikpartikel in weiß

Die gemessenen Leitfähigkeitswerte für die reinen Komponenten Niob und Tantal fallen mit $3,12 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $4,02 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ im Vergleich zu den Literaturwerten etwas geringer aus. Diese betragen für Niob $5,9 - 6,8 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für Tantal $7,1 - 8,1 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [11, 124]. Gründe für die Abweichung von den Literaturwerten können dabei Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien oder die Ausbildung einer oberflächlichen Passivierungsschicht sein. So besitzen die Monooxide der refraktären Metalle geringere Leitfähigkeiten als die reinen Metalle. Das NbO besitzt bei Raumtemperatur beispielsweise eine Leitfähigkeit von etwa $\sim 3,33 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und liegt damit im Bereich der gemessenen Werte [170, 171]. Ein weiterer Einflussfaktor sind die aufgetragenen Elektroden. Ist die Kontaktfläche verunreinigt oder haften die Elektroden nicht flächig auf der Probenoberfläche, wird die elektrische Leitfähigkeitsmessung ebenfalls beeinflusst.

Das Auftreten einer schmelzflüssigen Phase während des Sinterns ist ein weiterer Einflussfaktor in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften des entstehenden Werkstoffs. So können diese Flüssigphasen als leitfähige Korngrenzphase die Konnektivität im Werkstoff erhöhen und dadurch

geringere Perkolationsgrenzen bedingen [71]. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, können sich bei Betrachtung des Phasendiagramms $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [149–151] bei den verwendeten Sintertemperaturen von 1600 °C schmelzflüssige Phasen ausbilden, die sich im Kontaktbereich zwischen Nb und Al_2O_3 formieren. Die axiale Druckausübung während des FAST-Prozesses kann demnach zu einer räumlichen Verteilung dieser Flüssigphasen führen und damit, je nach elektrischen Eigenschaften der sich bildenden Korngrenzphasen, die Interkonnektivität der metallischen Partikel ermöglichen. Jedoch sind in den mikrostrukturellen Untersuchungen keine Bereiche erkennbar, in welchen eine solche Flüssigphase vorliegt.

5.2.2 Einfluss der Materialzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Die in Abbildung 5.1 dargestellte Kontaktfläche von Nb bzw. Ta und Al_2O_3 zeigt durch die stark ausgeprägte Rauheit und die Hinterschneidungen zwischen den beteiligten Phasen eine mechanische Verzahnung, die im Belastungsfall die Stabilität der Anbindung verstärken und Risswachstum behindern kann. Jedoch stellen raue Oberflächen auch Oberflächenfehler dar, die nach dem Sintern für das Zurückbleiben von Poren in der Grenzfläche zwischen den beteiligten Komponenten prädestiniert sind. Diese Poren fungieren bei mechanischer Belastung als Zentren für lokale Spannungsüberhöhungen und als Ausgangspunkt für das Risswachstum [38, 82, 85]. In den mikrostrukturellen Untersuchungen der Grenzflächen wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch keine Porenbildung durch Oberflächenrauheiten oder Hinterschneidungen festgestellt.

Die mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen sind abhängig von vielen Faktoren. Dazu gehören neben der Materialzusammensetzung und den Eigenschaften der einzelnen Phasen auch der hierarchische Aufbau, die Porosität sowie die Grenzflächeneigenschaften [37, 39, 41, 172–174]. Anisotropieeffekte haben auch im Falle der mechanischen Eigenschaften einen Einfluss und wurden bei den vorliegenden Materialien entsprechend den Untersuchungen von Thomson et al. [92] und Kondo et al. [164] erwartet. Bedingt sind diese Effekte beispielsweise

durch die Kornform und Orientierung relativ zur Belastungsrichtung [37, 164].

Die mittels Resonanzverfahren bestimmten E-Moduln der feinkörnigen Verbundmaterialien Nb-CT9FG sind mit 204,0 GPa der Probe 60-40 und 321,1 GPa der Probe 20-80 in guter Übereinstimmung mit dem Voigt-Modell und mit der oberen Grenze des Hashin-Shtrikman-Modells, dargestellt in Abbildung 4.41. Gute Übereinstimmung besteht auch im Vergleich zu den von Dotta et al. bestimmten Werten des E-Moduls von 310 – 330 GPa bei einem Niob-Gehalt von 15 bzw. 25 Vol.-% [96]. Bei Verwendung des groben Alodur fällt der E-Modul bei gleichbleibender Materialzusammensetzung im Vergleich jedoch stark ab, von 321,1 GPa auf 222,9 GPa. Dieser Unterschied lässt sich durch den Einfluss der Porosität auf die elastischen Konstanten erklären. Die Abhängigkeit des E-Moduls von der Porosität lässt sich nach [175] mithilfe der Gleichung (5-2)

$$E = E_0(1 - 1,9\pi_t + 0,9\pi_t^2) \quad (5-2)$$

ausdrücken, mit dem E-Modul des dichten Materials E_0 in GPa und der Porosität π_t . Unter Berücksichtigung einer Porosität von etwa 10 % ($\pi_t = 0,1$) im Vergleich zu den nahezu vollständig verdichteten Nb-CT9FG-Verbunden, siehe Abbildung 4.13, liegt der gemessene E-Modul von $222,9 \pm 5,5$ GPa in einer akzeptablen Näherung zu dem mit Gleichung (5-2) berechneten Wert von 263,0 GPa. Vereinfacht man die Verbundwerkstoffe zu einphasigen Vollmaterialien und berechnet dann die E-Moduln nach Gleichungen (2-1) bis (2-9) unter Annahme der Porosität als zweite Phase ohne mechanische Kennwerte, lassen sich die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte errechnen. Dabei ergeben sich teilweise sehr gute Näherungen zum real gemessenen E-Modul der Probe Nb-Alodur 20-80. Zu beachten ist jedoch, dass eine Matrix aus Poren keine Kennwerte ergibt und Berechnungen mit entsprechenden Annahmen zu vernachlässigen sind.

Tabelle 5.1: Berechnete Werte des E-Moduls einer Nb-Al₂O₃-(20-80)-Probe unter Berücksichtigung einer Porosität von 10 %

Materialmodell	E-Modul [GPa]
Mori-Tanaka	229,0
Hashin-Shtrikman	229,0 – 247,1
Voigt-Reuss	222,9 – 288,9

Der Einfluss der Porengeometrie und -verteilung wird dabei nicht berücksichtigt, sodass eine Abweichung auch aufgrund der anisotropen Mikrostruktur zu erwarten ist. Die Porengeometrie und -größe ist dabei ebenfalls Ausgangspunkt für prozessbedingte Anisotropieeffekte. Nach Shang et al. [176] orientieren sich Poren während des Sinterns abhängig von ihrer Größe bei axialer Druckausübung in unterschiedliche Richtungen relativ zur Pressrichtung. Unterhalb einer kritischen Größe, sog. intrinsische Poren, orientieren sich die Poren parallel zur Druckachse. Poren mit einem Durchmesser größer dieser kritischen Größe dagegen, sog. extrinsische Poren, richten sich senkrecht zur Druckrichtung aus. Im Größen-Übergangsbereich der Poren findet keine Orientierung relativ zur Pressrichtung statt [176]. Eine solche Anisotropie der Porenstruktur war aus den Mikrostrukturaufnahmen nicht ersichtlich. Der E-Modul von drucklos gesinterten Nb-Al₂O₃-Verbunden mit einem Metallgehalt von 65 Vol.-% und Porositätswerten von 18 – 30 % wurde in [101] ebenfalls untersucht und es wurden Werte von $97,8 \pm 5$ GPa und $46,0 \pm 1,8$ GPa ermittelt.

Auch die Festigkeit der untersuchten Materialien unterscheidet sich, sowohl in Abhängigkeit von den Verbundwerkstoffzusammensetzungen als auch von den Ausgangspartikelgrößen der Al₂O₃-Pulver. Beim Vergleich der Festigkeiten der beiden Verbunde Nb-CT9FG mit den Zusammensetzungen 60-40 und 20-80 sinkt die charakteristische Festigkeit mit höherem Keramikanteil von 347,8 MPa bzw. 338,0 MPa auf 277,1 MPa bzw. 281,9 MPa, wie in Abbildung 4.43 erkennbar. Im metallisch geprägten Werkstoff finden vor dem Bruch plastische Deformationen statt, wodurch Spannungen im Material abgebaut werden können. Dadurch breiten sich Risse nicht spontan durch den kompletten

Werkstoff aus, sondern stoppen teilweise noch im Material selbst, siehe Abbildung 5.7.

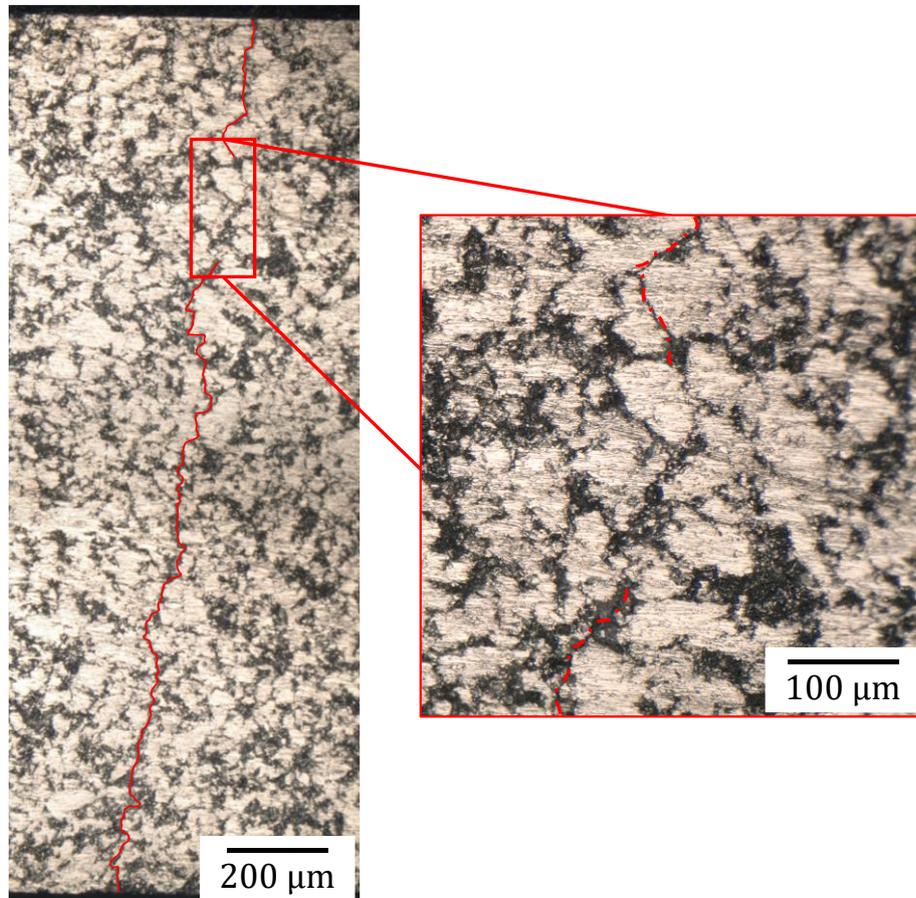


Abbildung 5.7: Rissverlauf einer Nb-CT9FG-(60-40)-Biegeprobe nach dem Bruch ohne Fragmentierung inkl. Rissstopp auf der druckbelasteten Probenseite in der Draufsicht

Durch Verringerung des Metallgehalts im Verbundwerkstoff wird das Materialverhalten zunehmend von der keramischen Matrix dominiert und das Material versagt vorwiegend spröde. Die Probenserie mit grobem Aluminiumoxid Nb-Alodur 20-80 zeigt im Vergleich zur Verwendung des feinkörnigen CT9FG geringere Festigkeitswerte von 171,0 MPa bzw. 167,4 MPa. Hier macht sich analog zum E-Modul der Einfluss der Porosität auf die Festigkeit bemerkbar. In Abbildung 4.35 sind die relativen Dichtewerte der verschiedenen Materialien aufgezeigt. Während für die Nb-CT9FG-Verbunde unabhängig von der Materialzusammensetzung relative Dichten $> 98,5\%$ erreicht werden, weist das Materialsystem Nb-Alodur mit abnehmendem Metallgehalt auch eine Abnahme der erreichten relativen Dichte auf. Mit einem Alodur-Gehalt von 80 Vol.-%

ergibt sich eine zuvor ermittelte relative Dichte von 90,4 %, und somit eine Porosität in der Mikrostruktur von nahezu 10 %. Die im Werkstoff vorhandenen Poren sind Ausgangspunkte für lokale Spannungsüberhöhungen und Startpunkte für Risse, die sich im Material ausbreiten und festigkeitslimitierend sind. Die charakteristische Festigkeit ist im Vergleich zum Verbundwerkstoff Nb-CT9FG bei gleicher Zusammensetzung um fast 40 % verringert. Nach [39, 41, 175, 176] besteht zwischen der Festigkeit und der Porosität eines Materials eine Abhängigkeit, welche laut Callister et al. [175] mithilfe der Gleichung (5-3)

$$\sigma_P = \sigma_0 e^{-n\pi t} \quad (5-3)$$

gegeben ist, mit der Festigkeit des dichten Materials σ_0 in MPa, einem experimentell bestimmten Wert n und der Porosität π_T . Eine Porosität von 10 % hätte demnach bei reinem Al_2O_3 eine Abnahme der Festigkeit um 50 % zur Folge [175]. Diese Abschätzung liegt in guter Näherung mit den in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnissen der Proben Nb-CT9FG und Nb-Alodur 20-80 von 277,1 MPa bzw. 281,9 MPa im Vergleich zu 171,0 MPa bzw. 167,4 MPa bei einem Porositätsanstieg um etwa 9 %. Im Vergleich zu einem rein keramischen Werkstoff wird der Festigkeitsverlust teilweise durch die eingelagerte Verstärkungsphase ausgeglichen. Durch die elastisch-plastische Deformation der Metallpartikel können Spannungszustände verändert werden, sodass die Porosität einen weniger starken Einfluss auf die Festigkeit der untersuchten Proben hat.

In Zienert et al. [101] wurde ebenfalls die Festigkeit von Nb- Al_2O_3 -Verbunden mit 65 Vol.-% Niob untersucht und Werte von $52,0 \pm 7$ MPa bzw. $11,3 \pm 0,4$ MPa bei Proben mit einer Porosität zwischen 18 und 30 % ermittelt. Der negative Einfluss der Porosität auf die Materialsteifigkeit und die mechanische Festigkeit hat jedoch nicht nur Nachteile. Mit zunehmender Porosität und damit verbundener Abnahme des E-Moduls steigt im Gegenzug die Thermoschockbeständigkeit der untersuchten Materialien [37]. Der Einfluss gezielt eingebrachter Porosität kann dadurch für ein anwendungsspezifisches Design der Materialien eingesetzt werden, um das Eigenschaftsspektrum zu erweitern. Neben der Porosität ist auch der geringe Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorteilhaft für die mechanische

Stabilität der Materialien. Geringe Unterschiede des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedingen geringere thermisch induzierte Spannungen und dadurch bessere Stabilität bei unterschiedlichen Anwendungstemperaturen [37]. Wichtig für die Festigkeit von Verbundwerkstoffen sind neben den Einzelkomponenten dementsprechend auch die Stabilität der Grenzflächen. Die zuvor diskutierten Grenzflächenanalysen zeigen in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur die Ausbildung einer dichten und stabilen Grenzfläche zwischen Niob bzw. Tantal und Al_2O_3 [38, 83, 84, 90, 96, 177]. Bemerkbar macht sich dieser Umstand zusätzlich in den fraktografischen Untersuchungen. Der Rissverlauf ist dabei ein wichtiger Indikator. Treten nur interkristalline Risse auf, ist das ein Indiz dafür, dass die Grenzflächenfestigkeit geringer ist als die Festigkeit der belasteten Partikel. Liegen neben inter- auch transkristalline Risse vor, so ist eine gute Grenzflächenfestigkeit gegeben. Auch die Korngröße hat einen entscheidenden Einfluss auf das Bruchverhalten. So treten bei großen Körnern verstärkt transgranulare Bruchbilder auf. Auch die gegenseitige Benetzung und vorhandene Porosität spielen eine entscheidende Rolle. Poren und Verunreinigungen entlang der Korngrenzen fungieren bei mechanischer Belastung als Ausgangspunkt für Risse und begünstigen interkristalline Rissausbreitungsmechanismen [25, 37, 38, 40–42, 82, 85, 96, 178]. Die fraktografischen Untersuchungen der Biegeproben ergeben für die untersuchten Verbundwerkstoffe verschiedene Rissausbreitungsmechanismen. Die in Abbildung 4.45 dargestellten fraktografischen Digitalmikroskopbilder zeigen, dass die Rissausbreitung innerhalb des untersuchten Verbundwerkstoffs sowohl inter-, als auch transkristallin erfolgt. Daraus lässt sich schließen, dass die Anbindung der beteiligten Phasen mechanisch stabil ist. Die Analyse der Bruchflächen mittels REM und die in Abbildungen 4.46 – 4.48 dargestellten Mikrostrukturaufnahmen zeigen, dass die keramische Matrix spröde und vorwiegend interkristallin bricht, das Niob jedoch ein Mischbruchverhalten mit spröden und duktilen Bereichen aufweist. Des Weiteren ist zu sehen, dass auch Risswachstum entlang der Grenzfläche zwischen Niob und Al_2O_3 stattfindet. Dieses Materialverhalten lässt sich an den Abdrücken der Al_2O_3 -Partikel in der Niob-Phase erkennen. In diesem Fall verbleiben die Abdrücke der ausgelösten Al_2O_3 -Körner in der Oberfläche des Niobs erhalten. Ein solches Bruchverhalten wurde

ebenfalls von [82, 89, 93, 94, 96] beschrieben und stimmt somit gut mit Literaturdaten überein.

Die unterschiedlichen Risswiderstandsmechanismen infolge der Partikelverstärkung durch Niob in Al_2O_3 sind in den mikrostrukturellen Aufnahmen in Abbildung 4.45 gut zu erkennen. Die Rissablenkung ist dafür verantwortlich, dass Risse nicht geradlinig durch den Verbundwerkstoff verlaufen. Dadurch erhöht sich der Energiebedarf zur Schaffung größerer neuer Oberflächen. Durch elastische und plastische Verformungen der eingelagerten Metallpartikel entstehen die ebenfalls in der Mikrostruktur sichtbaren Rissüberbrückungen. Dabei breitet sich der Riss in der keramischen Matrix aus, trifft auf einen Einlagerungspartikel und stoppt dort. Aufgrund der Verformbarkeit des Metalls kann der Riss hier aus energetischen Gründen nicht wachsen und es werden Spannungen in das umliegende Material induziert. Erreichen diese Spannungen ein kritisches Niveau, setzt an einer anderen Stelle innerhalb der Matrix erneut Risswachstum ein. Bei Reibbrücken lösen sich die Partikel aus dem Gefüge und erhöhen, wie eine Art Anker, durch Reibung zwischen zwei Rissflanken den Energiebedarf zur Rissöffnung, wie in Abbildung 5.8 dargestellt.

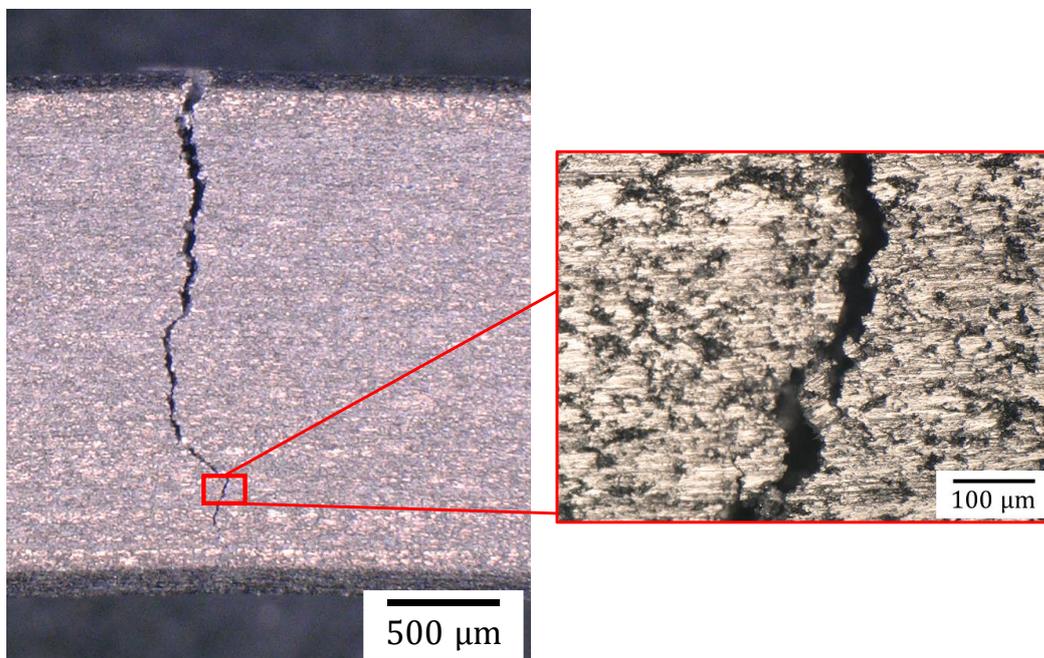


Abbildung 5.8: Rissverlauf einer Nb-CT9FG-(60-40)-Probe inkl. Risswiderstandsmechanismus durch plastische Deformation entlang der Rissflanken

Aufgrund dieser in der Mikrostruktur festgestellten Risswiderstandsmechanismen ist davon auszugehen, dass die untersuchten Verbundwerkstoffe ein R-Kurvenverhalten aufweisen. Ein solches Verhalten wurde bereits an porösen Nb-Al₂O₃-Verbunden untersucht und bewiesen [97]. Ein mögliches R-Kurven-Verhalten ist ebenfalls eine Erklärung für die bei den Proben Nb-Alodur festgestellte Form der Festigkeitsverteilung. Unterschiedlich stark ausgeprägte Oberflächendefekte der untersuchten Proben haben nachweislich einen Einfluss auf die Festigkeit von Materialien. Proben aus grobkörnigen Ausgangspulver können dabei, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, größere Anrissstellen aufweisen und liegen somit an unterschiedlichen Stadien der R-Kurve [23]. Diese Unterschiede im Ausgangszustand und die statistische Auftrittswahrscheinlichkeit der Defekte bewirken einen S- oder wellenförmigen Verlauf der Festigkeitswerte im Weibulldiagramm, siehe Abbildung 4.43.

Das Auftreten gebrochener, aber nicht fragmentierter Proben erklärt sich wie folgt. Das Materialverhalten der Nb-Al₂O₃-(20-80)-Verbunde ist geprägt von der keramischen Matrix. Bei Belastung trägt die Matrix den größten Anteil der auftretenden Spannungen. Überschreiten diese Spannungen einen kritischen Wert, bricht die Matrix spröde. Dies hat einen spontanen Abfall der von außen wirkenden Kraft zur Folge. Dadurch wird bei der Biegeprüfung ein Versuchsabbruchkriterium ausgelöst und die Belastung gestoppt. Wird das spröde Versagen der Matrix an einigen Punkten durch elastische und plastische Deformation der metallischen Einlagerungsphase abgefangen, können Risse gestoppt werden und die Fragmente bleiben über metallische Brücken in Verbindung. Dadurch bedingt sich das Auftreten von Proben, welche mit gebrochener keramischer Matrix vorliegen, jedoch ein teilweise noch intaktes metallisches Netzwerk aufweisen. Bei den grobkörnigen Verbunden tritt dieses Verhalten im Vergleich zu den feinkörnigen Proben häufiger auf. Begründet wird dieser Unterschied durch die stärkere Deformation des Niobs und die dadurch räumlich weiter ausgedehnte Vernetzung durch die metallische Phase beim Sintern. Durch ein solches Materialverhalten können beispielsweise Notlaufeigenschaften in Anwendungen gezielt eingebracht werden. Problematisch ist dieses Bruchverhalten bei der Untersuchung der Risszähigkeit mittels Single-Edge V-Notch Beam

(SEVNB). Bei diesen Untersuchungen traten bei allen Proben starke plastische Deformationen der Proben noch vor dem Bruch auf. Dies wird wie zuvor durch Risswachstum mit anschließendem Rissstopp hervorgerufen. Aus diesem Grund war es nicht möglich, die Verbundwerkstoffe mittels SEVNB zu charakterisieren. Um die Risszähigkeit an den hergestellten Materialien untersuchen zu können, muss daher ein alternatives Verfahren wie beispielsweise die instrumentierte Eindringprüfung, der Kerbschlagbiegeversuch oder eine Risszähigkeitsbestimmung über einen Zugversuch verwendet werden [96] [134]. Ergebnisse, wie beispielsweise in Dotta et al. [96], zeigen eine deutliche Steigerung der Bruchzähigkeit durch das Einbringen von Nb-Partikeln in eine Al_2O_3 -Matrix. Mit zunehmendem Metallgehalt erhöht sich die Bruchzähigkeit von $3,38 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für reines Aluminiumoxid auf $6,18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $8,35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei einem Niobgehalt von 15 bzw. 25 Vol.-% [96].

Das Verhalten der Proben bei den SEVNB-Experimenten liefert eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Bruchbild der 4-Punkt-Biegeproben ohne Fragmentierung. Möglich ist, dass dieses Verhalten typisch für Proben mit einem Oberflächendefekt als Versagensursprung ist. Treten solche Defekte auf, ähnlich wie bei den SEVNB-Untersuchungen künstlich erzeugt, kann der Riss, bevor zu große Spannungen im Material auftreten, in gewissem Maße kontrolliert wachsen. Anschließend stoppt der Riss nach Bruch der Matrixstruktur an der metallischen Partikelverstärkung bzw. am metallischen Netzwerk.

Um einen möglichen Einfluss der Anisotropie ähnlich der elektrischen Leitfähigkeit feststellen zu können, erfolgte die Untersuchung der Materialfestigkeit in zwei Belastungsrichtungen relativ zur Orientierung der mikrostrukturellen Vorzugsorientierung. Die Richtung der Vorzugsorientierung innerhalb der Mikrostruktur war dabei einmal quer und einmal parallel zur Belastungsrichtung ausgeprägt, schematisch dargestellt in Abbildung 5.9. Eine Abhängigkeit vom in Kapitel 5.1 erwähnten mikrostrukturellen Aufbau konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die untersuchten Proben zeigen keinen merklichen Unterschied der charakteristischen Festigkeit, wie in Abbildung 4.43 zu sehen. Die ermittelten Werte befinden sich im Streubereich der jeweiligen Materialzusammensetzungen.

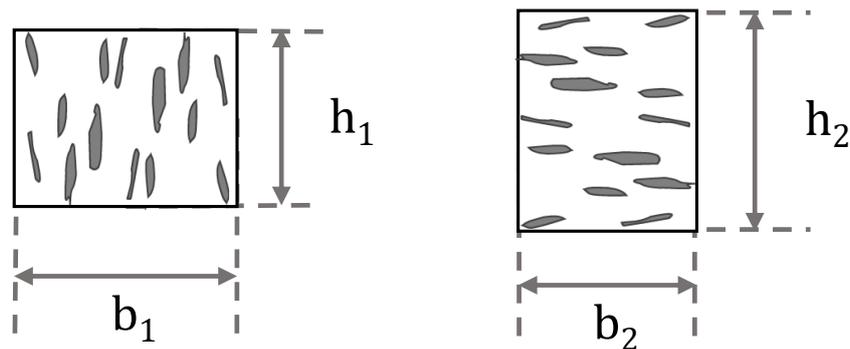


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Orientierung der mikrostrukturellen Anisotropie während der 4-Punkt-Biegung, links normgerecht, rechts hochkant

Das mechanische Verhalten der Verbundwerkstoffe wurde in dieser Arbeit nur an einer geringen Anzahl ausgewählter Materialzusammensetzungen Nb-Al₂O₃ durchgeführt. Zum einen sollte dabei das Materialverhalten in Abhängigkeit einer metallisch und einer keramisch geprägten Matrix gegenübergestellt werden, was mithilfe der Zusammensetzungen 60-40 und 20-80 realisiert wurde. Ein weiterer Parameter, der eine interessante Möglichkeit beim Werkstoffdesign spielen kann, ist der Einfluss der Partikelgröße der verwendeten Ausgangspulver auf die entstehende Mikrostruktur und das resultierende mechanische Verhalten. Darum wurden neben den feinkörnigen Verbunden Nb-CT9FG auch die Verbunde Nb-Alodur mit grobem Aluminiumoxid mit einer jeweiligen Zusammensetzung 20-80 untersucht. Das Verhalten der Verbunde mit einem geringen metallischen Anteil ist auch deshalb von Interesse, da die refraktären Metalle Niob und Tantal einen deutlich größeren Einfluss auf die Verbundwerkstoffkosten haben als das Aluminiumoxid. Ein geringer Metallanteil, jedoch oberhalb der bestimmten Perkolationsgrenze zum Erhalt der funktionalen Eigenschaften, ermöglicht die Herstellung kostenoptimierter Schlüsselbauteile. Die zuvor gezeigten und diskutierten Ergebnisse legen des Weiteren den Schluss nahe, dass bei Verwendung des refraktären Metalls Tantal ähnliche mechanische Eigenschaften zu erwarten wären wie für die Nb-Al₂O₃-Verbunde. Sowohl der atomare Aufbau in einer krz-Struktur als auch die mikrostrukturellen Untersuchungen ergeben für die beiden Materialsysteme Nb-Al₂O₃ und Ta-Al₂O₃ vergleichbare Ergebnisse [11, 13].

5.3 Potenzial grobkörniger refraktärer Verbundwerkstoffe in technischen Anwendungen

Die Herstellung grobkörniger refraktärer Verbundwerkstoffe aus vorsynthetisierten funktionalen Grobkörnungen bietet großes Potenzial für die Werkstoffentwicklung. Durch die Vorsynthese von gezielt eingestellten Grobkörnungen besteht die Möglichkeit, Verbundwerkstoffe über einen mehrskaligen Ansatz für die Hochtemperaturanwendung maßzuschneidern [9, 61]. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse schaffen dafür die Grundlage. Durch Optimierung der Materialzusammensetzung kann die Wirtschaftlichkeit der Verbundwerkstoffe optimiert werden. Die Beeinflussung der Perkolationsgrenze durch Verwendung grober Ausgangspulver bietet beispielsweise die Möglichkeit, den metallischen Phasenanteil innerhalb der Grobkörnungen zu reduzieren, ohne die elektrische Leitfähigkeit einzuschränken. Die elektrischen Eigenschaften spielen bei der Herstellung und Verwendung elektronischer Bauteile aus refraktären Materialien eine entscheidende Rolle und stellen eine Schlüsseltechnologie in verschiedenen Anwendungen dar. Mögliche Anwendungen solcher Verbundwerkstoffe sind beheizbare Hitzeschilde in Gasturbinen zur Verringerung der Thermoschockbelastung oder als beheizbarer Stopfen in der metallverarbeitenden Industrie. Des Weiteren kann durch das Anlegen einer elektrischen Spannung beispielsweise das Benetzungsverhalten von Gießrinnen mit schmelzflüssigen Phasen beeinflusst und die Effizienz von Gießanlagen gesteigert werden [4]. Eine weitere Gestaltungsmöglichkeit ergibt sich durch die Beeinflussung der Porosität der Grobkörnungen und dadurch der Thermoschockbeständigkeit. Angepasste Sinterparameter und grobe Ausgangspulver bieten unterschiedliche Ansatzpunkte, um den mikrostrukturellen Aufbau der Grobkörnungen zu beeinflussen. Dadurch besteht die Option, Verbundwerkstoffe mit definierter intra- und intergranularer Porosität zu generieren. Auch im Hinblick auf Maßgenauigkeiten bieten grobe Körnungen den Vorteil, während des Sinterns eine reduzierte Schwindung aufzuweisen. Dadurch ergeben sich

Möglichkeiten der endkonturnahen Bauteilgeometrie vor dem Sintern und ein reduzierter Nachbearbeitungsbedarf.

Die sich dadurch ergebenden Möglichkeiten des Werkstoffdesigns legen den Grundstein für die Herstellung von Werkstoffverbunden mit Mantel-Kern-Strukturen. Diese Strukturen finden Anwendung in Bereichen, in welchen die einzelnen Komponenten beispielsweise vor korrosiven Umgebungseinflüssen geschützt werden müssen. Dadurch bleiben die funktionalen Eigenschaften erhalten. Im Fall der hier untersuchten Verbundwerkstoffe stellt die Anwesenheit von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur aufgrund der Oxidationsneigung der Metalle Niob und Tantal ein Problem dar. Durch einen Schichtaufbau mit einem schützenden Aluminiumoxidmantel ist es möglich, die Werkstoffe auch bei sehr hohen Temperaturen zu verwenden. Die Prozessierung der Kernstruktur bzw. die Herstellung eines schützenden Mantels kann dabei über einen Druckschlickerguss oder ein Flamspritzverfahren erfolgen [59, 104, 179, 180]. Für die hier thematisierten Nb- und Ta- Al_2O_3 -Verbundwerkstoffe bietet sich die Möglichkeit der Beschichtung mit einer Aluminiumoxidschicht an. Aufgrund des sehr ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der guten Grenzflächenfestigkeit zwischen den refraktären Metallen und der Keramik stellen solche Werkstoffverbunde vielversprechende Optionen dar. Diese Materialien hätten im Vergleich zu derzeit im Einsatz befindlichen Kohlenstoff- oder mullithaltigen Werkstoffen den Vorteil höherer Einsatztemperaturen, eine längere Standzeit sowie eine bessere Reaktionsbeständigkeit in Kontakt mit schmelzflüssigen Phasen durch die chemische Inertheit des Al_2O_3 .

Um die angeführten Verbundwerkstoffe als zukunftsfähige Schlüsseltechnologien etablieren zu können, ist es mit Blick auf die Entwicklung des globalen Marktes wichtig, den Bezug der Ausgangsmaterialien zu diversifizieren und das Recyclingpotenzial der untersuchten Werkstoffe zu analysieren [77]. Vor allem im Zuge der COVID-19-Pandemie wurde deutlich, welche wirtschaftlichen Auswirkungen die Unterbrechung von Lieferketten und die dadurch beeinflusste Verfügbarkeit von Rohstoffen auf die unterschiedlichen Industrien hat. Neben alternativen Bezugsquellen spielt der ressourcenschonende Umgang mit verfügbaren Rohstoffen und die Wiederverwendung bereits im Materialkreislauf befindlicher Werkstoffe

eine bedeutende Rolle. Zwar werden bereits 30 % des industriell verarbeiteten Tantals recycelt, jedoch handelt es sich dabei fast ausschließlich um prozessbedingt entstehenden Neuschrott [181]. Der Anteil der Altprodukte am recycelten Volumen ist dabei mit < 1 % nur minimal [182]. Das Recyclingpotenzial grober Körnungen ist eines der zentralen Themen, um den Anforderungen der nachhaltigen Wirtschaftlichkeit gerecht zu werden. Bei der Verwendung von Grobkörnungen kann auf aufwendige Feinmahlprozesse verzichtet werden, ohne eine starke Abweichung der Materialeigenschaften zu verursachen.

6 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurden mittels Field Assisted Sintering Technique Proben aus zwei Aluminiumoxiden mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung und den beiden refraktären Metallen Niob und Tantal hergestellt. Die Untersuchung der Materialeigenschaften geschah zunächst an schichtartig aufgebauten Modellproben zur Grenzflächenanalyse und im Anschluss an Partikelverbundwerkstoffen mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die Materialsysteme Nb-Al₂O₃ und Ta-Al₂O₃ mithilfe der Field Assisted Sintering Technique (FAST) gut verdichten lassen. Anhand der Grenzflächenanalyse wurde deutlich, dass eine dichte und stabile Grenzschicht zwischen refraktärem Metall und Keramik ausgebildet werden kann. Begleitet wird die Ausbildung der Grenzflächen von Fremdphasenanreicherungen in der Kontaktfläche. Verantwortlich für diese Fremdphasen sind in den Ausgangsmaterialien enthaltene Verunreinigungen sowie eine sich auf der Oberfläche der metallischen Pulver ausbildende Passivierungsschicht aus NbO bzw. TaO.

Die Untersuchung der partikelverstärkten Verbundwerkstoffe ergab eine Abhängigkeit der Mikrostruktur sowie der elektrischen und mechanischen Eigenschaften von der Materialzusammensetzung und von der verwendeten Al₂O₃-Partikelgröße. Die feinkörnigen Verbunde Nb-CT9FG und Ta-CT9FG zeigen unabhängig von der Materialzusammensetzung eine gute Verdichtung durch die gewählten Sinterparameter während des FAST-Prozesses. Die Verwendung des groben Alodur hat zur Folge, dass die Dichte stark von der Materialzusammensetzung abhängt. Mit steigendem Metallgehalt nimmt dabei die Dichte kontinuierlich zu.

Durch den FAST-Prozess treten plastische Deformationen der Metallpartikel auf. Diese Deformationen sind verantwortlich für das anisotrope Materialverhalten. Die Partikel verformen sich dabei mit einer Vorzugsorientierung quer zur Pressrichtung während des druckunterstützten Sinterns. Durch die Verwendung des groben Al₂O₃ treten diese Anisotropien verstärkt im Material auf. Dadurch ergeben sich

geringere Perkolationsgrenzen und höhere Leitfähigkeiten bei gleichbleibender Zusammensetzung, verglichen mit der Verwendung des feinen Al_2O_3 . Die Metallgehalte zum Erreichen eines durchgängigen, elektrisch leitfähigen Netzwerks konnte so jeweils um 7,5 Vol.-% verringert werden. Auch die Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist bei Verwendung des groben Al_2O_3 stärker ausgeprägt und hat bei allen untersuchten Materialzusammensetzungen Auswirkungen auf die gemessenen Werte.

Die E-Moduln der dicht gesinterten Verbundwerkstoffe stimmen gut mit den Materialmodellen nach Voigt und der oberen Grenze des Hashin-Shtrikman Modells überein. Die Porosität der Werkstoffe verschiebt die elastischen Konstanten zu geringeren Werten und kann mithilfe von gängigen Modellen angenähert werden. Durch die Verstärkungsmechanismen der eingelagerten Metallpartikel konnte der porositätsbedingte Festigkeitsabfall im Vergleich zu einer rein keramischen Phase reduziert werden. Die Festigkeitsuntersuchungen zeigen für die Verbunde mit metallischer Matrix höhere Werte im Vergleich zu den Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix. Das Bruchverhalten ist dabei jeweils geprägt von der im Bezug auf das Volumen dominierenden Phase. Durch die metallische Phase kommt es während der Rissausbreitung in den Verbundwerkstoffen zum Auftreten verschiedener Rissverstärkungsmechanismen. Es treten sowohl Rissablenkung, Reibbrücken als auch elastische Brücken innerhalb der Werkstoffe auf. Diese fraktografisch festgestellten Verstärkungsmechanismen lassen ein ausgeprägtes R-Kurvenverhalten der Verbundwerkstoffe vermuten.

Die durchgeführten Untersuchungen, beginnend bei den Ausgangspulvern bis hin zur Verarbeitung mittels Trockenmischen und Sintern mittels feld- und druckunterstützter Verfahren zeigen vielversprechende Ergebnisse. Auf Grundlage der Analyse der Zusammenhänge zwischen mikrostrukturellem Aufbau und sich dadurch ergebenden makroskopischen Eigenschaften der Nb- Al_2O_3 - und Ta- Al_2O_3 -Verbundwerkstoffe ist es möglich, Ausgangsmaterialien für die Herstellung grober Körnungen gezielt zu designen. Die Möglichkeit der Eigenschaftsbeeinflussung durch die Variation der Ausgangspartikelgröße und der Anpassung der Metallgehalte für eine kostenoptimierte

Produktion bilden die Basis für eine weiterführende Entwicklung mehrskalig aufgebauter Werkstoffverbunde mit funktionalen Eigenschaften.

Literaturverzeichnis

- [1] Enerdata, "Enerdata - Statistik des weltweiten Energieverbrauchs," 2022. [Online]. Available: <https://energiestatistik.enerdata.net/gesamtenergie/weltverbrauch-statistik.html>. (Letzter Zugriff: 13.01.2023)
- [2] Statista GmbH, "Statista - Prognose zum Weltweiten Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2050," 2021. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/28941/umfrage/prognose-zum-energieverbrauch-weltweit-betrachtet-von-1980-bis-2030/>. (Letzter Zugriff: 13.01.2023)
- [3] Statista GmbH, "Statista - Weltweiter Primärenergieverbrauch in den Jahren von 1980 bis 2021," 2022. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/42226/umfrage/weltinsgesamt-verbrauch-an-primarenergie-in-millionen-tonnen-oelaequivalent/>. (Letzter Zugriff: 13.01.2023)
- [4] C. G. Aneziris and M. Hampel, "Microstructured and Electro-Assisted High-Temperature Wettability of MgO in Contact with a Silicate Slag-Based on Fayalite," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 469–479, 2008, doi: 10.1111/j.1744-7402.2008.02223.x.
- [5] K. K. Chawla, *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York, 2012, doi: 10.1007/978-0-387-74365-3.
- [6] N. Chawla and K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*. Boston, MA: Springer US, 2006, doi: 10.1007/b101197.
- [7] B. Önay, "Oxidation behavior of some refractory metals and compounds," *Mater. Sci. Forum*, vol. 696, pp. 354–359, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.696.354.
- [8] J. Witte and H. Wilhelm, "Oxidation studies of some refractory metals," *Ames Lab. Tech. Reports*, 1964.
- [9] V. K. Kharchenko and V. V. Bukhanovskii, "High-Temperature Strength of Refractory Metals, Alloys and Composite Materials Based on Them. Part 1. Tungsten, Its Alloys, and Composites," *Strength Mater.*, vol. 44, pp. 512–517, 2012, doi: 10.1007/s11223-012-9404-3.

- [10] H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, Eds., *Silicatkeramik, Feuerfeste Werkstoffe, Hochleistungskeramik und keramische Verbundwerkstoffe*. 8. Auflage, De Gruyter, 2022, doi: 10.1515/9783110742411.
- [11] I. L. Shabalín, *Ultra-High Temperature Materials I*, 1st ed., Springer Dordrecht, 2014, doi: 10.1007/978-94-007-7587-9.
- [12] R. E. Smallwood, *Refractory Metals and Their Industrial Applications*. Baltimore: ASTM Int'l, 1984, doi: 10.1520/stp849-eb.
- [13] Ansys Inc., "GRANTA EduPack software." Ansys Inc., Cambridge, UK, 2021.
- [14] C. Cui *et al.*, "The Mechanical Properties of the Mo-0.5Ti and Mo-0.1Zr Alloys at Room Temperature and High Temperature Annealing," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 36, no. 2, pp. 167–173, 2017, doi: 10.1515/htmp-2015-0224.
- [15] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. CRC Press, 2004.
- [16] V. V. Satya Prasad, R. G. Baligidad, and A. A. Gokhale, "Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications," in *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer Singapore, pp. 267–288, 2017, doi: 10.1007/978-981-10-2134-3_12.
- [17] J. Reiser *et al.*, "Ductilisation of tungsten (W): Tungsten laminated composites," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 69, pp. 66–109, 2017, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.07.013.
- [18] B. P. Bewlay, J. J. Lewandowski, and M. R. Jackson, "Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines," *JOM*, vol. 49, pp. 44–45, 1997, doi: 10.1007/BF02914402.
- [19] J. H. Schneibel, P. F. Tortorelli, R. O. Ritchie, and J. J. Kruzic, "Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, pp. 525–531, 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0166-4.
- [20] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, and D. M. Dimiduk, "The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications," *JOM*, vol. 48, pp. 33–38, 1996, doi: 10.1007/BF03221360.
- [21] S. Telu, "High Temperature Oxidation Behavior of Tungsten Based Materials Processed by Powder Metallurgical Route," Indian Institute

of Technology Kharagpur, 2013.

- [22] S. Schafföner *et al.*, “Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate,” *Mater. Des.*, vol. 148, pp. 78–86, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.03.049.
- [23] D. Munz and T. Fett, *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [24] W. W. Seidel and F. Hahn, “Verbundwerkstoffe,” in *Werkstofftechnik*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, pp. 333–351, 2014, doi: 10.3139/9783446440999.011.
- [25] E. Roos and K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, doi: 10.1007/978-3-642-54989-2.
- [26] V. D. Krstic, “On the fracture of brittle-matrix/ductile-particle composites,” *Philos. Mag. A*, vol. 48, no. 5, pp. 695–708, 1983, doi: 10.1080/01418618308236538.
- [27] K. Konopka, M. Maj, and K. J. Kurzydłowski, “Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites,” *Mater. Charact.*, vol. 51, no. 5, pp. 335–340, 2003, doi: 10.1016/j.matchar.2004.02.002.
- [28] M. Aldridge and J. A. Yeomans, “Thermal Shock Behavior of Iron-Particle-Toughened Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 3, pp. 603–607, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00706.x.
- [29] L. S. Sigl, P. A. Mataga, B. J. Dalgleish, R. M. McMeeking, and A. G. Evans, “On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase,” *Acta Metall.*, vol. 36, no. 4, pp. 945–953, 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90149-6.
- [30] X. Sun and J. A. Yeomans, “Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 875–880, 1996, doi: 10.1007/BF00352885.
- [31] W. B. Chou and W. H. Tuan, “Toughening and strengthening of alumina with silver inclusions,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 4, pp. 291–295, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)90351-1.
- [32] H. Shinno, M. Kitajima, and M. Okada, “Thermal stress analysis of high heat flux materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, PART 1, pp. 290–294, 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90256-5.

- [33] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 2, pp. 127–140, 1963, doi: 10.1016/0022-5096(63)90060-7.
- [34] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle .," *ZAMM - Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929, doi: 10.1002/zamm.19290090104.
- [35] W. Voigt, "Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper," *Ann. Phys.*, vol. 274, no. 12, pp. 573–587, 1889, doi: 10.1002/andp.18892741206.
- [36] T. Mori and K. Tanaka, "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions," *Acta Metall.*, vol. 21, no. 5, pp. 571–574, 1973, doi: 10.1016/0001-6160(73)90064-3.
- [37] R. W. Rice, "Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramics," *Treatise on Mat. Sci. and Technol.*, vol. 11, pp. 199–381, 1977, doi: 10.1016/B978-0-12-341811-1.50010-8.
- [38] J. T. McKeown, J. D. Sugar, R. Gronsky, and A. M. Glaeser, "Effects of impurities on alumina-niobium interfacial microstructures," *Mater. Charact.*, vol. 57, no. 1, pp. 50–57, 2006, doi: 10.1016/j.matchar.2005.12.006.
- [39] F. P. Knudsen, "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 8, pp. 376–387, 1959, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb13596.x.
- [40] L. F. Nielsen, "Elasticity and Damping of Porous Materials and Impregnated Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 2, pp. 93–98, 1984, doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb09622.x.
- [41] S. D. Brown, R. B. Biddulph, and P. D. Wilcox, "A Strength-Porosity Relation Involving Different Pore Geometry and Orientation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 7, pp. 320–322, 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb12993.x.
- [42] W. H. Rhodes, P. L. Berneburg, R. M. Cannon, and W. C. Steele, "Microstructure Studies of Polycrystalline Refractory Oxides," Defense Technical Information Center, 1973.
- [43] K. Moritz, N. Gerlach, J. Hubáľková, and C. G. Aneziris, "Pressure slip

- casting of coarse-grained alumina-carbon materials," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 14–22, 2019, doi: 10.1111/ijac.13059.
- [44] W. Krenkel, Ed., *Keramische Verbundwerkstoffe*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, doi: 10.1002/3527607315.
- [45] R. Khanna, M. Ikram-Ul Haq, Y. Wang, S. Seetharaman, and V. Sahajwalla, "Chemical Interactions of Alumina–Carbon Refractories with Molten Steel at 1823 K (1550 °C): Implications for Refractory Degradation and Steel Quality," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 42, pp. 677–684, 2011, doi: 10.1007/s11663-011-9520-7.
- [46] R. Khanna, S. Kongkarat, S. Seetharaman, and V. Sahajwalla, "Carbothermic Reduction of Alumina at 1823 K in the Presence of Molten Steel: a Sessile Drop Investigation," *ISIJ Int.*, vol. 52, no. 6, pp. 992–999, 2012, doi: 10.2355/isijinternational.52.992.
- [47] S. López-Esteban, J. F. Bartolomé, C. Pecharromán, S. R. H. Mello Castanho, and J. S. Moya, "Wet processing and characterization of ZrO₂/stainless steel composites: electrical and mechanical performance," *Mater. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 217–222, 2001, doi: 10.1590/S1516-14392001000300013.
- [48] S. Ghasemi-Kahrizsangi, H. Gheisari Dehsheikh, and M. Boroujerdnia, "Effect of micro and nano-Al₂O₃ addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 189, pp. 230–236, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.068.
- [49] E. M. M. Ewais, "Carbon Based Refractories," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 112, no. 1310, pp. 517–532, 2004, doi: 10.2109/jcersj.112.517.
- [50] V. Muñoz and A. G. Tomba Martinez, "Thermomechanical behaviour of Al₂O₃–MgO–C refractories under non-oxidizing atmosphere," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, Part A, pp. 3438–3448, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.146.
- [51] G.-H. Cho *et al.*, "Improvement of oxidation resistance in graphite for MgO–C refractory through surface modification," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, pp. s119–s124, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63297-0.
- [52] K. J. Brondyke, "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 5, pp. 171–174, 1953,

doi: 10.1111/j.1151-2916.1953.tb12860.x.

- [53] A. Salomon *et al.*, "Formation of different alumina phases and magnesium aluminate spinel during contact of molten AlSi7Mg0.6 alloy with mullite and amorphous silica," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 79–87, 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2016.10.023.
- [54] E. Saiz and A. P. Tomsia, "Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 9, pp. 2381–2393, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02634.x.
- [55] R. Soundararajan, G. Kuhn, R. Atisivan, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Processing of Mullite-Aluminum Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 3, pp. 509–513, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00691.x.
- [56] C. Voigt *et al.*, "Wettability of AlSi7Mg alloy on alumina, spinel, mullite and rutile and its influence on the aluminum melt filtration efficiency," *Mater. Des.*, vol. 150, pp. 75–85, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.04.026.
- [57] J. Solarek, C. Himcinschi, Y. Klemm, C. G. Aneziris, and H. Biermann, "Ductile behavior of fine-grained, carbon-bonded materials at elevated temperatures," *Carbon*, vol. 122, pp. 141–149, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.041.
- [58] W. Yan *et al.*, "Wettability phenomena of molten steel in contact with alumina substrates with alumina and alumina-carbon coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 2164–2178, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.001.
- [59] P. Gehre *et al.*, "Interaction of slip- and flame-spray coated carbon-bonded alumina filters with steel melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 7, pp. 3222–3233, 2018, doi: 10.1111/jace.15431.
- [60] S. Dudczig, C. G. Aneziris, M. Emmel, G. Schmidt, J. Hubalkova, and H. Berek, "Characterization of carbon-bonded alumina filters with active or reactive coatings in a steel casting simulator," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 16727–16742, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.038.
- [61] J. F. Bartolomé, C. F. Gutiérrez-González, and R. Torrecillas, "Mechanical properties of alumina–zirconia–Nb micro–nano–hybrid composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 6, pp. 1392–1398, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.11.010.

- [62] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, pp. 574–588, 1973, doi: 10.1103/RevModPhys.45.574.
- [63] C. Pecharromás and J. S. Moya, "Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator-Conductor Composites at the Percolation Threshold," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 294–297, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<294::AID-ADMA294>3.0.CO;2-D.
- [64] M. Sahimi and A. G. Hunt, *Complex Media and Percolation Theory*, 1st ed. New York: Springer Science+Business Media, 2021, doi: 10.1007/978-1-0716-1457-0.
- [65] Q. Xue, "The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 2, pp. 323–327, 2004, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.10.011.
- [66] X. Jing, W. Zhao, and L. Lan, "Effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, pp. 377–379, 2000, doi: 10.1023/A:1006774318019.
- [67] A. K. Sircar and T. G. Lamond, "Effect of Carbon Black Particle Size Distribution on Electrical Conductivity," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 51, no. 1, pp. 126–132, 1978, doi: 10.5254/1.3535720.
- [68] R. G. Arenhart, G. M. O. Barra, and C. P. Fernandes, "Simulation of percolation threshold and electrical conductivity in composites filled with conductive particles: Effect of polydisperse particle size distribution," *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 61–69, 2016, doi: 10.1002/pc.23155.
- [69] S. Hussain, I. Barbariol, S. Roitti, and O. Sbaizero, "Electrical conductivity of an insulator matrix (alumina) and conductor particle (molybdenum) composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 2, pp. 315–321, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00185-1.
- [70] S. Shi, S. Cho, T. Goto, and T. Sekino, "Fine Ti-dispersed Al₂O₃ composites and their mechanical and electrical properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 7, pp. 3181–3190, 2018, doi: 10.1111/jace.15472.
- [71] J. F. Kelso, R. R. Higgins, and F. J. Krivda, "Effect of Mo microstructure on the critical volume fraction for conduction in Mo-alumina cermets," *J. Mater. Res.*, vol. 12, pp. 738–744, 1997, doi: 10.1557/JMR.1997.0108.

- [72] A. De Vita, S. Roitti, I. Barbariol, and O. Sbaizero, "Electrical conductivity of an alumina matrix and FeAl particles composites," *Key Eng. Mater.*, vol. 264–268, pp. 977–980, 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.977.
- [73] T. Zienert, M. Farhani, S. Dudczig, and C. G. Aneziris, "Coarse-grained refractory composites based on Nb-Al₂O₃ and Ta-Al₂O₃ castables," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 14, pp. 16809–16818, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.116.
- [74] A. Paul, J. Binner, and B. Vaidhyanathan, "UHTC Composites for Hypersonic Applications," in Ultra-High Temperature Ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 91, no. 1, p. 144-166, 2014, doi: 10.1002/9781118700853.ch7.
- [75] C. Sadik, I.-E. El Amrani, and A. Albizane, "Recent advances in silica-alumina refractory: A review," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 2, no. 2, pp. 83–96, 2014, doi: 10.1016/j.jascer.2014.03.001.
- [76] S. Schafföner and C. G. Aneziris, "Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 417–422, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.06.064.
- [77] S. Damm and M. Schmidt, "Rohstoffrisikobewertung - Tantal - DERA Rohstoffinformationen 31," 82 S.; Berlin, 2018.
- [78] T. S. Huang, M. N. Rahaman, and B. S. Bal, "Alumina-tantalum composite for femoral head applications in total hip arthroplasty," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 6, pp. 1935–1941, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2009.03.005.
- [79] Plansee SE, "Plansee SE," 2020. [Online]. Available: <https://www.plansee.com/de/werkstoffe.html>. (Letzter Zugriff: 30.10.2020).
- [80] G. Elssner and G. Petzow, "Metal/Ceramic Joining," *Isij Int.*, vol. 30, no. 12, pp. 1011–1032, 1990, doi: 10.2355/isijinternational.30.1011.
- [81] J. T. McKeown, V. R. Radmilovic, R. Gronsky, and A. M. Glaeser, "Silicide characterization at alumina-niobium interfaces," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 3969–3981, 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5324-z.
- [82] J. T. McKeown, J. D. Sugar, R. Gronsky, and A. M. Glaeser, "Processing of Alumina - Niobium Interfaces via Liquid - Film - Assisted Joining," *Lawrence Berkeley Natl. Lab.*, pp. 0–35, 2005.

- [83] K. Burger, W. Mader, and M. Rühle, "Structure, chemistry and diffusion bonding of metal/ceramic interfaces," *Ultramicroscopy*, vol. 22, no. 1–4, pp. 1–13, 1987, doi: 10.1016/0304-3991(87)90045-3.
- [84] K. M. Hafez, M. H. El-Sayed, and M. Naka, "Joining of alumina ceramics to metals," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 10, no. 2, pp. 125–130, 2005, doi: 10.1179/174329305X19312.
- [85] J. D. Sugar, J. T. McKeown, R. A. Marks, and A. M. Glaeser, "Liquid-Film-Assisted Formation of Alumina/Niobium Interfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 10, pp. 2523–2530, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00490.x.
- [86] J. D. Sugar, J. T. McKeown, T. Akashi, S. M. Hong, K. Nakashima, and A. M. Glaeser, "Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 4–5, pp. 363–372, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.034.
- [87] C. F. Gutiérrez-González and J. F. Bartolomé, "Damage tolerance and R-curve behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ multiphase composites with synergistic toughening mechanism," *J. Mater. Res.*, vol. 23, pp. 570–578, 2008, doi: 10.1557/jmr.2008.0075.
- [88] J. F. Bartolomé, J. S. Moya, R. Couceiro, C. F. Gutiérrez-González, F. Guitián, and A. Martínez-Insua, "In vitro and in vivo evaluation of a new zirconia/niobium biocermet for hard tissue replacement," *Biomaterials*, vol. 76, pp. 313–320, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2015.10.058.
- [89] D. E. García, S. Schicker, J. Bruhn, R. Janssen, and N. Claussen, "Processing and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Niobium-Alumina-Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 429–432, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02353.x.
- [90] M. N. Rahaman, T. Huang, B. S. Bal, and Y. Li, "In vitro testing of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ composite for femoral head applications in total hip arthroplasty," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 2, pp. 708–714, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.07.025.
- [91] M. A. G. Tommaselli, N. A. Mariano, and S. E. Kuri, "Oxidation of niobium particles embedded in a sintered ceramic matrix - a proposed model," *Mater. Corros.*, vol. 56, no. 1, pp. 28–32, 2005, doi: 10.1002/maco.200403807.
- [92] K. E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R. O. Ritchie, and A. K. Mukherjee, "Characterization and mechanical testing of alumina-based

- nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 622–632, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.10.002.
- [93] J. T. McKeown, *Processing and Characterization of Alumina-niobium Interfaces Produced Via Liquid-film-assisted Joining*. Berkeley: University of California, 2003.
- [94] Y. Wang and R. Raj, "The influence of microstructural scale on the creep resistance of high volume fraction ceramic-metal composites made from aluminum oxide and niobium," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 206, no. 1, pp. 128–137, 1996, doi: 10.1016/0921-5093(95)10012-1.
- [95] M. A. G. Tommaselli, N. A. Mariano, E. M. J. A. Pallone, and S. E. Kuri, "Oxidation of niobium particles embedded in a sintered ceramic matrix," *Mater. Corros.*, vol. 55, no. 7, pp. 531–535, 2004, doi: 10.1002/maco.200303767.
- [96] A. L. B. Dotta, F. L. Serafini, M. F. C. Ordoñez, I. F. Machado, and M. C. M. Farias, "Mechanical and tribological properties of spark plasma sintered Nb–Al₂O₃ composites," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 5, pp. 6800–6812, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.11.023.
- [97] M. Neumann *et al.*, "On the fracture behaviour of niobium–alumina castables," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 11, pp. 5026–5031, 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.027.
- [98] A. Smirnov, J. F. Bartolomé, H.-D. Kurland, J. Grabow, and F. A. Müller, "Design of a New Zirconia-Alumina-Ta Micro-Nanocomposite with Unique Mechanical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 10, pp. 3205–3209, 2016, doi: 10.1111/jace.14460.
- [99] M. K. Eusterholz *et al.*, "High-Temperature Ternary Oxide Phases in Tantalum/Niobium–Alumina Composite Materials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200161, 2022, doi: 10.1002/adem.202200161.
- [100] B. Gibbesch, G. Elssner, and G. Petzow, "Investigation of Ti/Al₂O₃ joints with intermediate tantalum and niobium layers," *Biomaterials*, vol. 13, no. 7, pp. 455–461, 1992, doi: 10.1016/0142-9612(92)90166-L.
- [101] T. Zienert *et al.*, "Synthesis of Niobium-Alumina Composite Aggregates and Their Application in Coarse-Grained Refractory Ceramic-Metal Castables," *Materials*, vol. 14, no. 21, p. 6453, 2021, doi: 10.3390/ma14216453.

- [102] T. Zienert *et al.*, “Coarse-Grained Refractory Composite Castables Based on Alumina and Niobium,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200296, 2022, doi: 10.1002/adem.202200296.
- [103] A. Weidner, Y. Ranglack-Klemm, T. Zienert, C. G. Aneziris, and H. Biermann, “Mechanical High-Temperature Properties and Damage Behavior of Coarse-Grained Alumina Refractory Metal Composites,” *Materials*, vol. 12, no. 23, p. 3927, 2019, doi: 10.3390/ma12233927.
- [104] C. G. Aneziris, P. Gehre, T. Kratschmer, and H. Berek, “Thermal Shock Behavior of Flame-Sprayed Free-Standing Coatings Based on Al₂O₃ with TiO₂- and ZrO₂-Additions,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 953–964, 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02535.x.
- [105] E. Storti, M. Neumann, T. Zienert, J. Hubálková, and C. G. Aneziris, “Metal-Ceramic Beads Based on Niobium and Alumina Produced by Alginate Gelation,” *Materials*, vol. 14, no. 19, p. 5483, 2021, doi: 10.3390/ma14195483.
- [106] T. Zienert *et al.*, “Characterization of Sintered Niobium–Alumina Refractory Composite Granules Synthesized by Castable Technology,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200407, 2022, doi: 10.1002/adem.202200407.
- [107] G. Günay, T. Zienert, D. Endler, C. G. Aneziris, H. Biermann, and A. Weidner, “High-Temperature Compressive Behavior of Refractory Alumina–Niobium Composite Material,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200292, 2022, doi: 10.1002/adem.202200292.
- [108] D. Endler, T. Zienert, V. Rungos, J. Hubálková, P. Gehre, and C. G. Aneziris, “Low Shrinkage, Coarse-Grained Tantalum–Alumina Refractory Composites via Cold Isostatic Pressing,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200754, 2022, doi: 10.1002/adem.202200754.
- [109] M. K. L. Feuchter, *Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2014, doi: 10.5445/KSP/1000042982.
- [110] O. Guillon *et al.*, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.
- [111] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, and O. Van Der Biest, “Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 16, pp. 4379–4388, 2005,

doi: 10.1016/j.actamat.2005.05.042.

- [112] E. A. Olevsky and D. V. Dudina, *Field-assisted sintering: Science and applications*. Springer Cham, Schweiz, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-76032-2.
- [113] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, and S. Kanzaki, "Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 1631–1636, 2003, doi: 10.1016/S1359-6462(03)00138-6.
- [114] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., "DIN EN 993-1: Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität," *DIN EN 993-12018*, p. 16, 2018.
- [115] E. Hornbogen and B. Skrotzki, *Werkstoff-Mikroskopie*, 2nd ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993, doi: 10.1007/978-3-662-10906-9.
- [116] K. Carlsson, P. E. Danielsson, A. Liljeborg, L. Majlöf, R. Lenz, and N. Åslund, "Three-dimensional microscopy using a confocal laser scanning microscope," *Opt. Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 53-55, 1985, doi: 10.1364/OL.10.000053.
- [117] C. Cremer and T. Cremer, "Considerations on a laser-scanning-microscope with high resolution and depth of field.," *Microsc. Acta*, vol. 81, no. 1, pp. 31–44, 1978.
- [118] Keyence Deutschland GmbH, "Laserscanning-Mikroskop," <https://www.keyence.de/>, 2022. [Online]. Available: <https://www.keyence.de/products/microscope/laser-microscope/> (Letzter Zugriff: 05.07.2022).
- [119] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018, doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [120] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. 3rd ed., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, doi: 10.1007/978-3-8348-8232-5.
- [121] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. 8th ed., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015, doi: 10.1007/978-3-658-09412-6.

- [122] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN 13925-1: Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 1,” *DIN EN 13925-12003*, 2003.
- [123] E. Prince, *International Tables for Crystallography, Volume C, Mathematical, Physical and Chemical Tables*, 3rd ed. Springer Dordrecht, 2004.
- [124] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 2017.
- [125] F. R. N. Nabarro, “Deformation of Crystals by the Motion of Single Lonsin Report of a Conference on the Strength of Solids (Bristol, U.K.),” *Phys. Soc.*, pp. 75–90, 1948.
- [126] C. Herring, “Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 437–445, 1950, doi: 10.1063/1.1699681.
- [127] R. L. Coble, “A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1679–1682, 1963, doi: 10.1063/1.1702656.
- [128] M. . Ashby, “A first report on deformation-mechanism maps,” *Acta Metall.*, vol. 20, no. 7, pp. 887–897, 1972, doi: 10.1016/0001-6160(72)90082-X.
- [129] J. Pelleg, *Creep in Ceramics*, 1st ed., vol. 241. Cham: Springer International Publishing, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-50826-9.
- [130] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN 843-2 Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl,” *DIN EN 843-22006*, p. 40, 2006.
- [131] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN 843-1 Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit,” *DIN EN 843-12008-08*, p. 20, 2008.
- [132] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN 843-5 Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung,” *DIN EN 843-52006*, p. 48, 2006.
- [133] U. Zerbst and M. Madia, *Bruchmechanische Bauteilbewertung*. 1st

- ed., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2022, doi: 10.1007/978-3-658-36151-8.
- [134] H.-J. Bargel, *Werkstoffkunde*. 13th ed., Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2022, doi: 10.1007/978-3-662-63961-0.
- [135] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN ISO 23146: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit monolithischer Keramik - Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb,” *DIN EN ISO 231462016*, p. 28, 2016.
- [136] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “DIN EN 843-6 Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 6: Leitlinie für die fraktographische Untersuchung,” *DIN EN 843-62009*, p. 46, 2009.
- [137] B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, “Field-Assisted Sintering of Nb–Al₂O₃ Composite Materials and Investigation of Electrical Conductivity,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200063, 2022, doi: 10.1002/adem.202200063.
- [138] B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, “Field assisted sintering of Ta–Al₂O₃ composite materials and investigation of electrical conductivity,” *Open Ceram.*, vol. 13, p. 100319, 2022, doi: 10.1016/j.oceram.2022.100319.
- [139] P. Kofstad and C. A. Steidel, “High Temperature Oxidation of Metals,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 7, p. 167C, 1967, doi: 10.1149/1.2426698.
- [140] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, “Oxidation of Niobium between 375°C and 700°C,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, no. 1, p. 4, 1958, doi: 10.1149/1.2428747.
- [141] J. S. Sheasby, G. R. Wallwork, and W. W. Smeltzer, “The Parabolic Oxidation Kinetics of Niobium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 12, p. 1255, 1966, doi: 10.1149/1.2423799.
- [142] P. Y. Hou, “Oxidation of Metals and Alloys,” in *Shreir’s Corrosion*, vol. 1, pp. 195–239, 2010, doi: 10.1016/B978-044452787-5.00013-5.
- [143] W. D. Klopp, C. T. Sims, and R. I. Jaffee, “High-Temperature Oxidation and Contamination of Niobium,” Battelle Memorial Inst., Columbus, OH (United States), 1957, doi: 10.2172/4379223.
- [144] M. Krehl, K. Schulze, E. Olzi, and G. Petzow, “Korrosionsverhalten

- von geglühten Niob-Tantal-Legierungen," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 74, no. 6, pp. 358–363, 1983, doi: 10.1515/ijmr-1983-740603.
- [145] S. Morozumi, M. Kikuchi, and T. Nishino, "Bonding mechanism between alumina and niobium," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 2137–2144, 1981, doi: 10.1007/BF00542374.
- [146] M. K. Eusterholz *et al.*, "Nanoscale Oxide Formation at α -Al₂O₃-Nb Interfaces," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 25, no. 14, p. 2201441, 2023, doi: 10.1002/adem.202201441.
- [147] M. Krehl, K. Schulze, and G. Petzow, "The influence of gas atmospheres on the first-stage sintering of high-purity niobium powders," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 15, pp. 1111–1116, 1984, doi: 10.1007/BF02644705.
- [148] H. Sicius, "Vanadiumgruppe: Elemente der fünften Nebengruppe," in *Handbuch der chemischen Elemente*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, pp. 1–42, 2019, doi: 10.1007/978-3-662-55944-4_10-2.
- [149] J. Gebauer, P. Franke, and H. J. Seifert, "Thermodynamic Evaluation of the system Ta–O and Preliminary Assessment of the Systems Al–Nb–O and Al–Ta–O," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200162, 2022, doi: 10.1002/adem.202200162.
- [150] G. K. LAYDEN, "The System Al₂O₃-Nb₂O₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 10, pp. 506–506, 1963, doi: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb13785.x.
- [151] E. R. dos Passos and M. R. Morelli, "Influence of the addition of niobium oxide on the properties of fused aluminum oxide used in abrasive tools," *Cerâmica*, vol. 68, no. 388, pp. 385–391, 2022, doi: 10.1590/0366-69132022683883357.
- [152] M. Grundner and J. Halbritter, "XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 397–405, 1980, doi: 10.1063/1.327386.
- [153] E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International, 2000.
- [154] H. Demers *et al.*, "Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software," *Scanning*, vol. 33, no. 3, pp. 135–146, 2011, doi: 10.1002/sca.20262.
- [155] T. G. Schwark, "Herstellung und Charakterisierung von

- transluzenter Aluminiumoxidkeramik,” Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diplomarbeit, 2012.
- [156] H. J. Haugen and S. Bertoldi, “Characterization of morphology—3D and porous structure,” in *Characterization of Polymeric Biomaterials*, Elsevier Ltd., pp. 21–53, 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100737-2.00002-9.
- [157] S. Diamond, “Mercury porosimetry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 10, pp. 1517–1525, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [158] H. Giesche, “Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 23, no. 1, pp. 9–19, 2006, doi: 10.1002/ppsc.200601009.
- [159] R. Nunes et al., *ASM Handbook - Volume 2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 1990.
- [160] M. Weiner, M. Schmidtchen, and U. Prahl, “A New Approach for Sintering Simulation of Irregularly Shaped Powder Particles—Part I: Model Development and Case Studies,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2101513, 2022, doi: 10.1002/adem.202101513.
- [161] M. Weiner, T. Zienert, M. Schmidtchen, J. Hubálková, C. G. Aneziris, and U. Prahl, “A New Approach for Sintering Simulation of Irregularly Shaped Powder Particles—Part II: Statistical Powder Modeling,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200443, 2022, doi: 10.1002/adem.202200443.
- [162] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2003, doi: 10.1201/9781315274126.
- [163] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*. 3rd ed., Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2014, doi: 10.1007/978-3-662-43807-7.
- [164] N. Kondo, Y. Suzuki, and T. Ohji, “Superplastic Sinter-Forging of Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure Formation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 1067–1069, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01876.x.
- [165] H. R. Z. Sandim and A. F. Padilha, “On the Sinterability of Commercial-Purity Niobium,” *Key Eng. Mater.*, vol. 189–191, pp. 296–301, 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.296.
- [166] G. Aggarwal, I. Smid, S. J. Park, and R. M. German, “Development of

- niobium powder injection molding. Part II: Debinding and sintering,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 226–236, 2007, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2006.05.005.
- [167] H. R. Z. Sandim and A. F. Padilha, “Powder Metallurgy Processing of Nb-TiO₂ Materials,” *Int. J. Powder Metall.*, vol. 34, no. 2, pp. 34–41, 1998.
- [168] W. Y. Hsu, W. G. Holtje, and J. R. Barkley, “Percolation phenomena in polymer/carbon composites,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 7, pp. 459–462, 1988, doi: 10.1007/BF01730688.
- [169] A. Malliaris and D. T. Turner, “Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, pp. 614–618, 1971, doi: 10.1063/1.1660071.
- [170] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
- [171] J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, and J. W. Gibson, “Superconductivity in the TiO and NbO systems,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 7, pp. 291–307, 1972, doi: 10.1007/BF00660068.
- [172] Y. S. Suh, S. P. Joshi, and K. T. Ramesh, “An enhanced continuum model for size-dependent strengthening and failure of particle-reinforced composites,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 19, pp. 5848–5861, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.08.010.
- [173] J. N. Hall, J. Wayne Jones, and A. K. Sachdev, “Particle size, volume fraction and matrix strength effects on fatigue behavior and particle fracture in 2124 aluminum-SiCp composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 183, no. 1–2, pp. 69–80, 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)90891-5.
- [174] Jian Ku Shang and R. . Ritchie, “On the particle-size dependence of fatigue-crack propagation thresholds in SiC-particulate-reinforced aluminum-alloy composites: Role of crack closure and crack trapping,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 8, pp. 2267–2278, 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90154-5.
- [175] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [176] H. Shang, E. A. Olevsky, and R. K. Bordia, “Stress-induced

- anisotropy during sintering of hierarchical porosity ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 2, pp. 768–777, 2019, doi: 10.1111/jace.16148.
- [177] J. J. Kruzic, R. A. Marks, M. Yoshiya, A. M. Glaeser, R. M. Cannon, and R. O. Ritchie, “Fracture and Fatigue Behavior at Ambient and Elevated Temperatures of Alumina Bonded with Copper/Niobium/Copper Interlayers,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 10, pp. 2531–2541, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00491.x.
- [178] K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, and S. Gohda, “Effect of Surface Grinding Conditions on Strength of Alumina/Niobium Joint,” in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pp. 1919–1933, 1989, doi: 10.1002/9780470312568.ch31.
- [179] S. Schafföner, L. Freitag, J. Hubáľková, and C. G. Aneziris, “Functional composites based on refractories produced by pressure slip casting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 8, pp. 2109–2117, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.008.
- [180] P. Gehre and C. G. Aneziris, “EBSD- and CT-analyses for phase evolution and crack investigations of thermal shocked flame sprayed alumina and alumina-rich structures,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 6, pp. 1731–1737, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.01.032.
- [181] Roskill Information Services Ltd., “Tantalum: Global Industry, Markets & Outlook 2017,” London, UK, 2017.
- [182] T. E. Graedel *et al.*, “Recycling Rates of Metals – A Status Report. – A Report of the Working Group Global Metal Flows in the International Resource Panel,” United Nations Environment Programme, 2011.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- T. Zienert, D. Endler, J. Hubáľková, G. Günay, A. Weidner, B. Kraft, S. Wagner and C. G. Aneziris, "Synthesis of Niobium-Alumina Composite Aggregates and Their Application in Coarse-Grained Refractory Ceramic-Metal Castables," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 21, p. 6453, 2021, doi: 10.3390/ma14216453.
- B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, "Field assisted sintering of Ta-Al₂O₃ composite materials and investigation of electrical conductivity," *Open Ceram.*, vol. 13, p. 100319, 2022, doi: 10.1016/j.oceram.2022.100319.
- B. Kraft, S. Wagner, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, "Field-Assisted Sintering of Nb-Al₂O₃ Composite Materials and Investigation of Electrical Conductivity," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, p. 2200063, 2022, doi: 10.1002/adem.202200063.
- T. Zienert, D. Endler, J. Hubáľková, P. Gehre, M. Eusterholz, T. Boll, M. Heilmaier, G. Günay, A. Weidner, H. Biermann, B. Kraft, S. Wagner, and C. G. Aneziris, "Coarse-Grained Refractory Composite Castables Based on Alumina and Niobium," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 24, no. 8, 2022, doi: 10.1002/adem.202200296.
- S. Yaroshevskiy, C. Weigelt, P. Malczyk, V. Rongos, J. Hubalkova, T. Zienert, B. Kraft, S. Wagner, C.G. Aneziris, "Steel ceramic composite anodes based on recycled MgO-C lining bricks for applications in cryolite/aluminum melts", *Open Ceramics*, vol. 16, p. 100458, 2023, doi: 10.1016/j.oceram.2023.100458.

Betreute studentische Arbeiten

Sophie Gaida, Herstellung und Charakterisierung von Nb-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2024.

Jan-Eric Seidensticker, Herstellung und Charakterisierung von Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2024.