

Schlussbericht
zum BMBF Projekt, FKZ-Nr. 03X0057F
Bearbeitungszeitraum vom 01.07.2009 bis 31.12.2012

Verbundprojekt „Mechanisch hochbelastbare Metalle - CarboMetal“

Einzelprojekt: Erzeugung lokaler CNT- verstärkter Verbundstrukturen

Institutsleiter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer

Projektleiter:

Volker Fux

Telefon: 0351/ 83391 3243

Telefax: 0351/ 83391 3210

E-mail: volker.fux@iws.fraunhofer.de

Mitarbeiter:

Andrea Berger

Sebastian Schmied

Holger Großmann

Fraunhofer-Institut
Werkstoff- und Strahltechnik
Winterbergstraße 28
D-01277 Dresden

Juni 2013

Inhalt

I	Aufgabenstellung und Vorbetrachtungen	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
I.3	Wissenschaftlich und technischer Stand an den angeknüpft wurde	8
I.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	15
II	Erzielte Projektergebnisse	16
II.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses	16
II.1.1	Schmelzmetallurgische Route	16
II.1.2	Umformtechnische Route	49
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	58
II.3	Voraussichtlicher Nutzen	58
II.4	Vergleich mit anderen Stellen	59
II.5	Zusammenfassung	60
II.6	Veröffentlichungen	61
III	Literaturverzeichnis	62
IV	Abbildungsverzeichnis	65

I Aufgabenstellung und Vorbetrachtungen

I.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Gesamtprojektes CarboMetal, welches als ein Teilprojekt in der CNT-Initiative verankert ist, sollen Möglichkeiten erforscht werden, um Carbon-Nanotubes (CNT) als auch Carbon-Nanofibers(CNF) in metallischen Matrizen zu dispergieren und so eine neue Generation von Metal Matrix Composites (MMC) –Werkstoffen zu entwickeln. Die Projektpartner IFW und Future Carbon waren für die Herstellung und Funktionalisierung der CNT(MWCNT) verantwortlich, Fh-IFAM und EADS sollten die pulvermetallurgische Route über Sinter- bzw. HIP-Prozess und anschließendem Strangpressen nutzen, die PEAK die pulvermetallurgische Route des Sprühkompaktierens, das IWS und anteilig auch die EADS waren für den schmelzmetallurgischen Weg der MMC- Herstellung zuständig. Zusätzlich wurde über die Integration des Fh-IWM Freiburg in das CarboMetal-Projekt eine Projektbegleitung durch Simulationsrechnungen geschaffen, welche hauptsächlich das Verhalten von CNT in Schmelzen als auch die Wirkung von Funktionalisierungen auf die Eigenschaften der CNT betrachten sollten. Eine weitere Zusammenarbeit mit dem Parallelprojekt Carbofunk der CNT-Initiative ermöglichte die Zuarbeit der Uni Erlangen hinsichtlich von Funktionalisierungen der CNT.

Sehr hohe Erwartungen über eine Nutzung von CNT oder CNF (Carbon Nanofaser) in Metallmatrizen als Alternative zu Kohlenstoff- bzw. Keramikfasern liegen vor allem bei ihren Einsatz für die Leichtbauwerkstoffe Al-, Mg- und Ti-Legierungen. Bei diesen Matrixwerkstoffen zielen die CNT-Zugaben v.a. auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Hochtemperatureigenschaften wie Warmfestigkeit und Kriechfestigkeit. Zum anderen werden neue Ansätze für metallische Bulk-Werkstoffe und Beschichtungen mit besonders hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten gesucht, z.B. CNT-Cu-Composites als Ergänzung und hochwertigerer Ersatz reiner Kupferbauteile, z.B. für Wärmesenken. Generell zeigt sich ebenfalls Handlungsbedarf bei der gießtechnischen Verarbeitung von Al- und Mg- Druckgussteilen. Steigende Anforderungen an Festigkeit, Duktilität und Steifigkeit bei stark reduzierten Wanddicken werden bei immer komplexer werdenden Gussteilgeometrien durch die klassischen Gießlegierungen und Gießtechnologien nicht mehr aufgefangen.

Ziel des Gesamtprojektes CarboMetal war die Entwicklung neuer Hochleistungswerkstoffe mittels Einbettung von auf Kohlenstoff basierenden Nanopartikeln in Metallmatrizen. Zum Projektende sollten Demonstratoren aus den

neuen CNX-Werkstoffen für den Bereich Automobil-, Elektro-, Luft- und Raumfahrtindustrie hergestellt werden. Im Fokus möglicher Anwendungen für neue Carbon- Nanotubes haltige Al-, Mg- und Ti-Bauteile standen besonders Anwendungen zur Gewichtseinsparung in der Verkehrstechnik, für den Leichtbau in Turbinen- und Windradtechnik, für Wärmesenken-Materialien für Optoelektronik/LED-Displays/Laser-Dioden, CNT-haltige reibungsoptimierte und verschleißarme Bauteile im Bereich von Verbrennungskraftmaschinen sowie für Raumfahrtanwendungen.

Die zentrale Herausforderung des Projektes bestand in der Kontrolle und Optimierung der Grenzfläche Metallmatrix-CNT/CNF. Neben der Synthese maßgeschneiderter Kohlenstoffnanoröhren und –nanofasern war es Ziel des CarboMetal-Projektes, spezielle Funktionalisierungs- bzw. Metallisierungsverfahren (auch durch die Zusammenarbeit mit dem Parallelprojekt CarboFunk) zu entwickeln, die eine homogene Verteilung und gute Anbindung in den Metallmatrizen ermöglichen sollten. Neben Benetzungs- und Haftungsanforderungen, die für die relevanten Metalle jeweils zu lösen waren, standen auch verfahrenstechnische Fragen wie Dispergierbarkeit sowie chemisch-physikalische Vermeidung oder gezielte Nutzung von Carbidbildung auf dem Aufgabenplan.

Die wichtigste Voraussetzung, um mit dieser neuen Werkstoffklasse gute Materialeigenschaften zu erreichen, ist eine möglichst gute Anbindung der CNT in der Metallmatrix. Insbesondere die starke Neigung der CNT zur Bildung von Agglomeraten stellt eine große Herausforderung sowohl für die Funktionalisierung als auch die Dispergierung in den metallischen Matrizes dar.

Bei der pulvermetallurgischen Verarbeitungsrouten über HIP- Prozess und anschließendem Strangpressen findet das Einbringen der Verstärkungspartikel i.d.R. bei Temperaturen unter der Solidustemperatur statt. Gegenseitige Löslichkeiten von Matrix und Verstärkungsphase sind dadurch begrenzt, werden diffusionsgesteuert und sind entsprechend zeitabhängig. Gleichzeitig fördert der Parameter „Druck“ die Kontaktierung zwischen Partikel und Matrixmischkristall. Dadurch sind Funktionalisierungen der Partikel nicht erforderlich. Anders verhält es sich, wenn sich die metallische Matrix in der schmelzflüssigen Phase befindet. Für das Zustandekommen eines Metall-Matrix-Verbundes bestimmen dann primär Benetzungsneigung, Löslichkeiten und Phasenbildung die erreichbaren Verbundeigenschaften. Ausgehend davon, dass eine Zugabe von CNT und CNF in metallischen Schmelzen immer in Form von mikroskaligen Haufwerken oder Bündeln erfolgen wird, kommt eine primäre Bedeutung der Art der Benetzung zu, da nur bei optimaler Benetzung diese von Flüssigkeiten durchdrungen werden können. Der den Grad der Benetzung bestimmende Randwinkel (θ) muss in einem solchen Fall nicht nur $< 90^\circ$ sein, sondern gegen 0° (Spreitung) gehen. Dieses ist z.B. bei bestimmten polymeren wie auch wässrigen Lösungen der Fall, wo die schwachen Bindungen zwischen den Nanopartikeln innerhalb der Haufwerke aufgehoben werden, weshalb sich über

derartige Flüssigkeiten Partikel vereinzeln und damit auch gleichmäßig verteilen lassen. Um CNT wie CNF auch gleichmäßig in metallischen Schmelzen verteilen zu können, müssen eigentlich ähnliche Bedingungen für die Benetzung von Nanopartikeln und Metallschmelze geschaffen werden.

Ziel des IWS- Teilprojektes

Basierend auf langjährige Erfahrungen am IWS hinsichtlich der lokalen Eigenschaftsänderungen im Randschichtbereich von Bauteilen und Werkstücken (Randschichtthärten, Umschmelzen sowie dem Auftragen von dünnen als auch dicken Beschichtungen) war die primäre Aufgabe des IWS-Teilprojektes die theoretisch exzellenten Eigenschaften der CNT für neue, im Randschichtbereich nutzbare, Werkstoffe anwendbar zu machen.

Für eine Reihe von Bauteilen ist es sinnvoll bzw. von Vorteil, nur lokale CNT-Verstärkungen anzustreben. Demzufolge sollten Bauteile mit lokal hoher Beanspruchung nur lokal mit kostenintensiven Hochleistungswerkstoffen geschützt werden.. Für die metallurgisch/werkstofftechnische Beherrschung von CNT-basierten MMC ermöglichen gerade Verfahrensvarianten der Randschichttechnik durch Wegfall von Werkstoffanforderungen, die seitens der Fertigungsverfahren gestellt werden (beispielsweise gute Gieß- oder Verformbarkeit, Legierungskosten), wesentlich größere Freiheitsgrade bei der Kombination von Metallmatrix und CNT in Bezug auf die Legierungswahl der Matrixlegierung sowie auf Vorbehandlung und Gehalt der CNT.

Im Rahmen des IWS-Teilprojekts war vorgesehen, über eine schmelzmetallurgische Route CNT-basierende MMC zu erzeugen, deren Einsatz schwerpunktmäßig für lokale Anwendungen auf Bauteiloberflächen vorgesehen war. Dazu sollten innerhalb eines ersten Arbeitsschwerpunktes Prototyplegierungen geschaffen werden, welche in einem zweiten Entwicklungsabschnitt zu geeigneten, durch Randschichtverfahren verarbeitbaren Halbzeugen (gießtechnisch herstellbare Inlays oder pulverbasierende Produkte) weiter entwickelt werden sollten. Bei der Entwicklung dieser Prototyplegierungen war vorgesehen, über benetzungsfördernde Dotierungen das Benetzungsverhalten der metallischen Schmelze gegenüber den CNT anzupassen. Einen Schwerpunkt stellte dabei Al mit seinen Legierungen dar. Testweise sollten aber auch die Leichtbauwerkstoffe Mg und Ti sowie Ni als Matrixelement für hoch thermisch belastbare Werkstoffe hinsichtlich einer möglichen Benetzungsbeeinflussung von CNT untersucht werden.

Ein zweiter Weg sah vor, geeigneten Funktionalisierungen von CNT's für die Dispergierung in metallischen Schmelzen zu erkunden. Diese Funktionalisierungen waren Aufgabeninhalt der Projektpartner IFW, Future Carbon und der Zusammenarbeit mit der Uni Erlangen.

Neben der stofflichen Komponente der Benetzung spielen natürlich die verfahrenstechnisch notwendigen bzw. nutzbaren unterschiedlichen Schmelz- und Gießtemperaturen der Metalle eine wichtige Rolle für das Zustandekommen einer CNT-Dispersion in Metallschmelzen. Insbesondere die mit zunehmender Temperatur steigenden Löslichkeiten von Schmelzen stehen realisierbaren Dispergierungen im Wege. Ein Aufschwimmen aufgrund des Dichteunterschieds sollte ebenfalls durch geeignete Maßnahmen (z.B. Nutzung von Scherkräften) vermieden werden.

Die mit dem Potenzial der bisher bekannten teilchen- bzw. faserverstärkten Verbundwerkstoffe möglichen Eigenschaftskombinationen könnte sich prinzipiell eine Vielzahl der Anforderungen, die an moderne Bauteile gestellt werden, realisieren lassen. Partikelverstärkte MMC werden dagegen im Bereich des Verschleißschutzes und bei Hochtemperaturanwendungen eingesetzt. Die hohen Herstellungskosten, die z.B. mit dem hohen Preis für die Verstärkungsfasern verbunden sind, machen diese Werkstoffe jedoch für die meisten Anwendungen zu teuer. Diese bisherige Nutzung vor allem der faserverstärkten Werkstoffe beschränkt sich daher auf Bereiche der Luft- und Raumfahrt und auf hochpreisige Segmente des Automobilbaus (z.B. Rennsport), welche die hohen Materialkosten auch tragen können. Der Einsatz neuer Werkstoffe im Bereich der zivilen Luftfahrt zielt vor allem auf eine Leistungssteigerung durch Gewichtseinsparung, was wiederum zu einer Reduzierung der Betriebskosten führt. Eine Vision für den Einsatz von CNT- CNF-verstärkten Verbundwerkstoffen zielt dabei auch besonders auf eine Kostenreduktion durch einfachere Herstellungstechnologien für die Verstärkungsphasen.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Durch die primäre Ausrichtung des IWS hinsichtlich strahl- und bogenbasierender Technologien und den dabei gewonnenen metallurgischen Kenntnissen hinsichtlich lokal wirkender Schmelzprozesse (Laserschweißen, -umschmelzen, -umschmelzlegieren und -auftragschweißen) fehlte für die Erkundung metallurgischer Zusammenhänge beim Dispergierung von Partikeln in Metallschmelzen eine geeignete schmelzmetallurgische Anlagentechnik. Deswegen musste für die Realisierung kleiner, autarker Schmelzprozesse zur Erzeugung der Versuchswerkstoffe vorab eine geeignete Schmelz-Gießapparatur geschaffen werden.

Für die ersten Versuche zu den Grundlagenuntersuchungen konnte eine am IWS eigens hierfür konstruierte und hergestellte Schmelz- Rühr- Versuchsaapparatur genutzt werden (siehe Abbildung 1). Mit dieser Anlage konnten sehr kleine Schmelzmengen unter Schutzgas mit Partikeln verrührt und in eine Kupferkokille abgegossen werden. Die Auslegung auf sehr kleine Schmelzmengen sichert eine rasche und kostensparende Versuchsfolge ab. Weiterhin war die

Variation der Versuchsparameter, wie Temperatur, Rührerbewegung, Rührerform, Rührdauer und die Partikelzugabe möglich. Die Anlage wurde flexibel gestaltet, um den Prozess möglichst gut an die bis dahin noch nicht genau feststehenden Anforderungen anpassen zu können [1].

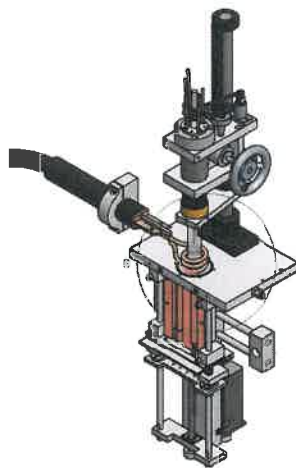


Abbildung 1: Schmelz- Rühr- Versuchsanlage (CAD-Darstellung)

Im Vorfeld des Projektes waren gerade Untersuchungen zur Dispergierung von Kohlekurzfasern in Aluminium- und Ni-Schmelzen begonnen worden. Dabei kam es zu Dispergierungen bei der Nutzung sehr kleiner Mengen an Kurzfasern und kurzen Versuchszeiten. Es zeigten sich dabei auch deutliche Löslichkeiterscheinungen, die offensichtlich bevorzugt von den Faserenden (Bruchflächen) ausgingen (siehe Abb. 2).

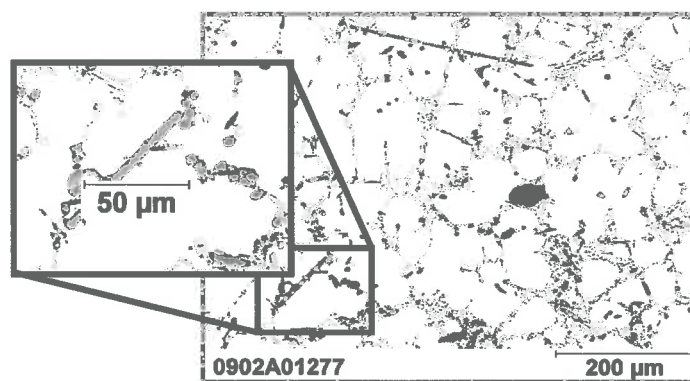


Abbildung 2: Matrix AlSi10Mg1 mit Kohlekurzfasern als Einlagerungsphase

Darauf aufbauend sollten die Versuche mit CNTs durchgeführt sowie die Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Einlagerungsphasen untersucht werden.

I.3

Wissenschaftlich und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Metallische Werkstoffe können durch Legierungselemente (Mischkristallverfestigung, Ausscheidungshärtung, Kornfeinung) sowie durch thermische bzw. thermomechanische Behandlungen (martensitische Härtung, Ausscheidungshärtung, Kornfeinung) in ihren Eigenschaften verändert werden. In der heutigen Zeit sind jedoch die meisten Werkstoffe hinsichtlich ihrer legierungsseitigen Eigenschaftsverbesserungen ausgereizt. Oft erlauben aber auch die jeweils genutzten Herstellungstechnologien und Wärmebehandlungsstrategien nicht die vollständige Nutzung der Legierungssysteme. Beispiele hierfür sind insbesondere ausscheidungsgehärtete Komponenten im Bereich des Turbinenbaus (z.B. Turbinenschaufeln), die i.d.R. überaltert eingesetzt werden, da die über Ausscheidungsvorgänge erzielbare höchste Festigkeit immer mit der geringsten Zähigkeit verbunden ist, weshalb technisch die höchste Festigkeit für das Gesamtbauteil nicht realisiert wird. Mit der Realisierung höchster Löslichkeiten der Ausscheidungsphasen ist oft auch das Eintreten eines unkontrollierten Kornwachstums verbunden. Hier erweisen sich lokale Aushärtebehandlungen, wie sie am IWS durchgeführt werden wiederum als vorteilhaft, da zum Beispiel in der Kombination aus Laserlösungsglügen und einer konventionellen Auslagerung der Turbinenschaufelkanten höchste Festigkeiten zur Lebensdauersteigerung vorteilhaft nutzbar sind.

Dennoch sind in vielen Bereichen die Eigenschaftskombinationen, die durch homogen hergestellte Werkstoffe möglich sind, erschöpft und damit Anwendungsgrenzen erreicht. Eine Alternative stellen die Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe (MMC) dar. Zu den MMCs zählen generell alle Werkstoffe, welche aus einer metallischen Matrix und einer externen (im Herstellungsprozess zugegebenen bzw. erzeugten) Verstärkungsphase (Teilchen, Faser) bestehen. Das Ziel ist es, durch eine metallurgisch gute Einbindung der i.d.R. hochfesten keramischen Verstärkungsphasen Eigenschaften des Gesamtverbundes wie Streckgrenze, E-Modul, Zugfestigkeit und Härte des Grundwerkstoffes zu verbessern. Das gilt für Raumtemperatur- wie auch Hochtemperatureigenschaften. Über den Weg von Einlagerungsphasen lassen sich bestimmte physikalische Eigenschaften verbessern, wie beispielhaft durch das Einbringen von Diamanten in eine Cu-Matrix eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit erreicht werden kann (z.B. Werkstoffe für Wärmesenken) [2].

Zu Projektbeginn war Stand der Technik, dass der überwiegende Teil der Aktivitäten zu CNT- bzw. CNF-verstärkten MMC schwerpunktmäßig bei Technologien zu finden war, die pulvermetallurgische Verarbeitungsrouten verfolgten. Schmelzmetallurgische Experimente waren im Unterschied zu den faserverstärkten MMC, wo insbesondere Infiltrationstechniken bevorzugt genutzt werden, bei nanoskaligen MMC nur vereinzelt zu recherchieren.

Die pulvermetallurgische Verarbeitung erfolgte über die Mischung bzw. Vordeponierung mittels Sol-gel oder Mahlprozess (mechanisches Legieren) mit anschließendem Sintern und Strangpressen [3] [4]. Aufbauend auf das Infiltrieren von aus Fasern hergestellten Preforms waren erste Ergebnisse zur Schmelzinfiltration von Netzwerken aus Carbonnanofasern veröffentlicht worden [5].

Aus verschiedenen Veröffentlichungen (z.B. [6]) ist bekannt, dass die Zugabe von CNT's zu Aluminiumlegierungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hervorrufen kann. Festigkeiten und E-Modul können dabei gesteigert werden. Als wichtig für eine gute Verankerung der CNT's und Nanofasern in der Al-Matrix sind geeignete Beschichtungen. Beispielsweise konnte für ein mit Mg-Schmelze infiltrierten Carbonnanoschaum die Härte und Festigkeit gegenüber dem reinen Magnesium um ein mehrfaches erhöht werden, nachdem die Benetzbarkeit durch Funktionalisierung der Carbonnanofasern erfolgte (Abbildung 3). Zu beachten ist jedoch, dass über einen Infiltrationsprozess von porösen Strukturen mit der Matrixschmelze ein sehr hoher Volumenanteil an Verstärkungsphase realisierbar ist, der über alternative Technologien nicht erreichbar ist.

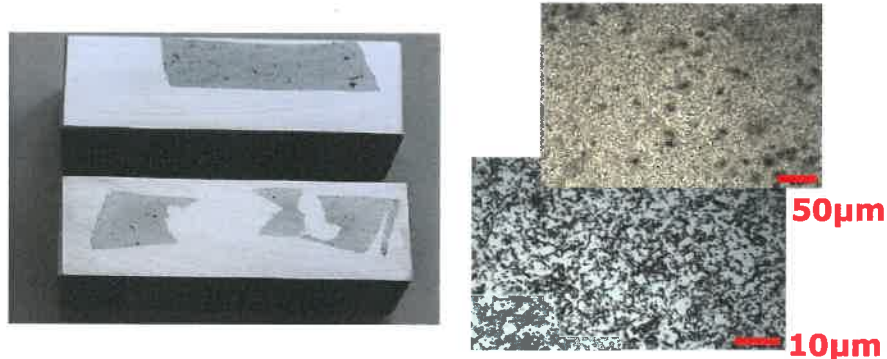


Abbildung 3: Mg-infiltrierte 3D-Netzwerke aus Carbon-Nanofasern [6]

Ein entscheidender Vorteil von Al-MWCNT Composites gegenüber herkömmlichen Aluminiumlegierungen ist die hohe Temperaturstabilität [7], [5]. Darüber hinaus sind in den vergangenen Jahren viele Versuche unternommen worden, Metalle und Keramiken mit Carbon Nanotubes und Carbonfasern zu verstärken, um gezielt Eigenschaften bei Raumtemperatur zu verbessern [8], [9], [10], [11], [5], [12].

Zu den Herstellungsverfahren für Al-CNT Composites zählen neben dem mechanischen Legieren (Hochenergiemahlen) [9], [10] und dem Metal Liquid Infiltration Process [7], auch das Plasma Spray Forming wie es erstmals von T.Laha et al. [13] für die Herstellung von Al-CNT- Composites beschrieben wurde. Bei

letzterem wurden Aluminiumpulver (6061) und CNTs in einer Mühle gemischt und dann mit Hilfe eines Plasmastrahls auf ein Substrat beschleunigt. Bei der Analyse wurde herausgefunden, dass die CNTs in die Struktur eingearbeitet werden konnten, ohne ihre Ausgangsform zu verlieren. Außerdem wurde eine Härtesteigerung von 59 HV gegenüber dem Ausgangsmaterial ermittelt, welche auf die eingelagerten CNTs zurückzuführen war [14]. Eine Karbidbildung wurde hierbei nicht festgestellt. Ein anderes Ergebnis hat dagegen T. Kuzumaki et al. erreicht. Er hat eine Karbidbildung nach HIP und Strangpressen von Aluminium (99,99 %, Hinweis: Alle in diesem Projekt benannten %- Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent) und CNTs festgestellt [6].

Eine Karbidbildung führt z.B. bei faserverstärkten MMC zu einer höheren Grenzflächenfestigkeit zwischen Kohlenstofffasern und der Matrix [5]. Dadurch kommt es auch zu einer Steigerung der Zugfestigkeit. Andererseits führt es aber auch zur Versprödung der MMC durch die Bildung innerer Kerben [8]. E. V. Barrera et al. [15] hat dazu Aluminium (99,99 %) mit Fullerenen C60 und C70 vermengt und die Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht [16]. Dabei konnte er durch eine Differentielle Thermoanalyse (DTA) nachweisen, dass bis zu einer Temperatur von 1100°C keine sofortige Karbidbildung entsteht. Durch XRD-Untersuchung der gleichen Autoren. wurden jedoch schon bei geringeren Temperaturen Karbide nachgewiesen. Als eine mögliche Erklärung dafür werden galvanische Bindungen genannt, die über einen längeren Zeitraum zwischen den Fullerenen und dem Aluminium entstehen. Keine Karbidbildung zwischen der Grenzfläche CNT/Aluminium detektierten R. Martinez-Sanchez et al. [17]. Für die Versuche wurde Reinaluminium (99,9%) mit jeweils 0-0,75 Gew.-% MWCNT in einer Vibrationsmühle gemahlen hat. Hier wurde außerdem festgestellt, dass die Härte und die Zugfestigkeit durch einen höheren Anteil an CNT in der Matrix zunehmen [17]. Außerdem hatten R. George et al. [18] ein mit 2 Vol.-% MWCNT verstärktes Aluminium (99,99%) durch mechanisches Legieren hergestellt. Es wurde eine Zugfestigkeit von 197 MPa und ein E-Modul von 85 GPa ermittelt [19]. Dabei sind besonders die Qualität der CNTs, d. h. ihre perfekte zylindrische Struktur, homogene Verteilung und Ausrichtung in der Matrix für die vollständige Ausschöpfung ihrer besonderen Eigenschaften entscheidend [20]. Diese Struktur kann durch mechanisches Legieren verloren gehen [21]. Bei der Herstellung mit einem Attritor von Al-CNT-Composites mit 3 Gew.-% (entspricht ca. 4,5 Vol.-%) CNT wurde festgestellt, dass die Verteilung der CNT gut war, aber die Struktur und Länge der CNTs teilweise zerstört vorlag [21], [22].

Als Alternative dazu wird deshalb das Metal Liquid Infiltration Verfahren eingesetzt, um z. B. Carbon-Fasern in Kupfer einzubringen [23]. Dabei wurde festgestellt, dass trotz der schwachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Kupfer die Zugfestigkeit verdoppelt werden kann. Das große Problem ist dabei die schlechte Benetzbarkeit von herkömmlichen CNTs durch die meisten Metalle [6], [22]. Das ist der Grund, warum die Herstellung von CNT verstärkten MMCs durch

das Metal Liquid Infiltration Verfahren ohne vorherige Adaptierung der CNT-Oberfläche so nicht möglich ist [22]. Dieses Herausarbeiten geeigneter Adaptierungen der CNX ist Bestandteil des Teilprojekts.

Eine Verbesserung der Benetzbarkeit kann durch eine Vorbeschichtung der Nanoröhren sowohl über chemische als auch physikalische Verfahren mit geeigneten Metallen oder Metallverbindungen erreicht werden. Ein weiterer Lösungsansatz wäre eine gezielte Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren mit funktionellen Gruppen zur besseren Anpassung an die Metallmatrix. Zur Beschichtung von Kohlenstoffnanoröhren gibt es eine Reihe von Arbeiten [24], [25]. Ein erfolgversprechendes Verfahren dabei ist die Beschichtung mit karbidbildenden Metallen, da in diesen Fällen eine Übergangsschicht Röhre/Metall gleichzeitig für eine gute Haftfestigkeit und hohe Grenzflächenfestigkeit sorgt. Die Fähigkeit von Übergangsmetallen zur Reaktion mit Kohlenstoff steigt mit steigender Zahl fehlender Elektronen in der d-Schale. Titan oder Niob mit einer hohen Zahl von 3d und 4d Leerstellen reagieren stark mit Kohlenstoff unter Bildung von Karbiden. Die Abscheidung von Titan auf C60 (Fullerene) führte dadurch zur Karbidbildung, nachgewiesen durch XPS-Spektroskopie [26]. Eine Nanoröhre unterscheidet sich von der C60 Struktur. C60 enthält in der Struktur Pentagone, wohingegen die Seitenflächen der Nanoröhren aus Hexagonen aufgebaut sind. Es wird angenommen, dass aus diesem Grund C60 reaktiver ist. Aus diesen Überlegungen und Experimenten schlussfolgernd, sollte eine vollständige Bedeckung bzw. Beschichtung von Kohlenstoffnanoröhren besonders mit karbidbildenden Metallen möglich sein. Experimentelle Untersuchungen zeigen [24], dass Titan gleichmäßig auf SWCNT über ein physikalisches Verfahren abgeschieden werden konnte, Gold dagegen als Edelmetall führte dagegen nur zu einer Partikelabscheidung. Nickel, was nur metastabile Karbide bildet, zeigt zwar eine bessere Bedeckung als Gold, aber eine schlechtere als Titan. Die Wechselwirkungen zwischen der Titanschicht und der Nanoröhre sollten im Vergleich zu Nickel deshalb wegen der stärkeren kovalenten Bindungsanteile infolge der hohen Affinität zur Titancarbid-Bildung intensiver sein. Generell ist festzustellen, dass diese Untersuchungen zu Projektbeginn noch am Anfang standen und Auswertungen erster experimenteller Befunde noch mit zahlreichen Vermutungen versehen waren.

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit kann, wie bereits erwähnt auch die Behandlung mit verschiedenen Chemikalien herangezogen werden (Behandlung in Säuren oder Laugen). Diese CNTs werden als funktionalisierte Carbon Nanotubes bezeichnet [25] (siehe Abb. 4). Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher funktionalisierten Nanotubes ist die Behandlung von MWCNTs 3 Stunden lang in siedender Schwefel- oder Salpetersäure. Danach werden sie filtriert und an der Luft getrocknet. Diese funktionalisierten MWCNTs können aufgrund ihrer modifizierten Oberflächen bereits in diesem Zustand bessere Haftfestigkeiten zur Metallmatrix zeigen oder lassen sich besser mit Metallen beschichten. Teilweise wurde eine verbesserte Benetzung aber auch durch Absättigung der

CNX-Oberflächen durch C-H-Gruppen erreicht, sowie auch durch Plasmafunktionalisierungen.

Erst durch solche beschriebene Funktionalisierungen der MWCNTs und CNFs können auch die mechanischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften im Composite weiter verbessert werden.

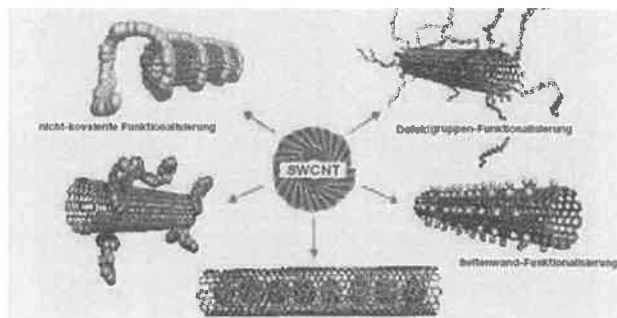


Abbildung 4: verschiedene Formen von funktionalisierten CNTs [25]

Ein weiteres Verfahren kann als eine Kombination aus Funktionalisierung der CNT und Composite-Herstellung beschrieben werden. Dieses von Toru Noguchi et al [27] entwickelte Verfahren wird als Nano-Scale-Dispersions-Methode bezeichnet und dient zur Herstellung von Al-CNT Composites. Dazu werden 500 g Aluminiumpulver (99,8) mit 10 g Magnesiumpulver, jeweils 10 g und 20 g MWCNTs mit einem Elastomer gemischt. Diese Dispersion wird dann in eine Form bei 80°C gepresst und später abgekühlt. Im zweiten Schritt wird ein Block aus Aluminium (99,85) auf dem geformten Elastomer platziert und bei 800°C unter Stickstoff eine Stunde lang erhitzt. Dadurch entsteht ein Al-CNT Composite mit guter Verteilung der MWCNT in der Matrix. Außerdem wird angenommen, dass durch entstehende Radikale aus dem Elastomer die Al₂O₃-Schicht auf dem Aluminiumpulver zerstört wird. Hierdurch ergibt sich eine gute Benetzung der MWCNTs durch Aluminium. Der so entstandene Composite mit 1,6 Vol.-% CNT weist gegenüber Aluminium (99,85) eine **7fach** höhere Dehngrenze auf [27].

Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen besteht in dem z.T. großen Dichteunterschied zwischen CNTs und Metallpulver sowie in der ausgeprägten Agglomerationsneigung der Nanotubes. Eine homogene und disperse Verteilung der Verstärkungskomponente ist jedoch eine grundlegende Voraussetzung für optimale Eigenschaften des Verbundes. Konventionelle pulvermetallurgische Herstellungsmethoden zur Dispergierung der Phasen, wie z.B. intensives Mischen oder Hochenergiemahlen können z.T. ungeeignet sein, wenn Nanotubes bedingt durch ihre Herstellung Defekte enthalten und dadurch eine Gefahr der Degradierung besteht [20].

Um eine Schädigung der Nanotubes bei der Herstellung von Composites zu vermeiden, wurde von Edtmaier [20] eine nasschemische Abscheidung der Matrix auf den Nanotubes vorgeschlagen. Die Herstellung der Verbundpulver erfolgte durch Rühren einer Suspension aus CNTs, Precursoren und geeigneten Reduktionsmitteln. Das Verdichten der Verbundpulver kann über pulvermetallurgisch übliche Prozessrouten wie Kaltpressen und Sintern, Heißpressen, Strangpressen, heißisostatisches Pressen oder Spark Plasma Sintern (SPS) erfolgen. Die wichtigsten bisher hergestellten Metallmatrix/CNT-Verbundwerkstoffe, ihre Technologie sowie die gemessenen Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt. Die hier aufgeführten Metall/CNT-Verbundwerkstoffe wurden zum großen Teil durch intensives Mischen bzw. durch Hochenergiemahlen hergestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften von Metall/CNT-Verbundwerkstoffen, mechanisches Mischen (M), Heisspressen (HP), Heißisostatisches Pressen (HIP), Heißextrudieren (HX), stromloses, Beschichten (str Be), chemische Matrixabscheidung (chem. Ma)

CNT-Anteil	Matrix	Herstellung	Elektr. Widerstand [$\mu\Omega\text{cm}$]	CTE [ppm/K]	Dichte [g/cm^3]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Mechan. Eigenschaften	Härte HV	Literatur
CNT (5wt.-%)	Al	M & HP	-	-	-	-	-	-	[36]
CNT	Al	M & HP	≈ 0 (0-80K)	-	-	-	-	-	[23]
CNT (5/10 vol.-%)	Al	M durch Rühren im Alkohol, HP & HX	-	-	2,66 bei 5Vol.% 2,63 bei 10Vol.%	-	Rm= 80MPa	-	[21]
CNT (2/5 wt.-%)	Al 12 wt.-%Si	M und SPS	-	-	> 95% bei 5 wt.-%	-	Rm> 690 MPa	-	[29]
CNT	Al	HX	-	-	-	-	Rm und Härte verdoppelt im Vgl. zu reinem Al	-	[37]
CNT < 0,75 wt.-%	Al	M	-	-	-	-	Rm,max=356 MPa	max. 76,6	[26]
CNT < 5wt.-%	Al	M	-	-	-	-	-	-	[31, 38]
CNT 2 wt.-%	Mg	Turbularmischer, HP, HIP	-	-	Bis zu 98% TD	-	E-Modul 38,6 \pm 0,7 GPa	-	[39]
CNT < 1 wt.-%	Mg	M, HX	-	-	> 98%	-	Rm und Härte vergleichbar zum reinen Mg	-	[40-42]
CNT 3 wt.-%	Cu	str Be, chem. Ma, HP	-	5,9 (50°C)	7,5	400	-	-	[22, 25, 28, 30,]
CNT 0,2 vol.-%	Ti	M & HP	-	-	-	-	E-Modul=198 GPa	1216	[21]

Obwohl die CNT beim Mahlen geschädigt werden [3], ist mittels dieses Verfahrens eine gleichmäßige Verteilung relativ gut realisierbar. In der Regel werden bis 1-3% CNT beigemischt, die normalerweise vorbehandelt werden. Edtmaier und Mitarbeiter berichten über einen deutlichen Einfluss der CNT auf die Stabilität des MMC-Gefüges nach unterschiedlicher Temperaturbelastung einer Aluminiumlegierung. Dabei war kaum ein Härteabfall nach Glühbehandlungen

(1 h) bis ca. 575 °C feststellbar. Mo und Mitarbeiter [4] nutzten den Sol-Gel Prozess und das SPS-Verfahren (Spark Plasma Sintern) für die Erzeugung eines mit Nanotube verstärkten Aluminiumverbundwerkstoffes. Dabei konnten bei gleichmäßiger CNT- Verteilung leichte Härtesteigerungen ermittelt werden.

Die bisher erreichten Ergebnisse zur Verstärkungswirkung von CNT zeigen immer wieder ein großes Streuband an den erreichten Eigenschaftsverbesserungen und deuten damit auf eine sehr hohe Sensibilität hin, die eine Nutzbarmachung der CNT's in der Metallmatrix mit sich bringt. Während teilweise die Werte von Festigkeit und Härte im Vergleich zu den reinen Matrix-Werkstoffen durch Dispergierung von CNT mehr als verdoppelt wurden, zeigten diese in anderen Untersuchungen kaum Veränderungen. Damit kann zum Zeitpunkt des Projektstarts das mögliche Potential von Werkstoffen mit Nanotubes als Einlagerungsphase nicht endgültig beurteilt werden.

Die Frage, ob es möglich ist, die hohen Festigkeitswerte der CNT in einem MMC nutzbar zu machen, lässt sich besser über vergleichende Untersuchungen mit anderen nanoskaligen Verstärkungsphasen bewerten. Über vergleichende Untersuchungen von Magnesium-Matrix Composites mit CNT (max. 1%) und Nano-SiC (max. 0,7%) bzw. Gemischen aus beiden Verstärkungskomponenten berichten Thakur und Mitarbeiter [28]. Beschichtete CNT wurden mittels Mahlprozess mit reinem Aluminiumpulver gemischt, mittels Mikrowellensintern kompaktiert und anschließend bei 400°C heißgepresst. Den größten Effekt auf die Steigerung von Härte, 0,2% Dehngrenze und Zugfestigkeit zeigten allerdings die MMCs mit dem größten Anteil an nanoskaligen SiC.

Neben den pulvermetallurgischen und schmelzmetallurgischen Herstellungstechnologien für die Erzeugung von CNT-verstärkten MMC gibt es auch Hinweise auf eine walztechnische Realisierung von MMC. Einmal werden bei Lahiri [29] CNT in Aceton dispergiert, auf 40µm dicke Folien aufgesprüht und unter Druck verbunden. Es konnte eine Steigerung des E-Modul bei 2 vol% CNT um 59% erzielt werden, danach kam es wieder zu einer Abnahme. Die Zugfestigkeit konnte sogar um 250% bei 9,5vol % gesteigert werden, die Werte wurden jedoch ohne Angabe der Dehnwerte genannt und es gibt auch keinen Hinweis darauf, ob die Werte auch Anteile aus der Kaltverfestigung enthalten oder nicht. Die CNTs liegen bei diesen Experimenten sehr gut dispergiert in der Matrix vor. Bei den Proben mit 2 vol% sind die CNT jedoch durch die vorherige Ultraschalldispersion stark gekürzt, bei den Proben mit höheren vol.% kam es wieder verstärkt zur Bildung von Agglomeraten. Als weitere Quelle kann die Arbeit von Liao [30] genannt werden. Hier werden die CNT in ultrafeinem Pulver dispergiert (CNT-Gehalt: 0,5 w%), anschließend kalt zusammengepresst und warmgewalzt. Es konnte eine Steigerung der Zugfestigkeit bis 66% bei gleichzeitiger Abnahme der Dehnung (Bruchdehnung halbiert) erreicht werden. [31]

Neben CNT/CNF-verstärkten Al- und Mg-Werkstoffen gibt es auch Aktivitäten zur Verstärkung von Cu-Basis-Werkstoffen, insbesondere gedacht für den Einsatz als Heat Sink bei elektronische Komponenten [32]. Andere Quellen [33] berichten von einer Verbesserung der tribologischen Eigenschaften. Hier konnte an pulvermetallurgisch hergestellten Proben mit zunehmenden Gehalt an CNT (bis 16 Vol-%) eine Verringerung des Reibungskoeffizienten von 0,2 bis auf 0,1 erreicht werden.

Neben der Erzeugung kompakter CNT-verstärkter Bauteile wurden auch Aktivitäten über einen Einsatz von CNT in metallischen Schichtsystemen bekannt [62]. Durch thermische Beschichtungsverfahren wie Plasmaspritzen (VPS,) Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) oder galvanisch Beschichtungen [34] wurden CNT's in sehr dünnen AlSi12-Schichten dispergiert [13] [35]. Im Bereich von Dickschichten (>0,1 mm) konnten jedoch bis zum Zeitraum des Projektstarts keine erfolgreichen CNT-Dispergierungen recherchiert werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass für das Erreichen optimaler Eigenschaften von CNT-Verbundwerkstoffen die Grenzfläche zwischen CNT und Matrix „ausreichend“ ausgebildet sein muss. Die bisher an Faserverbundwerkstoffen gewonnenen Erkenntnisse zum Grenzflächenaufbau lassen sich nicht pauschal auf nanoscalige aufgebaute MMC übertragen. Bei einer metallischen Matrix ist bisher nicht bekannt, wie die Grenzfläche zur CNT ausgebildet sein muss, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine starke Anbindung der CNT in der Metallmatrix zu erreichen und gleichzeitig ihre Zerstörung zu vermeiden [20].

Insgesamt ist aus den bisherigen Forschungsergebnissen abzuschätzen, dass der Grenzfläche zwischen Nanotube und Metallmatrix für die Nutzung des Eigenschaftspotenzials CNT-verstärkter Metallmatrix- Verbundwerkstoffe eine außerordentliche Bedeutung zukommt, dass es aber bisher noch nicht gelungen ist, diese Prozesse zu verstehen. Dieses Verständnis ist jedoch notwendig, um erfolgreich Forschungsstrategien zur Verbesserung der Grenzfläche Nanotube/ Metallmatrix zu entwickeln und so die CNT als effektive Verstärkungsphasen nutzbar zu machen.

I.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes gab es eine Zusammenarbeit mit folgenden Verbundpartnern:

- IFW Dresden, CNT Hauptlieferant, REM und TEM Untersuchungen der Ausgangs-CNT und zu erzeugten MMC
- FutureCarbon, Lieferant von Ni-dotierten CNTs
- Fraunhofer IWM, Erfahrungsaustausch bzgl. Simulationsergebnissen (basierend CaNaMAT Projekt).

- Universität Erlangen, vorgesehen Lieferung von ALD-beschichtete CNTs
- Fraunhofer IFAM, Bereitstellung von CNT-haltigen Proben für die Untersuchungen zum Aufschmelzverhalten

II Erzielte Projektergebnisse

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

Zu Projektbeginn wurde die schmelzmetallurgische Route, wie sie auch im Projektantrag steht, bearbeitet. Aufgrund des stockenden Erfolges wurde zum Projektende eine alternative umformtechnische Route mit in die Untersuchungen aufgenommen, welche in einer Urfassung des Projektantrages schon einmal vorgeschlagen wurde. Aus diesem Grund unterteilt sich dieses Kapitel in folgende zwei Abschnitte:

- Schmelzmetallurgischer Weg
- Umformtechnischer Weg

II.1.1 Schmelzmetallurgische Route

Für die Erkundung der schmelzmetallurgischen Route wurden zwei prinzipiell sich unterscheidende Anlagenkonzepte verfolgt. Das sind einmal das Schmelzen unter Schutzgasatmosphäre und zum anderen das Schmelzen in einer Vakuumanlage.

II.1.1.1 Schmelzen/Rühren/Abgießen unter Schutzgas

II.1.1.1.1 Anlagentechnik

Auf Grund der besonderen Eigenschaften der CNT, wie schlechte Benetzbarkeit, sehr geringe Dichte und Neigung zur Agglomeratbildung sowie der Eigenschaft, das v.a. Schmelzen von Aluminium und seinen Legierungen immer eine geschlossene Oxidhaut aufweisen, kann das Dispergieren von CNT in einer Metallschmelze nur über eine Methode erfolgen, die eine Krafteinwirkung auf die Schmelze verursacht und gleichzeitig auch die Oxidhaut zerstört. Aus diesem Grund wurde die Schmelzvorrichtung mit einem Rührer versehen (Melt Stirring

Process). Aufbauend auf die bereits erwähnten Vorversuche mit Kohlekurzfaseren in Aluminiumschmelzen wurden mit der Schmelz-Rühr-Anlage, welche in Abbildung 5 und Abbildung.6 in 3D-Zeichnungen dargestellt ist, erste Versuche zum Einbringen von MWCNTs in Aluminium- und Ni-Schmelzen gemacht.

Durch das Rühren sollen die Agglomerate der Verstärkungspartikel mechanisch aufgespalten und fein dispers in der Schmelze verteilt werden. Dabei ist das Einbringen von Gasen in das Metall zu vermeiden, da diese zu Porositäten oder unerwünschten Reaktionen innerhalb der Schmelze führen könnten. Nach dem Rührprozess wird die Schmelze direkt in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen, um eine schnelle Erstarrung zu erreichen und damit ein Einfrieren des Gemisches zu erzielen. Die Schmelztemperatur und die Rührdauer müssen gut aufeinander abgestimmt sein, um Reaktionen zwischen der Metallschmelze und den CNT zu vermeiden.

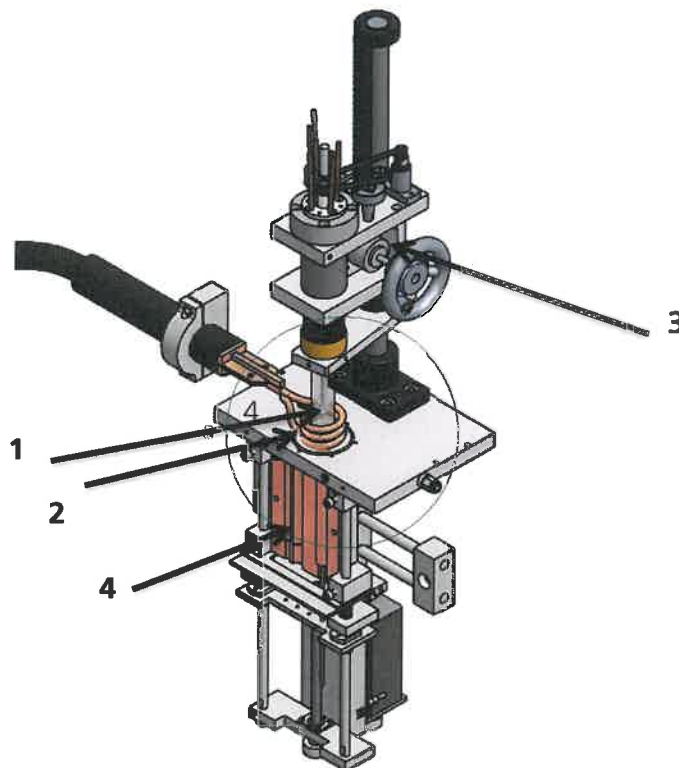


Abbildung 5: CAD Modell der Rühr-Schmelzapparatur mit Cu-Kokille, 1 Tiegel, 2 Induktor, 3 Rührereinheit (Antrieb und Hubvorrichtung), 4 Kupferkokille mit Abzugsvorrichtung:

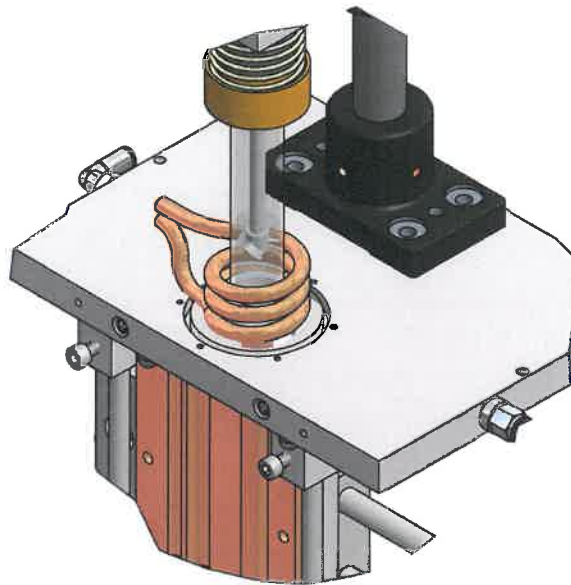


Abbildung.6: CAD Modell der Rühr-Schmelzapparatur mit Cu-Kokille, Ausschnitt

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einem Schmelztiegel (1), dem Induktor (2), einer Rührereinrichtung (3), und einer in der Kokille liegende Abzugsvorrichtung (4). Das Schmelzgut wird induktiv in einem Quarzglasiegel auf eine geeignete Gießtemperatur gebracht. Anschließend werden unter Nutzung des Rührers die Fasern bzw. CNT in das flüssige Metall gerührt und danach bzw. parallel zum Rühren die partikelhaltige Schmelze mit geringem Überdruck in die Kupferkokille gedrückt, wo sie entsprechend schnell erstarrt. Die Temperatur wird während des Prozesses mit Hilfe eines Pyrometers überwacht. Dieses ist gleichzeitig über eine Regelung der SPS mit dem Generator des Induktors verbunden, um die Temperatur während des Prozesses konstant zu halten. Das Verflüssigen des Metalls und das Verrühren der Schmelze mit der Verstärkungskomponente werden unter Schutzgas durchgeführt.

Der Schmelztiegel besteht aus einem Quarzglasrohr, welches an seinem unteren Ende zu einer Düse ausgeformt wurde. Quarzglas ist zwar sehr temperatur- und thermoschockbeständig, muss aber im Falle von stark reaktiven Schmelzen (wie bei Al) vor einer direkten Kontaktierung mit der Schmelze geschützt werden. Aus diesem Grund wird der innere Tiegelbereich, der direkten Kontakt zur Schmelze hat, mit hexagonalen Bornitrid beschichtet (temporäre Beschichtung mittels Suspension bzw. Spray)). Bornitrid wird von Metallschmelzen schlecht oder nicht benetzt und auch kaum angegriffen. Durch den nichtbeschichteten Bereich des Quarzglases ist eine Beobachtung des Prozesses möglich. Die untere Öffnung des Glasriegels (Düse) wird durch einen Keramikstopfen während des Schmelz- und Rührvorganges verschlossen. Als Prozessschutzgas wird Argon 4.8 verwendet. Mit diesem wird die Schmelzeinrichtung vor dem Erwär-

men des Schmelzgutes gespült. Zum Verflüssigen des Metalls wird das Verfahren des Induktionsschmelzens verwendet. Für die bei dieser Apparatur verarbeitbaren Schmelzmengen steht ein 3kW –HF-Generator mit verschiedenen (je nach Schmelzmenge) wassergekühlten Induktoren zur Verfügung. Der Abguss der Schmelze erfolgt über die Düse im Tiegelboden. Der Verschlussstopfen wird nach dem Rührvorgang durch eine Kokille nach unten gezogen. Dabei fließt die Schmelze mit Hilfe der Schwerkraft und durch den geringen Überdruck des Schutzgases in die Kokille und erstarrt dort sehr rasch. Die Kupferkokille ermöglicht durch ihre runde Form und gute Wärmeleitung eine schnelle und gleichmäßige Abkühlung. Dies ist wichtig für die Gleichmäßigkeit und die Qualität des Gussteils. Die Innenseite der Form wird wiederum mit Bornidspray behandelt, um ein Anhaften der erstarrenden Schmelze an der Wandung zu verhindern. Die so entstandenen Gussstäbe dienen als Rohlinge für Zugproben.

II.1.1.1.2 Versuchsdurchführung

Alle Versuche der ersten Projektphase wurden mit unbeschichteten CNT's durchgeführt. Beschichtete CNT standen erst nach einem entsprechenden Bearbeitungszeitraum bei den Projektpartnern zur Verfügung.

Zu Beginn des Projektes wurden verschiedene Rührer (vgl. Abbildung 7) zum Vermengen der CNT in der Schmelze erprobt. Der Rührer soll eine geeignete Scherung der Schmelze erzeugen, um die Vermischung der Komponenten zu realisieren und zusätzlich die Agglomerate der zugeführten CNT aufbrechen.

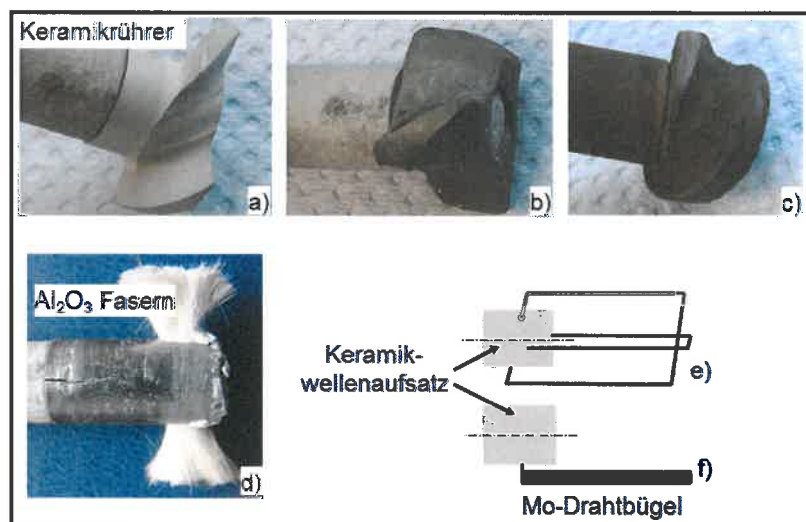


Abbildung 7: Einige ausgewählte verwendete Rührervariationen

Die ersten Experimente werden mit einem Rührer mit klassischen Schaufeln durchgeführt (Abbildung 7 a-c). Dabei werden drei verschiedene Anstellungen

der Schaufeln getestet. Diese Rührer bestehen aus ZrO-verstärktem Bornitrid, welches die Schmelze schlecht benetzt. Die Anstellungen der Schaufeln beeinflussen die Strömung in der Schmelze. Diese Rührerformen erfassen die Randbereiche des Tiegels jedoch nicht, was dazu führt, dass sich die CNTs in diesen Bereichen sammeln und so dem Prozess größtenteils verloren gehen. Die verbesserte Rührerkonfiguration wird in Abbildung 7(d) gezeigt. Hierbei wurden die Schaufeln durch Keramikfasern ersetzt. Diese flexiblen Faserbüschel erfassen den kompletten Tiegelbereich. Mit dieser Rührmethode können sich die CNTs nicht mehr in den Randbereichen ablagern. Leider sind die Keramikfasern sehr kurzlebig, sie brechen schnell ab und verlieren ihre Effektivität.

Die eingesetzten Rührer waren gegenüber der eingesetzten Schmelzmenge vergleichsweise sehr massiv. Um einen Kühleffekt auf die Schmelze durch den Rührer zu minimieren, wurden weitere Rührervarianten entwickelt, bei denen die Welle nur bis zur Schmelzbadoberseite reicht (Abbildung 7 e und f)), die eigentliche Rührfunktion übernahmen 0,5 mm dünne mit Bornitrid beschichtete Molybdändrähte, welche in verschiedenen Arten gebogen und angeordnet waren, um eine gute Verteilung der Verstärkungskomponenten zu erreichen. Die Drähte wurden lose an den Keramikaufsatz gehängt, damit sie durch die Fliehkräfte bei der Rotation nach außen gedrückt werden konnten, so dass sich auch hier keine Tubes am Rand ablagern konnten. Hier war jedoch darauf zu achten, dass die Verweilzeit der Drähte in der Schmelze kurz gestaltet wurde, damit keinem Anlösen des Molybdäns durch die Schmelze erfolgen konnte. Das Problem der Benetzbarkeit ließ sich jedoch allein über die Variation der Rührertypen nicht lösen.

Bei einer Reihe von Versuchen wurden verschiedene Zugabemöglichkeiten der CNT in den Prozess untersucht, um die Verteilung, die zugegebene Menge sowie das Verhalten der Schmelze (Viskosität) zu beeinflussen. In der Ausgangskonfiguration war eine direkte Zugabe der CNTs über ein Röhrchen vorgesehen, welches kurz über dem Rührer endet. Aus Platzgründen können auf diesem Weg jedoch nur geringfügige Mengen an CNT pro Zeiteinheit der Schmelze zugegeben werden. Um die Menge an CNTs zu erhöhen, wurden daher die in Abbildung 8 dargestellten Varianten getestet.

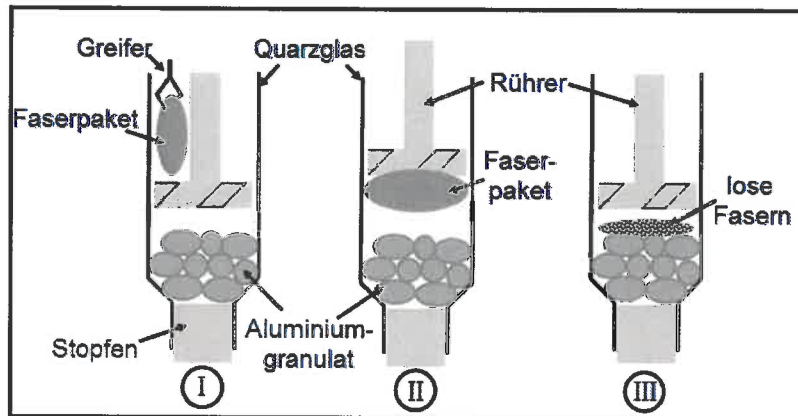


Abbildung 8: Variation der Partikelzuführung

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass sich die CNTs gegenüber Kurzfasern schwieriger ver- und zerteilen lassen. Wichtig für ein erfolgreiches Verrühren der CNT sind neben den Variationen der Rührerformen, der richtigen Rührerbewegung (Drehzahl, Hubbewegung) und der Zugabemöglichkeiten auch Maßnahmen zur Beeinflussung der Benetzung über eine Zugabe von benetzungsfördernden Legierungszusätzen. Diese verschiedenen Zugabemöglichkeiten sowie deren Vor- und Nachteile werden im Folgenden näher erläutert.

Bei der ersten Variante (I) wurde eine definierte Menge an CNT lose mit Aluminiumfolie umwickelt und bei rotierendem Rührer mit Hilfe eines Greifers der Schmelze zugegeben. Der Rührer muss dabei auch die dünne Oxidschicht auf der Schmelzbadoberfläche zerreißen, welche die Schmelze abschirmt. Nachteilig bei dieser Methode erweist sich die starke Auftriebskraft des „CNT-Paketes“. Eine andere Möglichkeit der CNT-Zugabe zeigt die in Abbildung 8 dargestellte Variante II. Die CNT werden mit Hilfe einer Aluminiumfolie unter den Rührer gehängt und während des Eintauchens des Rührers mit Beginn der Rührbewegung in die Schmelze getaucht. Das hat den Vorteil, dass die CNT sofort die Schmelzbadoberseite durchstoßen und sich nach Auflösen der Al-Folie in der Schmelze befinden. Aber auch bei dieser Methode zeigte sich, dass auch sehr lockere CNT-Haufwerke schwer zu separieren sind, v.a. wenn sich gleichzeitig auch noch Sauerstoffanteile einschleusen und sich die CNT mit den sich bildenden oder vorhandenen Schlacketeilchen verbinden (Schlacketeilchen werden durch das CNT-Haufwerk eingefangen) und somit dem Prozess verloren gehen. Solche CNT-Schlacke-Gemische wurden häufig nach dem Versuchen am Tiegelboden gefunden. Auch eine Vordeponierung loser CNT auf und zwischen dem Al-Granulat (vergleiche Variante III Abbildung 8) brachte keine signifikante Änderung bei der CNT-Dispergierung. Durch die gleichzeitige Erwärmung der CNT während dem Aufheizen des Schmelzgutes sollte dabei das Benetzungsverhalten gefördert werden.

Neben der Erkundung der technologischen Möglichkeiten für die CNT-Dispergierung wurden auch mit dieser Anlagenkonfiguration begonnen, legierungstechnisch auf das Benetzungs- und Lösungsvermögen Einfluss zu nehmen und die Prototyp-Legierungen zu entwickeln. Dabei wurden folgende Elemente zur Legierungsbildung verwendet:

- Si und Mg zur Herabsetzung der Schmelztemperatur und Verbesserung der Gießbarkeit
- Ti, Fe, Ni, und Mo zur Verbesserung der Benetzbarkeit
- C zur Sättigung der Löslichkeit

Während das Gießverhalten erwartungsgemäß sehr gut beeinflusst werden konnte, ließen sich kaum Hinweise auf eine Beeinflussung der Benetzbarkeit durch die oben genannten Legierungselemente finden. Die Vermutung lag nahe, dass nach wie vor das Vorhandensein von Oxidschichten die Versuchsergebnisse bestimmten.

Der Nachweis, dass CNTs in der Metallmatrix verteilt wurden, ist prinzipiell durch ihre nanoskaligen Dimensionen erschwert. Aus diesem Grund wurden aus den Gussstäben Zugproben gefertigt, die dann im Zugversuch zerstört wurden. Anhand des Vergleiches von ermittelten Eigenschaften und den Beobachtungen der Bruchfläche hinsichtlich herausstehender Nanotubes mittels REM sollten Rückschlüsse auf den erreichten Effekt geschlossen werden. Auf den Bruchflächen lässt sich nicht nur der Verbleib der CNT nachweisen, sondern auch Rückschlüsse eines Einflusses auf die umliegende Matrix, auf das Erstarrungsverhalten sowie die Dispergierfähigkeit ziehen. Weiterhin wurden ebenfalls mittels REM-Untersuchungen der Tiegelrückstände Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der Schmelze mit den CNTs gezogen.

Für die Bestimmung der Materialeigenschaften werden Zugversuche durchgeführt.

II.1.1.1.3 Versuchsergebnisse

In Abbildung 9 sind Beispiele für die mit der Apparatur hergestellten Gussstäbe gezeigt, aus denen anschließend die entsprechenden Zugproben gefertigt werden konnten.



Abbildung 9: Mit der Versuchsanordnung hergestellte Gussstäbe

Einige Beispiele für den Nachweis einer erfolgten (zumindest teilweisen) Verteilung von CNT Agglomeraten sind in Abbildung 10 bis Abbildung 12 aufgezeigt

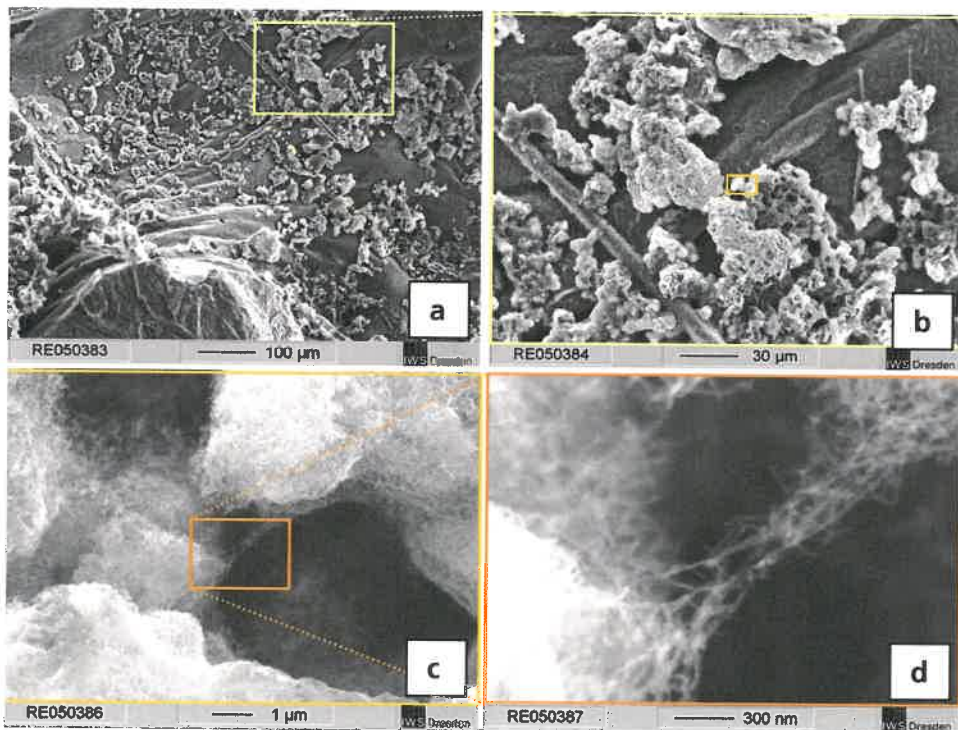


Abbildung 10: REM Aufnahme der Bruchfläche einer AlSi5-Probeg mit MWCNT Agglomeraten

Die AlSi5- Probe, deren Bruchfläche in Abbildung 10 gezeigt wird, ist bei den Zugversuchen wegen eines Lunkers, gefüllt mit MWCNTs, schon bei geringer Last gebrochen. Selbst mit bloßem Auge kann das Agglomerat wahrgenommen werden. Für die Untersuchungen sollten speziell die Randbereiche der CNT

Anhäufung betrachtet werden, um Reaktionen mit der Matrix zu lokalisieren. Die Abbildung 10 b –d zeigen den Bereich der beschriebenen Stelle in verschiedenen Vergrößerungen. Die farbigen Quadrate zeigen jeweils die vergrößerte Stelle. In den beiden unteren Bildern wird deutlich, dass ein CNT -Teppich die Matrix bedeckt, die CNTs werden von der Schmelze nicht benetzt. Auf den Bruchflächen können keine vereinzelt CNTs gefunden werden. Dies zeigt deutlich, dass die Rührbewegung die Agglomerate nicht aufbrechen konnte. CNT-Agglomerate fördern eine Lunkerbildung und mindern damit die Festigkeit. Tabelle 2 zeigt die mittels EDX-Analyse ermittelte Zusammensetzung des Randbereichs der untersuchten Stelle, wobei der C-Gehalt über diese Methode nicht gemessen werden kann. Diese Werte bestätigen die Anwesenheit von Al_2O_3 in Nachbarschaft mit einer höheren Si-Konzentration. Das Aluminiumoxid stellt eine Barriere zwischen der CNT und der Matrix dar.

Tabelle 2: Quantitative EDX Analyse, Zusammensetzung der AlSi5 Probe am Randbereich des CNT Agglomerates

Element	At. %	Gew. %
O	41	29,3
Al	40	47,2
Si	19	23,5

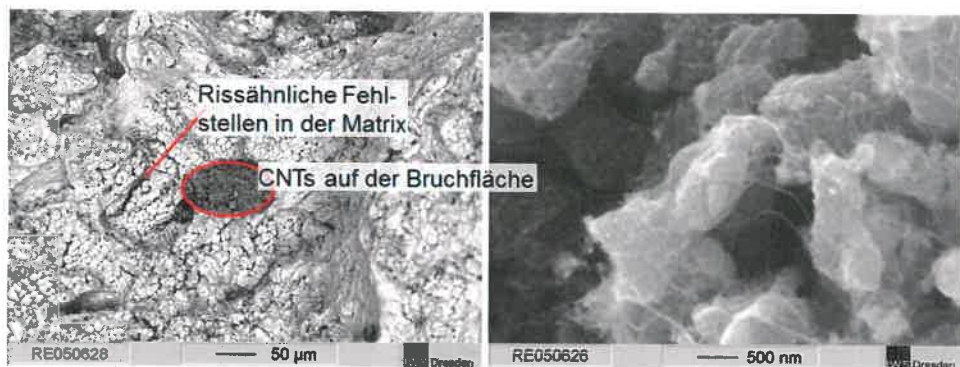


Abbildung 11: REM Aufnahme der Bruchfläche einer $\text{AlTi}_2\text{Mg}_{0,5}$ mit MWCNTs

Die unbehandelte Bruchfläche einer mit Ti legierten $\text{AlTi}_2\text{Mg}_{0,5}$ - Probe mit MWCNTs zeigt im REM ebenfalls auffällige Stellen, an denen CNT Agglomerate zu finden sind, wie Abbildung 11 zeigt. Die im rechten Teilbild wiedergegebene Vergrößerung dieses Bereiches lässt deutlich ein Gemisch aus CNT und Schlacke erkennen. Die Betrachtung der gesamten Bruchfläche lässt darauf schließen, dass CNTs nur gemeinsam mit Oxidpartikeln gefunden werden, an welchen sie sich offenbar bevorzugt anlagern. Weiterhin zeigen sich in der Mitte der Probe keine Verformungen, was wiederum auf eine fehlende Anbindung durch die Agglomerate, hindeutet. Die Kontur des Abgusses dieser Probe deutete auf ein schlechteres Gießverhalten hin. Eine Erhöhung der Viskosität ist durch eine Veränderung der Phasenzusammensetzung zu erklären. Sowohl Ti-

tan als auch Kohlenstoff erhöhen im gelösten Zustand die Liquidustemperatur der Al- Matrix.

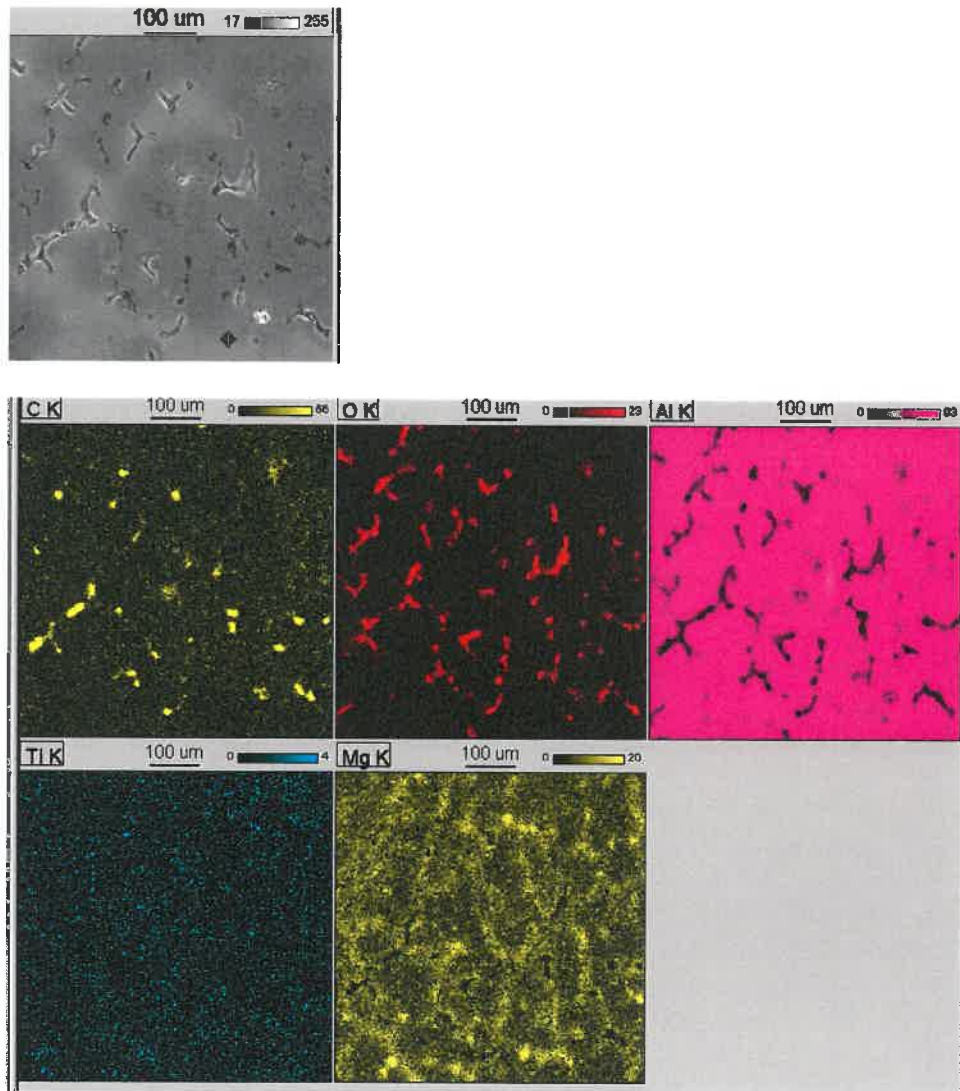


Abbildung 12: EDX Mapping Aufnahme der Bruchfläche einer AlTi₂Mg_{0,5} mit MWCNTs

In Abbildung 12 ist ein an einem Querschliff der AlTi₂Mg_{0,5}- Probe gemachtes EDX- Mapping wiedergegeben. Die darüber sichtbargemachte Verteilung der wichtigsten Legierungselemente lässt sehr gut erkennen, dass das Ti sehr fein verteilt über dem Probenquerschnitt vorliegt, während sich Kohlenstoff und Sauerstoff in den interzellularen Bereichen gesammelt haben. Die Interzellularen Bereiche sind immer die zuletzt erstarrenden Gefügebestandteile. Durch Entmischungsreaktionen sind sie höher legiert und reichern sich gleichzeitig auch mit Fremdphasen an. Sie sind in den Mapping-Aufnahmen durch den

deutlich geringeren Al-Gehalt gut erkennbar. Die gleichmäßige Verteilung des Ti-Gehaltes lässt zumindest darauf schließen, dass es zu keiner Bildung primär ausgeschiedener Ti-Karbide gekommen ist. Gleichzeitig muss festgehalten werden, dass sowohl die C-Phase (evtl. CNT) als auch die Oxidphasen in dem untersuchten Probenbereich unmittelbar vor der Erstarrung relativ gleichmäßig in der Schmelze dispergiert waren und offensichtlich schon in Agglomeraten vorlagen.

Für genauere Hinweise einer Wirkung der CNT auf die Matrixwerkstoffe wurden, wie bereits erwähnt, aus den Gussstäben jeder untersuchten Werkstoffvariante Zugproben in angepasster Größe gefertigt (siehe Abbildung 13:). Die über die Zugversuche ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven der CNT-haltigen Al-Gussproben mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Metallmatrix (Al, AlSi5, AlTi1) im Vergleich mit den Verläufen der Gussproben aus den reinen Ausgangslegierungen sind in Abbildung 14 bis Abbildung 16 dargestellt. Während die erreichten Festigkeitswerte der Matrixlegierungen aus reinem Al unabhängig vom CNT-Anteil alle das gleiche Niveau erreichten, zeigten die Proben der Matrixlegierungen AlSi5 und AlTi1 einen stärkeren Einfluss von Gefügefehlern (unabhängig von der Probenzusammensetzung) und den erwähnten CNT/Oxid-Clustern. Je höher die Matrixfestigkeit, umso größer wirkt sich der Einfluss der Gefügefehler aus. Positive Effekte durch die CNT-Zugabe sind nicht zu beobachten.

Die gleichen Versuche wurden parallel mit CNT-verstärkten reinem Ni und mit den Ni-Legierungen NiCu33, NiCu33C1, NiC1 bzw. NiC2 durchgeführt [36]. Zu Vergleichszwecken erfolgten auch Versuche mit Kohlekurzfasern und z.T. auch mit Graphit. Die NiCu33-Legierung wurde wegen ihres herabgesetzten Schmelzbereiches als Alternative zum reinen Ni eingesetzt, während die Variationen mit C die Löslichkeit der Matrix herabsetzen bzw. sogar sättigen sollten. Ni bildet zwar im stabilen Phasenbereich keine Karbide, ist aber sehr gut in der Lage, C in der Schmelze zu lösen, kann bei der Erstarrung bis 0,6 % C im Mischkristall lösen und bildet bei 1,8 %C (1455 °C) ein Eutektikum.

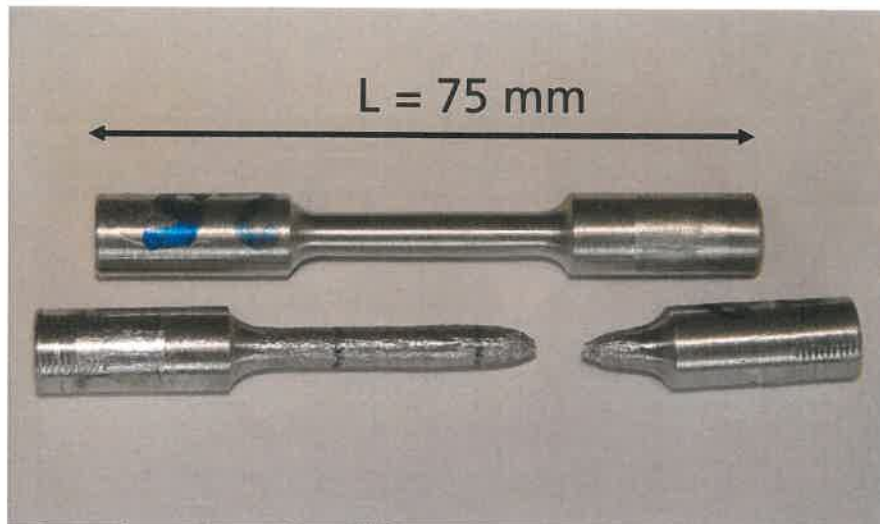


Abbildung 13: Aus den Gussstäben hergestellte Zugproben

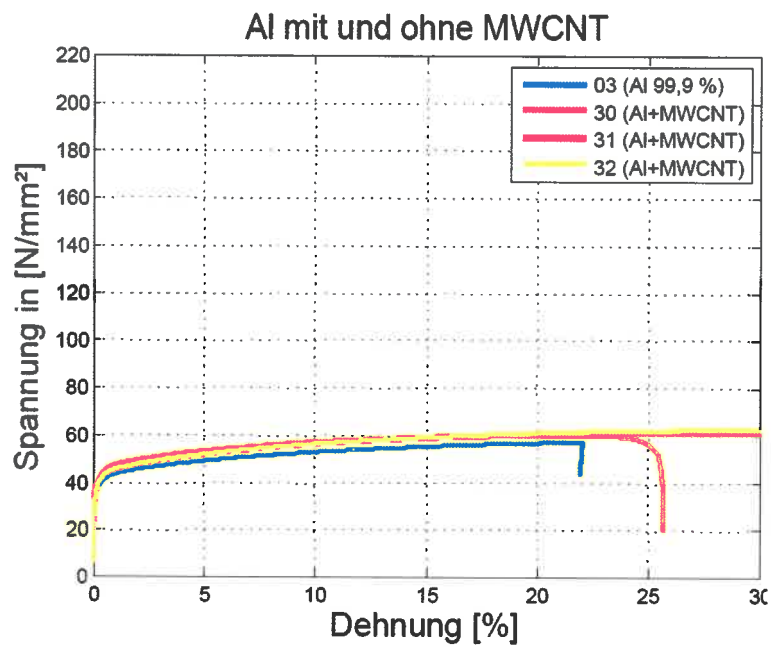


Abbildung 14: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Gussproben aus reinem Aluminium mit und ohne CNT-Anteil

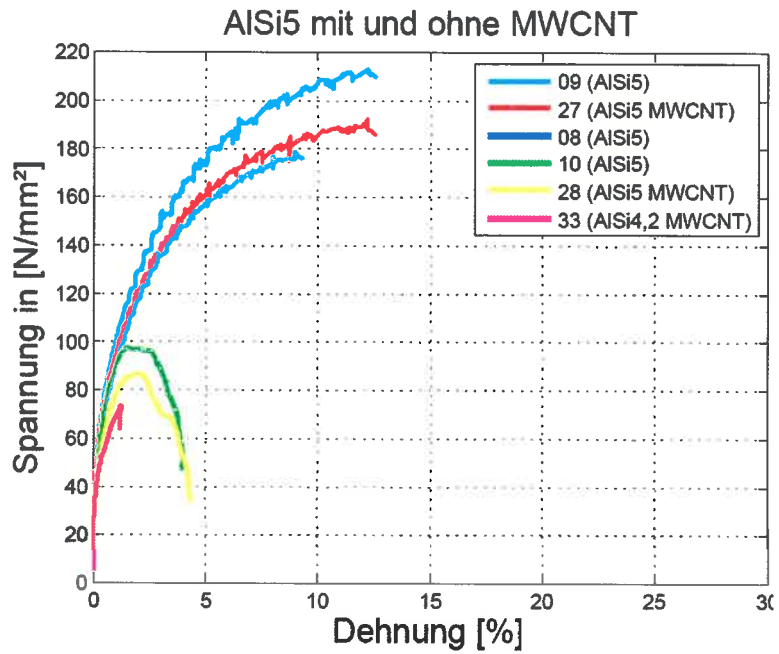


Abbildung 15: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Gussproben aus AlSi5 mit und ohne CNT-Anteil

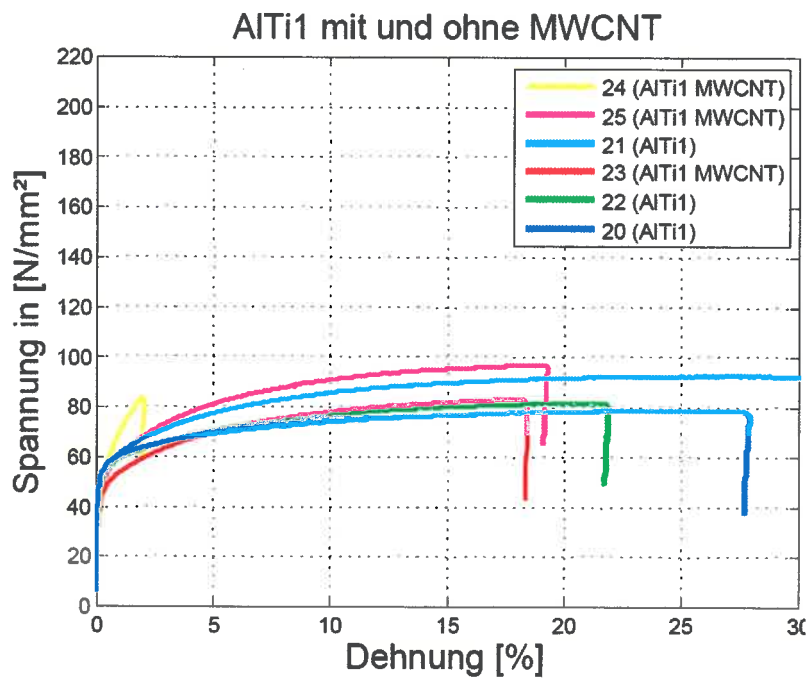


Abbildung 16: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Gussproben aus AlTi1 mit und ohne CNT-Anteil

Oberhalb des Eutektikums steigt die Liquidustemperatur stark an. Genaue Daten hinsichtlich Löslichkeiten und Lage der Liquidus-, und Solidustemperaturen sowie zum Eutektikum liegen für das ternäre System Ni-Cu-C nicht vor. Es könnte spekuliert werden, dass durch den Cu-Anteil und die niedrigere Schmelztemperatur die Löslichkeit der Schmelze gegenüber C verzögert werden könnte, während sich die metastabilen Löslichkeitsgrenzen wegen der schlechteren Diffusionsbedingungen in Richtung höherer Löslichkeiten verschieben könnten. Cu wurde als Legierungselement gewählt, da es keine separaten Phasen mit Ni bildet (demzufolge auch keine Karbide), jedoch die Schmelztemperatur herab setzt und insgesamt die Gießbarkeit verbessert. Des Weiteren war vorgesehen, sowohl mit Ni als auch mit der NiCu-Legierung Versuche mit feiner unteretzten C-Gehalten zu testen.

Zunächst wurde das Verhalten von reinem Nickel gegenüber den verschiedenen Kohlenstoff-Modifikationen untersucht, um zu überprüfen, ob es überhaupt möglich ist, mit dem reinen Metall zu arbeiten. Sowohl das Graphit, die Kurzfasern als auch die CNT wurden sofort von der Schmelze aus reinem Ni aufgenommen. Dabei zeigte sich auch eine starke Benetzung der verschiedenen C-Formen durch die Nickelschmelze. Nach dem Prozess waren keine Reste der Kohlenstoffverbindungen im Reaktionsraum zu beobachten. Die Nutzung von C-Dispersoiden sind in der reinen Ni-Matrix nicht möglich. Aus diesem Grund wurde versucht, die Ni-Schmelze durch Zulegieren von C (0,5 % bis 1,8 %) die Löslichkeit für den Moment der Zugabe der Fasern bzw. CNT zu sättigen.

Bei C-Gehalten von 0,55 % gehen sowohl Fasern als auch CNT in die Schmelze über. Bei Gehalten von 0,74 und 1,6 % C lösten sich die C-Kurzfasern ebenfalls in der Schmelze auf, während es immer schwieriger wurde, die CNT während dem Rühren in der Schmelze zu halten. Sie setzten sich z.T. auf der Schmelze ab, bildeten immer größere Agglomerate und mussten immer wieder durch erneutes Eintauchen des Rührers in die Schmelze gedrückt werden. Unterbrechungen des Rührvorganges führten zum sofortigen Auftauchen der CNT. Die CNT konnten längere Zeit mit der Schmelze in Kontakt gebracht werden, ohne dass es zu deren Auflösung kam. Das deutet auf eine schlechtere Benetzbarkeit hin, die sich im Zuge des erhöhten C-Gehaltes im Nickel einstellte.

Parallel zur obigen Probenreihe wurden Versuche mit der NiCu-Legierung durchgeführt. Der Cu-Anteil lag bei allen Probenvarianten im Bereich von 30-35 % und der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,5-1,6 %. Jede dieser Proben zeigte gegenüber den Fasern und den CNT das gleiche Verhalten. Ein vollständiges Lösen der C-Komponenten trat nicht auf. Die C-Faser wie auch die CNT ließen sich nur schwer durch die Schmelze benetzen und haben sich überwiegend oberhalb dieser abgesetzt. Ähnlich wie bei den Ni-C-Verbindungen konnten die Fasern bzw. CNT mit Hilfe des Rührers immer wieder in die Schmelze getaucht werden, schwammen dann aber wieder nach oben auf. Trotzdem waren nach einer kurzen Rührzeit und dem anschließenden Abgießen weniger C-Kurzfasern

wie auch CNT im Tiegel verblieben. Das könnte bedeuten, dass ein bestimmter Anteil der Partikel in der Schmelze dispergiert wurde oder in Lösung gegangen war. Wie schon in der Versuchsdurchführung beschrieben, wurden unbeschichtete MWCNT vom IFW und IWS- SWCNT für diese Versuche genutzt. Dabei zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten beim Einrühren der CNT in die Schmelze. So war festzustellen, dass die Viskosität des flüssigen Metalls beim Dispergieren der SWCNT (IWS) anstieg. Eine mögliche Erklärung könnte in der größeren Stabilität dieser qualitativ hochwertigen CNT zu finden sein. Da diese Nanoröhren sehr defektarm und ungereinigt an ihren Enden fast alle verschlossen sind, lassen sie sich vielleicht schwerer in Schmelzen lösen als MWCNT (weniger Angriffspunkte). Werden die SWCNT gut in der Schmelze verteilt, so entsteht eine Suspension, welche eine höhere Viskosität in Bezug auf ihren flüssigen Ausgangszustand besitzt. Das zeigte sich auch beim Abgießen. Während bei gleich Gießtemperatur und Zugabemenge die Proben mit den MWCNT problemlos in die Kokille gegossen werden konnten, entstanden bei den Proben mit den SWCNT sehr unsaubere Gussstäbe, welche aus mehreren Teilen bestanden. Erst mit erhöhtem Auspressdruck war es möglich, homogene Gussstäbe abzugießen. Generell ließen sich aber beide CNT-Varianten schwerer in die NiCuC-Schmelze einbringen. Ebenso blieben Reste der Nanoröhren, dessen genauer Anteil aufgrund kleinster Verunreinigungen nicht genau bestimmt werden konnte, nach dem Prozess im Reaktionsraum zurück. Schätzungen haben dabei einen Anteil von 25% an übrig gebliebenen CNT ergeben. Ähnlich wie bei den Ni-C Proben ist dies dennoch ein positives Zeichen, dass zumindest der größte Teil der zugegebenen Partikel in diesem Stoffsystem verblieben ist. Bei allen Legierungen, in denen sich die CNT nicht sofort auflösten, war ein starker Auftrieb der Nanoröhren aus der Schmelze zu beobachten.

Eine Betrachtung der metallographischen Befunde sollte bei diesem Legierungssystem Hinweise auf den gelösten Anteil an MWCNT erbringen. In Abbildung 17: ist die Gefügeausbildung der Legierung NiCu33C1 wiedergegeben. Man erkennt ein Gefüge mit größeren Sekundärkörnern, in denen das dendritische Primärgefüge nur andeutungsweise zu erkennen ist. Es zeigt vergleichsweise wenig ausgeschiedenen Kohlenstoff. Das Gefüge der gleichen Legierung bildet bei Zugabe von ca. 0,5 % MWCNT (Abbildung 18) schon eine deutlich gerichtete Dendritenstruktur mit einem gut erkennbaren ausgeschiedenen Anteil an C bzw. C-reicher Phase in den interdendritischen Bereichen. Sekundärkörner sind nicht mehr zu beobachten. Der Vergleich beider Gefüge belegt eine deutliche Zunahme des C-Gehaltes und dass die zugegebenen MWCNT zumindest teilweise in Lösung gegangen sind. Dagegen lässt der metallographische Vergleich der Gefüge der Legierung NiCu33C1,8 (Abbildung 19 und Abbildung 20) mit und ohne MWCNT keine Unterschiede hinsichtlich dem ausgeschiedenen C-Anteil erkennen. Ein zunehmender C-Gehalt müsste sich in weniger ausgeschiedenen Mischkristalldendriten und demzufolge mehr interdendritischem Phasenanteil widerspiegeln. In der qualitativen Bewertung korreliert dieser Be-

fund mit der allgemeinen Beobachtung, dass mit zunehmenden C-Gehalt der Basislegierung das Einbringen der CNT schwieriger wird.

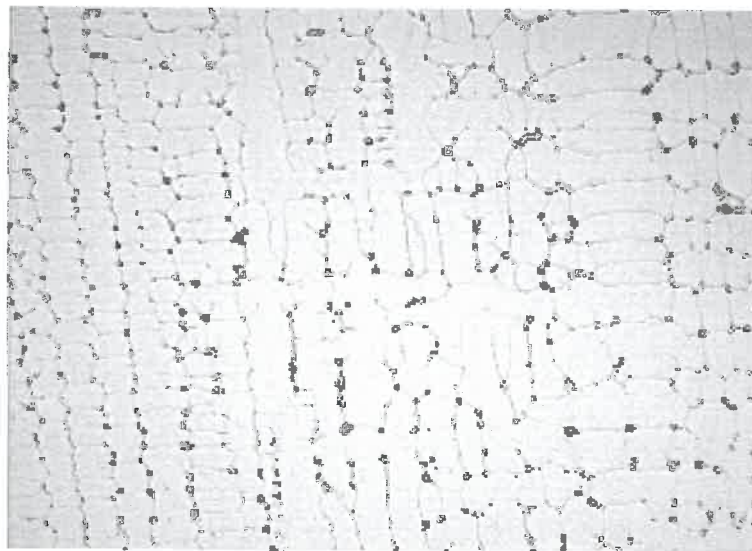


FotoNr: 0903A01418

50 μm

Abbildung 17:

Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1, Gefügeausbildung mit Sekundärkorngrenzen



FotoNr: 0903A01472

50 μm

Abbildung 18:

Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1 + MWCNT (0,5 %), dendritische Gefügeausbildung (gerichtet) ohne Sekundärkorngrenzen



FotoNr: 0903A00091

200 µm

Abbildung 19:

Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1,8, dendritische untereutektische Gefügeausbildung



FotoNr: 0903A00153

200 µm

Abbildung 20:

Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1,8 + MWCNT (0,5%), dendritische untereutektische Gefügeausbildung

Die Auswertung der Zugversuche der aus diesen Legierungen hergestellten Proben erbrachte keine Hinweise auf die Wirkung von CNT auf die Eigenschaften der Ni-Basiswerkstoffe. Da auf den Bruchflächen der untersuchten Proben weder MWCNT noch SWCNT gefunden wurden, bestätigte sich die Vermu-

tung, dass es entweder zu einem Auflösen der CNT in den Nickellegierungen gekommen war oder bei höheren C-Gehalten der Matrixlegierungen die CNT nicht mit in das Gefüge integriert werden konnten (durch Verschlechterung der Benetzbarkeit). Das bezieht sich zumindest auf die Nutzung der vorliegenden Laboranlage. Inwieweit mittels Schnellabkühlungsprozessen sich derartige Dispergierungen (CNT –Zugabe in C-reiche Nickelbasisschmelzen) besser einfrieren lassen, bleibt weiterführenden alternativen Untersuchungen vorbehalten. Unabhängig davon müssen die CNT, die in Ni-Legierungen eingebracht werden sollen, mit geeigneten Funktionalisierungen versehen werden, damit ein Auflösen unterbunden bzw. zumindest stark reduziert werden kann. Hier sind insbesondere oxidische oder silikatische Schichtsysteme notwendig. Da derartige die CNT-umhüllende Beschichtungen bis zum Projektende nicht verfügbar waren, konzentrierten sich die weiterführenden Untersuchungen in der Vakuumanlage nur auf Al und Al-Basislegierungen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Beobachtungen aus den Versuchen zur CNT-Dispergierung in Al- und Ni-Schmelzen mittels der unter Schutzgas betriebenen Schmelz/Rühr/Kokillengussanlage ableiten:

- Eine Veränderung der Materialkennwerte durch Zugabe der CNT konnte bei keinem Legierungssystem beobachtet werden
- Auf den Bruchflächen der Al-Proben konnten CNT Agglomerate nachgewiesen werden, eine Dispergierung in einzelne CNTs konnte nicht erreicht werden
- CNTs werden bei Al-Legierungen immer im Zusammenhang mit Al_2O_3 beobachtet
- SWCNTs verhalten sich in der Benetzung augenscheinlich eher schlechter wie MWCNTs
- Durch Zugabe der CNTs wird die Viskosität der Schmelze verschlechtert, was auf ein teilweises Auflösen hindeutet
- Es können insgesamt nur geringe Mengen an Verstärkungsphase unter die Schmelze gemischt werden
- Es ist eine Korrelation der Benetzung und des Auflösungsverhaltens von CNT in Ni-Legierungen mit der C-Sättigung der Matrixlegierung feststellbar, zunehmender C-Gehalt bedeutet Abnahme von Benetzung und Auflösung

II.1.1.2 Schmelzen/Rühren/Abgießen im Vakuum

Aufgrund der gesammelten Erfahrungen soll im weiteren Projektverlauf eine neue Vakuumanlage konzipiert werden, um den Einfluss des Sauerstoffs auf

den Prozess zu minimieren. Durch das Ausschließen von Sauerstoff sollte auch eine bessere Bewertung der Unterschiede im Benetzungs- und Lösungsverhalten zwischen unbehandelten und funktionalisierten CNT möglich werden.

II.1.1.2.1 Anlagentechnik

Eine erste Ausbaustufe für Testversuche ist in Abbildung 21 dargestellt, welche auf der Basis von im IWS vorhandenen Komponenten (Vakuumpumpe, Kreuz incl. Flansche, Drucksensor) aufgebaut wurde. Mit dieser Anlage konnten erste eigene Erfahrungen mit Schmelzen im Vakuum gesammelt werden

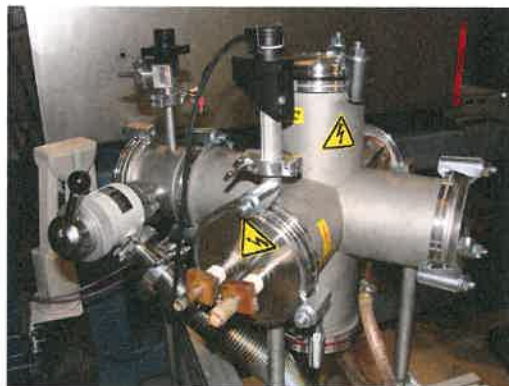


Abbildung 21: Erste Ausbaustufe Vakuumschmelzanlage

Das Prinzip ist angelehnt an den bisherigen Versuchsaufbau, indem das Metall induktiv erwärmt und aufgeschmolzen wird. Für die Verteilung der CNTs dienen weiterhin verschiedene Keramikrührer. Abbildung 21 zeigt ein Foto sowie das CAD Modell der entstandenen Versuchsanlage. Der Tiegel hat einen Innendurchmesser von 18 mm, wodurch es möglich ist, geringe Mengen an Material mit den verfügbaren 3 kW an Induktionsleistung aufzuschmelzen. Der Tiegel besteht vollständig aus Bornitrid, das normalerweise keine Reaktion gegenüber der Al-Schmelze zeigt.

Durch ein seitliches Sichtfenster ist eine Beobachtung des Prozesses möglich. Die Temperatur wird über ein Pyrometer, welches durch ein Quarzglasfenster direkt von oben in den Tiegel gerichtet ist, überwacht. Das Vakuum wird mittels einer zweistufigen Drehschieberpumpe innerhalb von einigen Minuten erzeugt. Diese ist geeignet für die Erzeugung von Fein- und Hochvakuum. Die abgesaugte Luft wird mit einem Ölfiltersystem gereinigt, dadurch kann sichergestellt werden, dass keine CNTs ungehindert austreten. Der Druck wird mit einem Vakuum-

messgerät (Combivac CM31) gemessen. Die Ansteuerung der Motoren zum Heben und Senken des Tiegels sowie des Rührers erfolgt über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Firma Siemens. Weiterhin kann die Temperatur über eine integrierte Regelung des Generators konstant gehalten werden. Mit dieser Anlage wurden sowohl Schmelz- und Rührversuche unter reinem Vakuum als auch Schutzgasatmosphäre durchgeführt (die evakuierte Kammer wurde dabei mit Schutzgas befüllt).

Nachteilig wirkt sich bei der genutzten Vakuumschmelzanlage das wegen der engen Platzverhältnisse nicht mögliche Abgießen der Schmelze aus. Dadurch erstarrte die Schmelze mit den eingebrachten Dispersoiden relativ langsam im Tiegel. Dazu kam, dass der Rührer vor der Erstarrung herausgezogen werden musste, so dass hier wiederum die Möglichkeit einer Entmischung gegeben war. Gleichzeitig fördert eine langsame Erstarrung, in Abhängigkeit der jeweiligen chemischen Zusammensetzung der Schmelzen, auch ein fortschreitendes Auflösen bzw. Umwandeln der CNT.

Parallel zu diesen Versuchen wurde eine neue, größere Vakuumanlage konzipiert, konstruiert und gefertigt. Um eine schnelle Erstarrung zu gewährleisten, wurde diese so ausgebaut, dass die Schmelze mit den enthaltenden Dispersoiden besser eingefroren werden kann. In Abbildung 22 Prinzipdarstellung der neuer Vakuum-Schmelz-/Rührereinheit mit Induktor (1), Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5) ist das realisierte Prinzip der größeren Anlage dargestellt. Durch Verwendung eines größeren Gehäuses ergaben sich bessere Platzverhältnisse, so dass mit den neu konzipierten Schmelztiegeln (2), welche eine schlitzförmige Öffnung am Tiegelboden aufwiesen, ein Abgießen der Schmelze in eine sich unterhalb des Tiegels bewegend, flache Kupferkokille (3) möglich wurde, ohne dabei den Rührprozess unterbrechen zu müssen. Um eine ausreichende Dichtheit der Anlage zu gewährleisten, musste für den Induktor (1) der üblicherweise an einem Koaxialtrafo befestigt wird, ein geeigneter, in die Anlage reichender Adapter konzipiert werden.

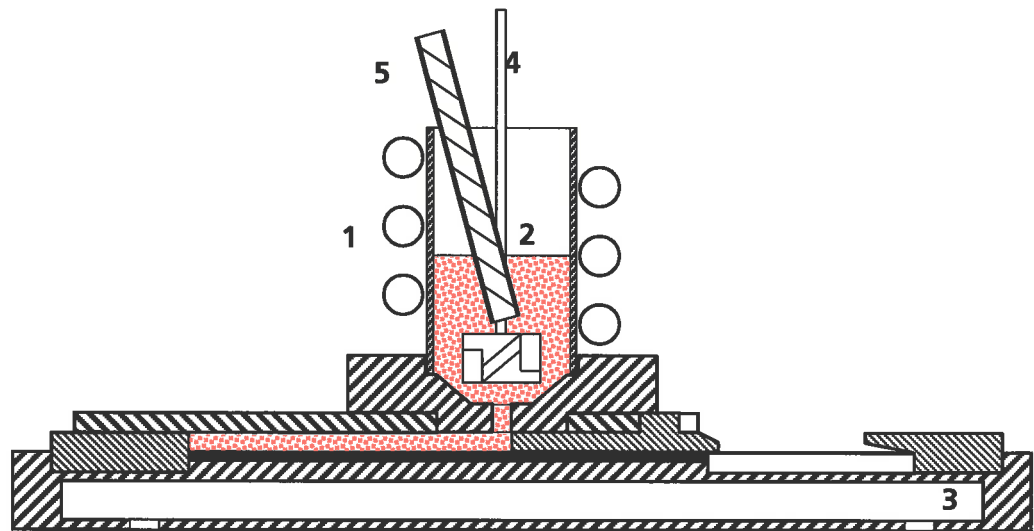


Abbildung 22

Prinzipdarstellung der neuer Vakuum-Schmelz-/Rührereinheit mit Induktor (1), Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5)

Die Zugabe der CNT erfolgt über ein Keramikröhrchen (5) mit integrierter Förderschnecke, das mit dem Rührsystem verbunden ist und so erst nach Eintauchen des Rührers (4) die Zugabe der Partikel unter die Oberfläche des Schmelzbades möglich wird. Unmittelbar davor wird die verbliebene Restschlacke auf dem Schmelzbad durch die Rührbewegung verdrängt.

Abbildung 23 zeigt schematisch die Anordnung der einzelnen Anlagenkomponenten. In Abbildung 24: ist die entstandene Gesamtapparatur wiedergegeben. In Abbildung 25: Vakuummelzanlage Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5) ist das CAD-Modell wiedergegeben. Die Kupferkokille befindet sich auf einen Schlitten, durch welchen die Abzugsbewegung ausgeführt wird.

Die Umrandung in Abbildung 23 symbolisiert die Vakuumkammer, die durch eine Drehschieberpumpe evakuiert wird. Der Schutzgasanschluss ist zum Befüllen und Belüften der Kammer mit Argon oder anderen inerten Gasen vorgesehen. Der Induktoranschluss wird für die Induktionsspule benötigt, zusätzlich ist der Induktor wassergekühlt. Zur Versorgung der elektronischen Komponenten ist ein 50-poliger Sub-D-Pin-Anschluss an der Kammer angebracht. Das Vakuummeter dient zur Kontrolle des Kammerdrucks. Das Pyrometer ist mit der Kammerelektronik und dem Induktionsgenerator verschaltet, somit ist eine Temperaturregelung des Vakuumformgusses möglich. Die wassergekühlte horizontal bewegliche Kokille (A) wird über ein Schienensystem, das an einem „Faulhaber“-SPS-Motor angeschlossen ist, in drei Positionen angesteuert. Die Lage der Kokille wird durch die Betriebszustände des Rühr-Prozesses definiert. In Position 1 ist der Kokillenschlitten vollständig zugänglich und befindet sich

auf der linken Kammerseite. Beim Einschalten des Motors fährt der Wagen aus dem Endlagenschalter in die definierte Abgussposition. Es folgt das induktive Schmelzen des Matrixmaterials im Tiegel bis die geforderte Schmelztemperatur erreicht ist. Das Pyrometer regelt die Leistung des Induktionsgenerators und hält das Schmelzbad innerhalb eines Temperaturbereichs. Die an die Rührplattform gekoppelte CNT-Injektionsvorrichtung wird beim Erreichen der festgelegten Zugabetemperatur abgesenkt und führt das Rührorgan und die CNT-Injektionsnadel in die Schmelze ein. Die Eindringtiefe wird über einen Endlagenschalter bestimmt. Sobald die Rühr-Injektions-Position angefahren ist, schalten sich Rühr- und Injektionsmotor zu. Die Anreicherung mit CNTs und die Beeinflussung der Schmelzbadbewegung durch den Rührer sollten zu einer Dispergierung der Einlagerungsphase und zum Ausfließen der Schmelze durch den Tiegelboden führen.

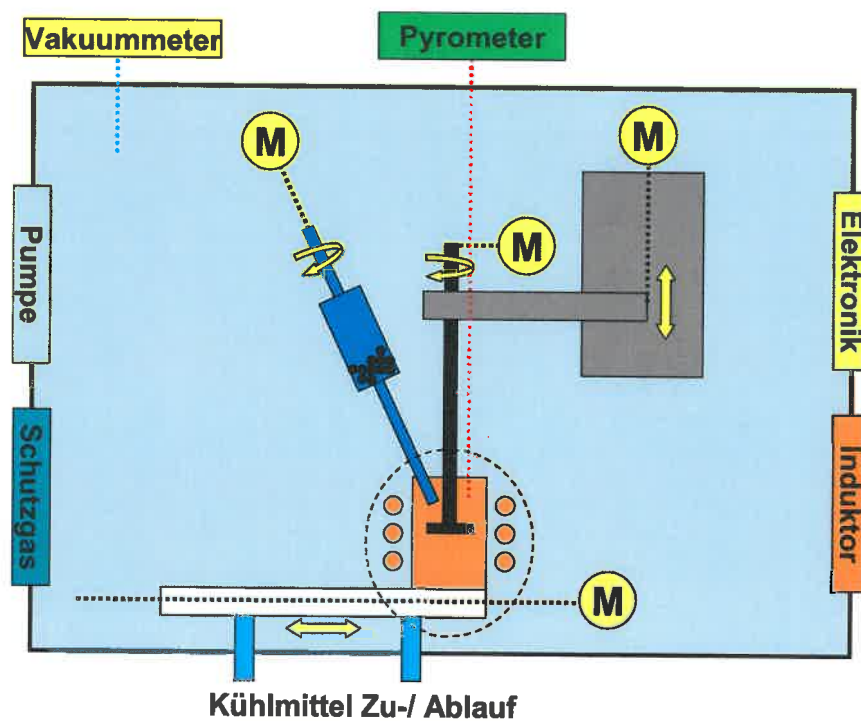


Abbildung 23: Prinzipdarstellung der Einzelkomponenten der Vakuum-Schmelz-Rühr-Vorrichtung

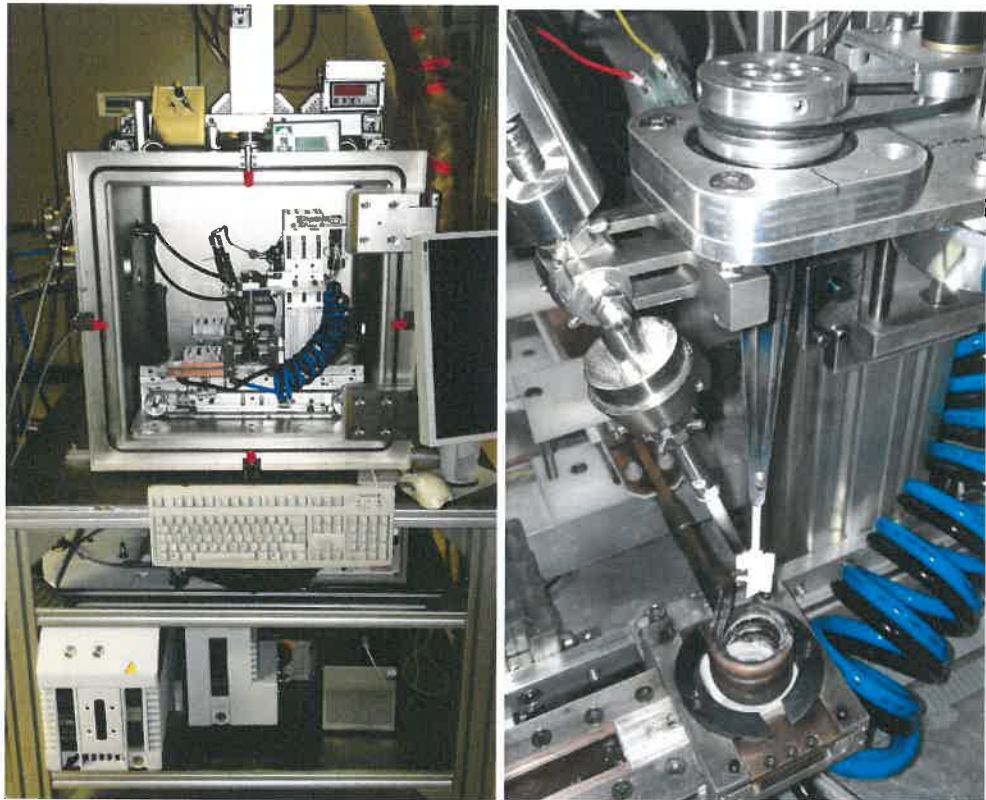


Abbildung 24:

links: Gesamtansicht, rechts: Vergrößerung Schmelztiegel mit Induktor, Rührer und Injektor

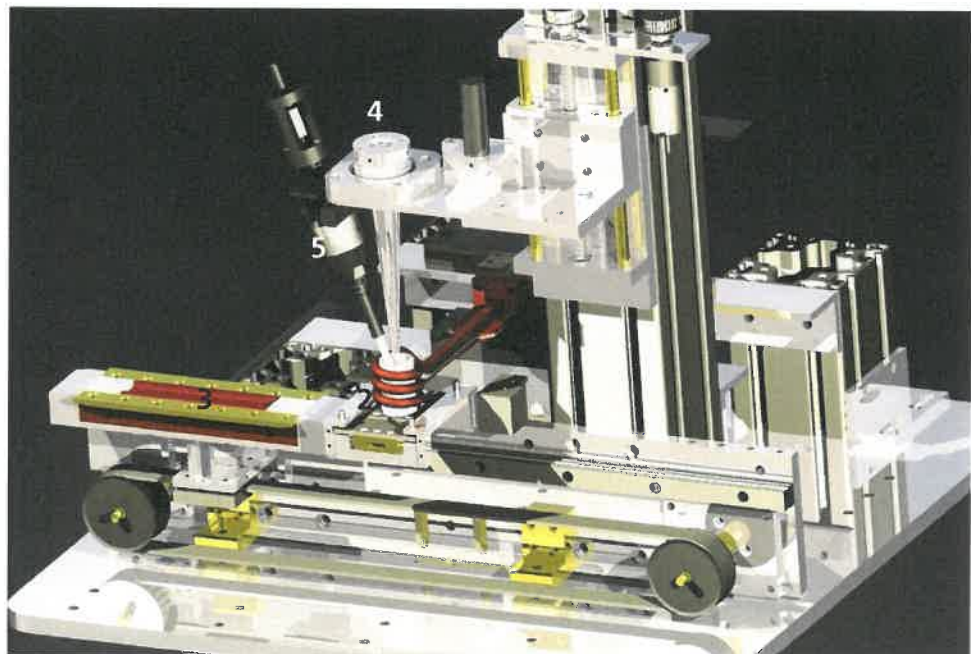


Abbildung 25:

Vakuumschmelzanlage Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5)

Mit Hilfe dieser Gießvorrichtung entstehen flache Platten, welche wiederum zu Flachzugproben weiterverarbeitet werden können. Durch die geringe Dicke der Flachproben ist in Verbindung mit der wassergekühlten Kupferkokille ein relativ schnelles Erstarren möglich.

Um den Rührprozess effektiver zu gestalten und den Rührer gleichzeitig mit für das Abgießen zu nutzen, wurden passende Rührerkonzepte ausgewählt und getestet [37]. Zur Aufspaltung der Agglomeratverbände wird Scherenergie benötigt. Diese kann zum Beispiel mittels einer starken wandläufigen Förderschnecke realisiert werden, die sowohl das Schüttgut transportieren als auch mörsern kann [38]. Die Scherung der CNT-Cluster ist zudem auch innerhalb der Schmelze notwendig, dafür existieren verschiedenste Rührorgane (siehe Abbildung 26), die je nach Umgebungsbedingungen ausgelegt werden. Der Disolver (Teilbild A)) eignet sich durch die sehr hohe radiale Strömungsbeeinflussung. Besonders gut geeignet zum Dispergieren von Stoffgemischen. Ein identisches Rührorgan ist der Balkenrührer (Teilbild B)), der weniger stark wandläufig ausgelegt werden muss. Da diese Rührorgane keine axiale Strömungsbeeinflussung bewirken, ist zudem ein Rührer notwendig, der das Schmelzgut entlang der Rührachse in Bewegung versetzt. Mögliche Rührer wären der Kreuzblatt- (Teilbild C)), der Propeller- (Teilbild D)) oder der Schrägblattrührer (Teilbild E).

Neben den vorgestellten Rührorganen existieren viele weitere Konzepte von Rührern, die im Vorfeld genauer untersucht wurden. So erfolgten Berechnungen zu verschiedenen Rührorganen, welche die Viskosität der metallischen Schmelze, die Scherung der Cluster, die Verteilung der Einlagerungsphase in der Schmelze sowie das Einbringen eines axialen Drucks auf das flüssige Metall berücksichtigen [37].

Vor allem für die Gestaltung des Rühr-Prozesses mit Abguss über dem Tiegelboden ist eine axiale Beeinflussung der Schmelze in Richtung der Ausflusssdüse notwendig, da der hydrostatische Druck des Schmelzbads kein kontinuierliches Ausfließen garantiert. Zudem bewirkt der Induktor eine Ausrichtung des flüssigen Metalls innerhalb des induktiv erzeugten Magnetfelds (Aufstellen des Schmelzbades). Um die axiale Strömungsbeeinflussung und das Einbringen von Scherenergie in die Flüssigkeit realisieren zu können, wurde ein mehrstufiges Rührkonzept entwickelt, welches modular mit den vorgestellten Rührorganen gestaltet werden kann (Vergleiche Abbildung 27).

Für die Versuche zur Rühreroptimierung wurden Al- und (testweise) Cu-beschichtete CNTs verwendet (IFW). Diese im CVD-Festbett-Verfahren hergestellten MWCNTs besitzen eine Länge von $10\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ und einen Durchmesser von 20nm .

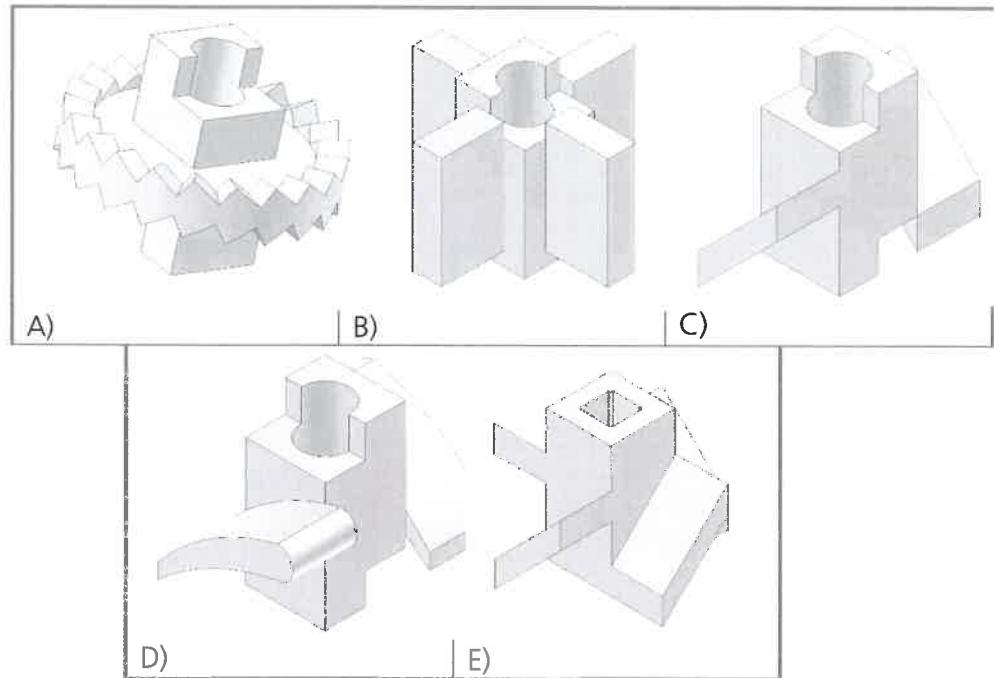


Abbildung 26: Rührerformen, A) Disolver, B) Balken-, C) Kreuzbalken-, D) Propeller-, E) Schrägblatt-Rührer [38]

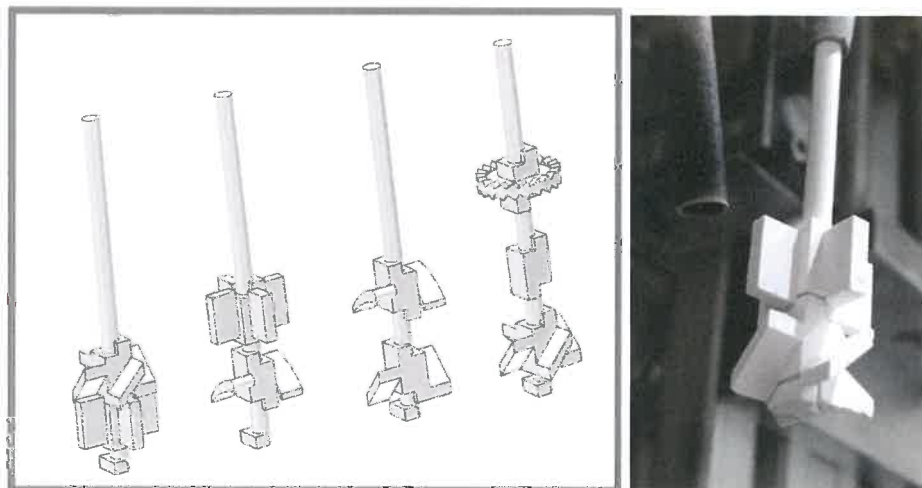


Abbildung 27: a) Anordnungsbeispiele (v.l.n.r.): Balken-Schrägblatt-, Propeller-Balken-, Kreuzbalken-Propeller-, Schrägblatt-Distanzhülsen-Disolver-Rührer, b) Beispiel einer eingesetzten Rührerkombination

Die Al-Funktionalisierungsschicht wird über Mörsern der „as grown“-CNTs mit Aluminiumnitrat und gleichzeitigem Erhitzen aufgebracht [39]. Durch die so erzeugte sehr gleichmäßige Aluminiumbeschichtung entsteht ein CNT-Schüttgut, das durch die Bildung von Agglomeraten, deren Größe zufälligerweise so ausfällt, dass die so funktionalisierten CNT ein besseres Rieselvermögen zeigen.

Weiterhin waren für die Versuche Ni-funktionalisierte CNT von Future Carbon vorgesehen. Auf Grund ihrer nur partikelförmigen Anhaftungen des Ni an den CNT und der damit verbundenen Wirkungslosigkeit wurden diese Versuche jedoch nicht weitergeführt. Auch Versuche mit SiO₂-ALD beschichteten Baytubes C150 P aus Erlangen führten zu keiner Verbesserung des Benetzungsverhaltens. Auf Grund der geringen verfügbaren Mengen wurden diese Experimente analog zu den ebenfalls nicht erfolgreichen Versuchen mit sehr kleinen Testmengen von MgO-beschichteten MWCNT (IFW) nicht fortgeführt.

II.1.1.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche mit der Vakuumanlage sollten den Sauerstoffeinfluss zurückdrängen und so das Verhalten der CNT in der Schmelze besser verständlich machen. Dazu konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Systeme Al + CNT und AlSi5 + CNT. Für den prinzipiellen Nachweis, dass die Anlage zum Dispergieren und Abgießen der Dispersion geeignet ist, wurden vorab Testversuche mit größeren (15-45 µm) WC-Karbidpartikeln durchgeführt, da diese Partikel metallographisch leichter zu erkennen sind. Für die Versuche wurden Atmosphären von $\leq 1,3 \times 10^{-4}$ bar Unterdruck realisiert. Nach Erreichen der zuvor festgesetzten Rührtemperaturen von i.d.R. 800°C bis 850°C wird die Rührerplattform mit der CNT-Injektionsvorrichtung in das Schmelzbad geführt. In Abbildung 28 ist eine Momentaufnahme des Schmelz-Rührprozesses wiedergegeben. Die Wahl des Temperaturbereiches erfolgte unter dem Aspekt einer ausreichenden Viskosität für den Rührprozess (höhere Scherraten) und der für den Abguss notwendigen Viskosität, wobei beide Faktoren sich indirekt proportional zueinander verhalten, so dass die eingestellten Temperaturen immer einen Kompromiss darstellen. Dabei ist es notwendig, dass die CNTs direkt in die Schmelze über die Förderschnecke injiziert werden, um den direkten Kontakt mit der Schmelze zu erzwingen. Eine kontinuierliche Förderung der CNTs mit der Förderschnecke stellte sich jedoch als problematisch heraus, da die CNTs trotz Förderschnecke oft den Förderweg verstopfen bzw. sich zu ungleichmäßig fördern ließen. Dieses Phänomen kann durch die geringe Masse der CNT in Verbindung mit ihrem vergleichsweise großen Volumen, ihrer Form ebenso wie ihre starke Neigung zur Agglomeratbildung und dem elektrostatischen Verhalten erklärt werden. Das Rieserverhalten der nicht funktionalisierten CNT ist dadurch von vornherein problematisch. Aus diesem Grund wurden auch verschiedene Varianten von Förderschnecken getestet. Wegen ihrer filigranen Ausführung mussten diese jeweils aus Metall gefertigt und dadurch wiederum mit Bornitrid beschichtet werden. Versuche mit vorher realisierten Mischungen aus CNT und Al-Pulver (Mischung über Kugelmühle, kein mechanisches Legieren, IFAM Dresden) brachten auch keine signifikante Verbesserung, da sich hier die CNTs bereits



Abbildung 28: Momentaufnahme des Schmelz- Rührprozesses (Al+MWCNT)

nach geringer Förderdauer von dem Pulver wieder separierten und nicht in ausreichender Menge in der Schmelze ankamen. Ein etwas besseres Rieserverhalten zeigten die mit Al-funktionalisierten MWCNT vom IFW.

Die Rührerdrehzahl wurde für die Versuche konstant bei 160 Umdrehungen pro Minute gehalten. Diese Drehzahl hatte sich in Vorversuchen als am geeignetsten herausgestellt. Die Injektionsvorrichtung war so kalibriert, dass innerhalb der maximalen Abgusszeit von 69 Sekunden 0,275g Al-funktionalisierte CNTs gefördert werden. Bezogen auf die Masse des Matrixmaterials (16g Al oder 16g AlSi12) würden das etwa 2,4 Volumenprozent CNT bedeuten. Da die Zugabe- und Rührzeiten für die Versuche variiert wurden (vergleiche Tabelle 3) wurden über die Zeit betrachtet unterschiedliche Mengenanteile an zugegebenen CNTs realisiert.

Tabelle 3: Versuchsmatrix

Matrix	Einlagerungsphase	Injektionszeit (s/Vol-%)
Al	Al-CNT	0 (1,3)
		10 (1,7)
		30 (2,4)
	Cu-CNT	0
AlSi12	-	-
	Al-CNT	0 (1,3)
		10 (1,7)
		30 (2,4)
Cu-CNT	0	

Bei den Versuchen mit den kupferfunktionalisierten CNTs konnte keine exakte Mengenangabe bestimmt werden, da die Förderung der zu Agglomeraten neigenden Cu-CNTs sich als sehr schwierig herausstellte. Diesem Umstand wurde durch Mörsern der Agglomerate entgegen gewirkt, allerdings finden sich die Cu-CNTs nach kurzer Zeit wieder zu mehreren großen Agglomerat-Clustern zusammen. Der Abguss erfolgte in eine Kokille mit den Maßen 1,5mm x 15mm x 110mm. Aufgrund des geringen Querschnitts von 1,5mm ist von einer schnellen Erstarrung auszugehen.

Von beiden Matrixsystemen werden Referenzproben ohne Einlagerung und Proben mit unterschiedlicher Rühr- und Injektionszeit gegossen, die für mechanische und metallographische Untersuchungen verwendet wurden. Die durchschnittliche Masse der gegossenen Flachproben lag bei 7 Gramm. Nach dem Abguss verblieben immer ein Schmelzrest und unterschiedliche Anteile an pulverförmigen Rückständen im Tiegel (siehe Abbildung 29).

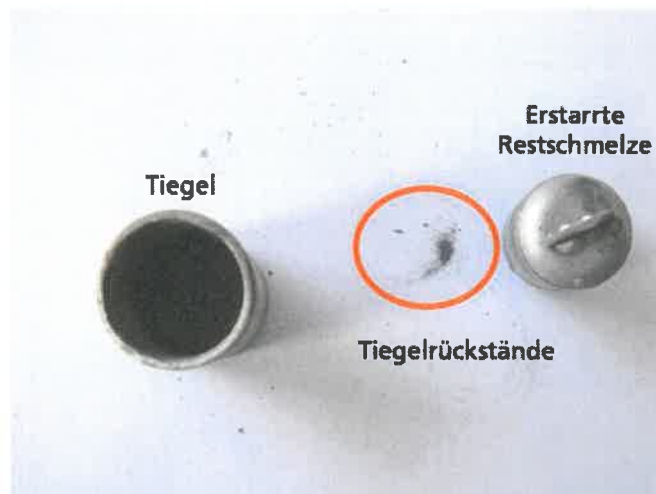


Abbildung 29: Schmelztiegel mit Schmelzrest und Tiegelnrückständen

II.1.1.2.3 Versuchsergebnisse

Für das Schmelzen sehr kleiner Mengen, ein gleichmäßiges Ausfließen und eine gute Formfüllung, v.a. bei sehr dünnen Querschnitten, wird neben der geeigneten Gießtemperatur auch ein entsprechender Auspressdruck benötigt. Besonders unter den Randbedingungen einer „fliegende Kokille“, wo die ausströmende Schmelze sehr schnell durch die darunter beginnende Erstarrung gestört werden kann, führt ein zu geringer Druck zu einer unvollständigen Formfüllung und damit zu Fehlern im Gussteil. Da der Aufbau eines Differenzdrucks zwischen den Atmosphären von Tiegel und Kokille an dieser Anlage nicht realisierbar war, ein separater Ausdrückkolben nur bei herausgezogenem Rührer möglich gewesen wäre (incl. stattfindender Entmischung), wurden die

Rührer so gestaltet, dass durch den Rührvorgang eine axiale Strömung in Richtung Tiegelauslass erzeugt werden konnte. Diese Strömung bewirkte neben den abnehmenden Anteilen der Eigenlast der Schmelze, dass Ausfüllen der durch die fliegende Kokille entstehende Form. Abbildung 30 zeigt eine so entstandene Platine, in welcher schon Kerben für die Prüfung im Zugversuch eingebracht wurden. Diese Proben zeigen häufig Fehler an ihrer Oberfläche, die in Folge einer schlechten Benetzung der kalten Kupferkokille durch die Schmelze bei gleichzeitig zu geringem Auspressdruck entstanden sind. Poren innerhalb der Gusskörper traten dagegen nur selten auf.

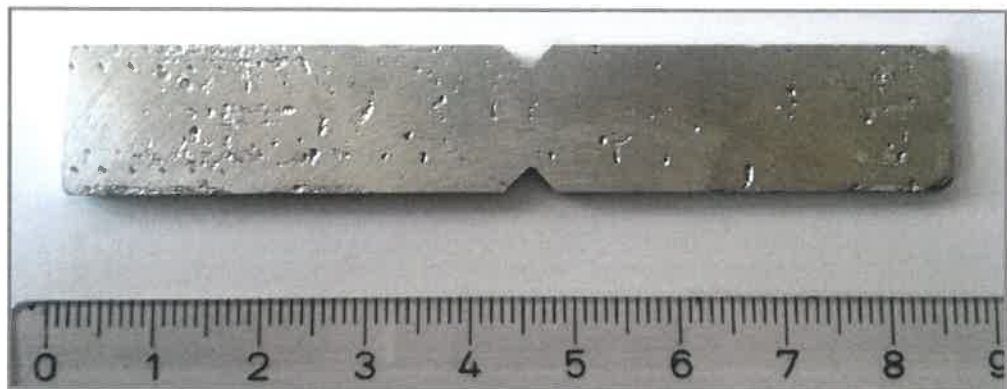


Abbildung 30: Aus den gegossenen Platinen hergestellte Flachzugprobe

Die ersten Test- Versuche für den prinzipiellen Nachweis der Dispergierbarkeit erfolgten mit Wolframkarbid-Pulver-Dispersoiden. Die Verteilung dieser Partikel im Gefüge einer solchen Probe (siehe Abbildung 31) lässt erkennen, dass das hier verwendete Prinzip der Verteilung von Partikeln in der Schmelze im Wesentlichen funktioniert. Dieses Pulver besteht im Ausgangszustand überwiegend aus maximal 45 µm großen Pulver- Agglomeraten. Diese werden von der Schmelze und der Rührbewegung teilweise aufgebrochen und gut verteilt. Durch die höhere Dichte der WC-Karbide kam es mitunter am Boden der Gussproben zu Seigerungsneigungen. Da das Dispergieren von mikroskaligen Partikeln nicht Gegenstand der Projektaufgaben waren, wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiter verfolgt und demzufolge auch nicht optimiert.

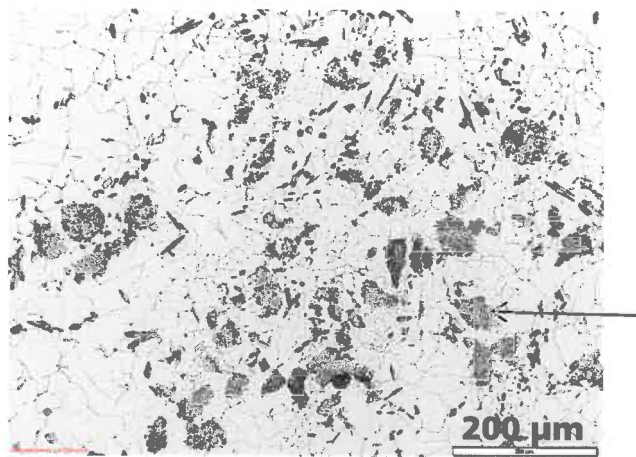


Abbildung 31: Schliff einer mit WC-Partikeln vermengten Al- Probe (Rührtemperatur 850°C, Rührzeit 60s), Partikel (siehe Pfeil) sind rel. gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt

Die Versuche zum Dispergieren der CNT erfolgten nach der im vorherigen Abschnitt in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuchsmatrix. Im Anschluss wurden an ausgewählten Proben metallographische Untersuchungen zwecks einer Kontrolle auf Gussfehler durchgeführt. Analog dem in Abbildung 30 dargestellten Muster erfolgte die Fertigung der Proben für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte im Zugversuch. Neben einer möglichen Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch die CNT sollten auch die entstandenen Bruchflächen der Proben auf die Anwesenheit von CNT hin überprüft werden.

Auf den Bruchflächen der untersuchten Proben konnten jedoch keine CNTs nachgewiesen werden. Auch die Untersuchung von drei ausgewählten Proben über eine Kohlenstoff-Schwefel Analyse (CS-Analyse) brachte als Ergebnis, dass in den Proben keine Anreicherungen von C zu finden waren. Um den Weg der CNT während des Prozesses zu verfolgen, wurden die Tiegelrückstände untersucht. In Ihnen waren nach jedem Versuch CNTs zu finden. Die Frage, ob die CNT während des Rührprozesses nicht in der Schmelze dispergiert werden konnten, oder ob sie wieder aufgeschwommen waren, sollte anhand der Al-beschichteten CNT geklärt werden. Bei einem Kontakt der Al-Funktionalisierung mit der Schmelze sollte diese sehr schnell in Lösung gehen, zumindest sich stark verändern. Aus diesem Grund wurden Tiegelrückstände untersucht, die sich einmal am oberen Schmelzbadrand abgesetzt und zum anderen unmittelbar vor der Tiegelöffnung am Boden abgelagert hatten.

In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind aus beiden Fundorten REM- Aufnahmen von Bestandteilen der Tiegelrückstände abgebildet. Auffällig ist, wie in Abbildung 32 a und b) ersichtlich, dass bei den oberen Tiegelrückständen neben der Schlacke viele CNTs ohne Beschichtung zu finden sind, die größtenteils als große Agglomerate vorliegen.

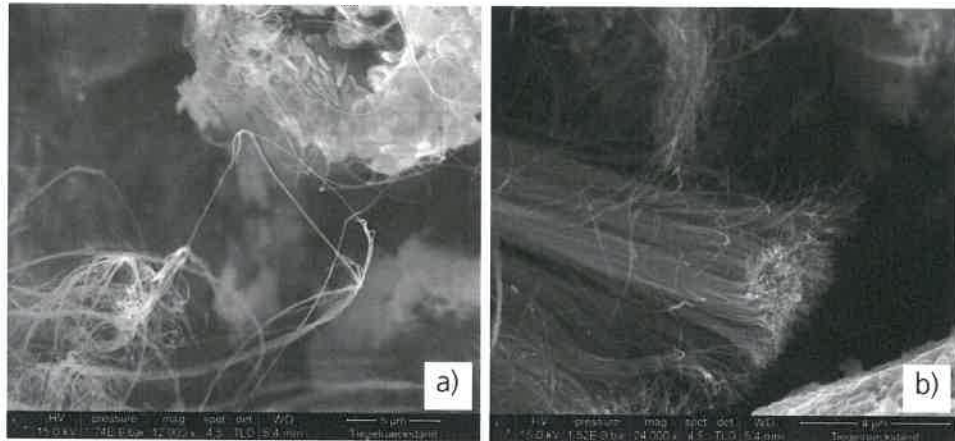


Abbildung 32: REM Aufnahmen des oberen Tiegelrückstandes, Schlacke mit CNT Agglomeraten (Quelle: iFW Dresden)



Abbildung 33: REM Aufnahme des unteren Tiegelrückstandes, Al_2O_3 ohne CNTs (Quelle iFW Dresden)

Am Tiegelboden (Abbildung 33) konnten dagegen keine CNT oder andere Formen von Kohlenstoff nachgewiesen werden, lediglich Al_2O_3 (im Tiegel verbliebene Schlacke). Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Al-Beschichtung der CNT bei Kontakt mit der Schmelze zuerst die Benetzung fördert aber während des Kontaktes mit der Matrixschmelze schnell in Lösung geht. Danach geht die Benetzung verloren, die CNTs entmischen sich wieder und schwimmen auf. Gefördert wird dieser Effekt durch den nach wie vor hohen Anteil an Agglomeraten, die sich nicht durch den Rührvorgang trennen lassen. Das stark gerichtete und kompakte Agglomerat aus Abbildung 32 b) lässt auch vermuten, dass schon im Ausgangszustand Agglomerate vorhanden waren, die aber nur als Ganzes funktionalisiert werden konnten, wodurch bei den einzelnen CNT keine Beschichtungen möglich wurden.

Dennoch zeigten sich bei den Versuchen Veränderungen im mechanischen Verhalten der CNT-dispergierten Proben. Diese sich ursprünglich bei der manuellen

Biegebeanspruchung abzeichnende Veränderung bestätigte sich ebenfalls bei den im Zugversuch ermittelten Kennwerten. Die Ergebnisse der mittels REM vorgenommenen Gefügeuntersuchungen incl. der EDX-Analysen zeigten, dass die Ursache der veränderten Kennwerte sehr wahrscheinlich in etwas erhöhten Fe-Verunreinigungen zu finden war (leichte Fe-Verunreinigungen sind auch in reinem Al zu finden), die durch eine sich verbrauchende temporäre BN-Beschichtung der Förderschnecke verursacht wurde. Aus diesem Grund erfolgt auch keine Darstellung der im Rahmen der Zugversuche ermittelten Ergebnisse in Diagrammen. Eine Wiederholung der umfangreichen Versuchsserie wurde wegen des oben dargestellten Befundes der an den Bruchflächen vorgenommenen REM-Untersuchungen verworfen, da weitere Versuche zur Dispergierung von CNT in metallischen Schmelzen als nicht zielführend eingestuft werden mussten. Das unterstützen auch die nachfolgend wiedergegebenen Ergebnisse zur prinzipiellen Klärung des Auflösungsverhaltens von CNT im schmelzflüssigen Al.

Dazu dienten Pulvermischungen aus Matrixmaterial und CNT (mechanisch legiert) vom Projektpartner Fraunhofer IFAM, die sowohl als loses Pulver als auch gesintert im Tiegel im Vakuum geschmolzen wurden. Das Aufschmelzen gestaltete sich in beiden Fällen schwierig, da sich das Material inhomogen und nur teilweise verflüssigte. Dadurch war ein Rühren wie auch das Abgießen der Schmelze nicht möglich. Bei beiden Versuchsvarianten konnten anhand von Schliffen der im Tiegel erstarrten Proben in den vollständig aufgeschmolzenen Bereichen zahlreiche Karbide (Karbid-Nachweis durch XRD-Messung) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 34). Bei der CNT-Al-Pulver-Variante konnte zusätzlich ein Separieren der CNTs vom Pulver beobachtet werden. Das Separieren wird hauptsächlich durch das Aufschwemmen der CNT verursacht. Vermutlich werden aufgeschwemmte, lose auf der Schmelze liegende CNT auch durch das Induktionsfeld aus dem Tiegel herausgetragen (visuelle beobachtetes Aufblitzen und Sprühen) und gehen so dem Prozess verloren. Die Aufheizdauer bis zum Verflüssigen der Proben, war bei beiden Versuchsvarianten kleiner als 30 Sekunden, um die Wechselwirkungen zwischen Matrix und CNT's kurz zu halten.

Diese Testversuche zeigten, dass, wenn die CNTs fein verteilt in der Schmelze vorliegen, diese innerhalb kurzer Zeit aufgelöst werden bzw. es auch zum Ausspülen größerer Agglomerate kommen kann. Die Al-CNT-Schmelzen waren bei den hier notwendigen Schmelztemperaturen zwischen 800 und 900°C immer noch sehr zähflüssig. Ursache war der vergleichsweise hohe CNT-Anteil (ca. 5 %), der sowohl ungelöst wie auch gelöst die Viskosität der Schmelze erhöht.

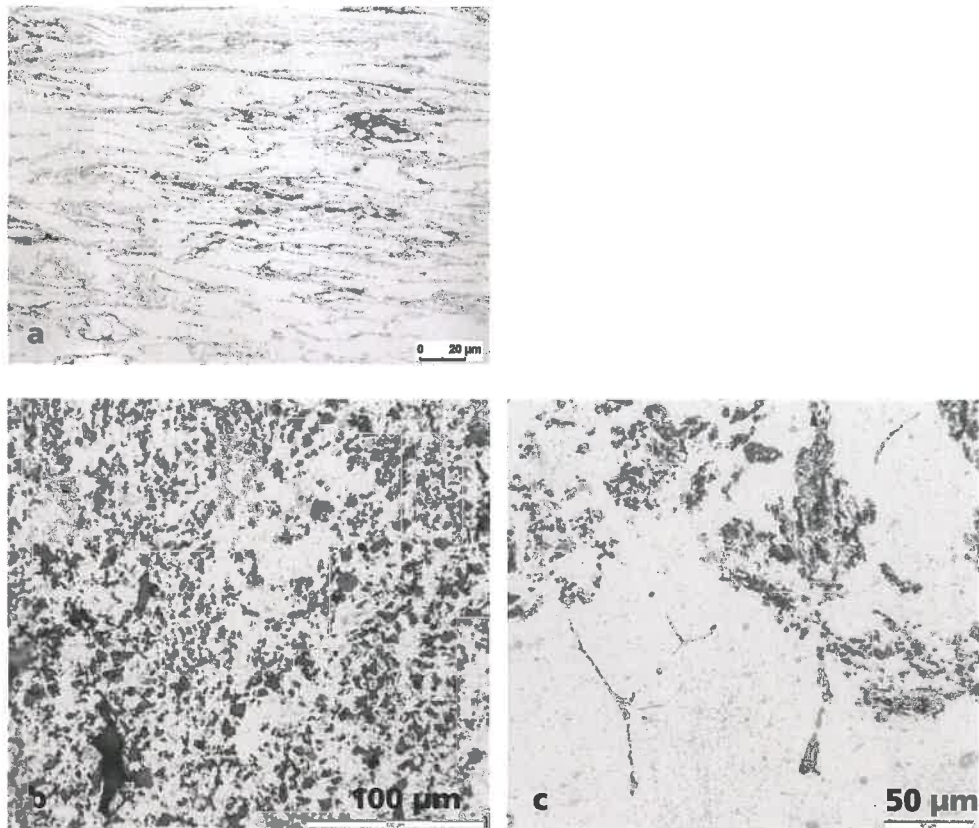


Abbildung 34: Schliffbilder von Al-Pulver + CNT, a) Ausgangszustand, gesinterte und stranggepresste Probe vom IFAM Al + 5vol% CNT, b) gleicher Probe im aufgeschmolzen Zustand, c) aufgeschmolzenen Al-Pulver Probe mit < 5 % CNT

II.1.1.3

Diskussion der Versuchsergebnisse

Das Vorhaben des Einbringens von CNT in Metallschmelzen zeigte sich im Verlauf der Projektbearbeitung als sehr anspruchsvoll. Eine wichtige Herausforderung ist die Vereinzelung der CNT. Was in Polymeren gut lösbar ist, erweist sich bei metallischen Schmelzen als nicht umsetzbar. Da im trockenen, im nicht mit organischen Flüssigkeiten vereinzelt Zustand die CNT immer als Agglomerate vorliegen, müsste eine Zerteilung dieser Agglomerate während der Förderung in die Schmelze oder beim Rühren der Schmelze erfolgen. Beides konnte nicht beobachtet werden. D.h., die CNT müssten mit der Matrix vordeponiert und damit vorverteilt in die Schmelze gebracht werden. Die einzig bekannte Methode wäre das „Mechanische Legieren“ vom pulverförmigen Matrixwerkstoff und CNT (Mahlen in Hochenergiemühlen). Dabei kommt es zwar zu Degeneration der CNT, aber auch zur Realisierung förderfähiger Pulverteilchen (gegebe-

nenfalls durch Agglomeration, Kornspektrum $> 15 \mu\text{m}$). Nach den in Auswertung der Versuche gewonnenen Erkenntnissen, spielt aber die Art und Weise der umgesetzten Dispergierung (Direktzugabe, Vordeponieren, mit Pulver vormischen) eine untergeordnete Rolle. Als primäre Kriterien erweisen sich die Benetzung zwischen Schmelze und CNT sowie die in den untersuchten Al- und Ni-Basislegierungen vorliegende Löslichkeit von C in den Schmelzen. Mit letzterer verbunden ist auch die Beschleunigung einer Phasenbildung zwischen C und der Al-Matrix. Bei Al-Basis-Schmelzen wirkt sich der Sauerstoffeinfluss (über Atmosphäre und Schmelzgut eingebracht) in Form von Oxidhäuten bzw. dispergierten Oxidteilchen negativ auf eine erfolgreiche CNT-Verteilung aus (CNT und CNT-Agglomerate finden sich häufig mit Oxidteilchen als Tiegelrückstand wieder).

Mit Al-funktionalisierte CNT zeigen zwar bei der Zugabe eine bessere Benetzung, verlieren diese aber nach dem Kontakt mit der Schmelze wieder. Dabei bleibt das Verhältnis zwischen einzeln funktionalisierten CNT und funktionalisierte CNT-Agglomeraten bei den zugegebenen CNT-Volumina offen. Der Weg über mit Al-funktionalisierte CNT zeigt zwar einen kurzen positiven Effekt beim Kontakt mit der Schmelze, danach geht diese Schicht sehr schnell verloren und die CNT stehen quasi wie im Ausgangszustand der Metallschmelze gegenüber. Dadurch dass sie überwiegend in Form von Agglomeraten vorliegen, ist eine Entmischung durch Aufschwimmen fast unvermeidbar. Eine Benetzungsverbesserung durch die Zugabe von benetzungsfördernden Legierungselementen (Si, Ti) in die Al-Schmelze konnten nicht festgestellt werden. Eine Löslichkeit der Ni-Schmelze gegenüber den CNT ist von vorherein gegeben. Diese Löslichkeit kann durch Vorlegieren mit C reduziert bzw. unterbunden werden, die Benetzung der CNT verschlechtert sich parallel dazu und verhindert vermutlich eine Dispergierung der CNT. Die unveränderten Festigkeitswerte sowie der REM-Befunde der Bruchflächen erbringen keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Dispergierung.

II.1.2 Umformtechnische Route

II.1.2.1 Anlagentechnik und Versuchsdurchführung

Für die Realisierung einer CNT- verstärkten Aluminiummatrix wurde zusätzlich zur schmelzmetallurgischen Route eine Technologie zum Dispergieren im festen Zustand mit in die Untersuchungen aufgenommen. Ziel war, eine Dispergierung über eine sehr starke Verformung bei gleichzeitigem Erhalt der CNT zu realisieren. Die Idee dabei war, analog der klassischen Verbundstruktur (Damaszenerstahl), eine gezielte Zeiligkeit von reinem Mischkristall und CNT- angereicherten Bereichen zu erzeugen. Ein solcher Verbund sollte gute Festigkeits- gepaart mit guten Zähigkeitseigenschaften ermöglichen, was durch eine Kombination aus

festen und zähen Gefügebereichen erreicht werden sollte. Zur besseren Bewertung bzw. des Verständnisses der Verstärkungseffekte von CNT innerhalb der metallischen Matrices sind ebenfalls alternative Nanopartikel wie CarbonBlack (CB), AlN und SiC sowie SWCNTs in die Untersuchungen einbezogen worden.

Das Grundprinzip zur Herstellung des Al-Folienverbundes ist in Abbildung 35 dargestellt. Abbildung 35 b zeigt den für die Verformung genutzten Walzenstock. Die CNTs (nicht funktionalisiert) wurden in organischen Suspensionen mittels verschiedener Varianten auf die Folien (Ausgangsdicke 85 bzw. 45 μm) aufgetragen. Dabei wurden unterschiedliche Volumengehalte realisiert sowie unterschiedliche Oberflächen auf den Al-Folien erzeugt. Der Verbund wurde aus mehreren Schichten aufgebaut und durch vielfaches Walzen und Falten soweit komprimiert, bis eine feste Verbindung entsteht. Über viele Walzstiche wird ein hoher Gesamtumformgrad realisiert, was das Aufbrechen der Agglomerate und das Verteilen der CNTs im Verbund erzielen soll. Zwischen jedem Walzschritt werden die Proben unter Schutzgas bei 450-500°C weich gegläht.

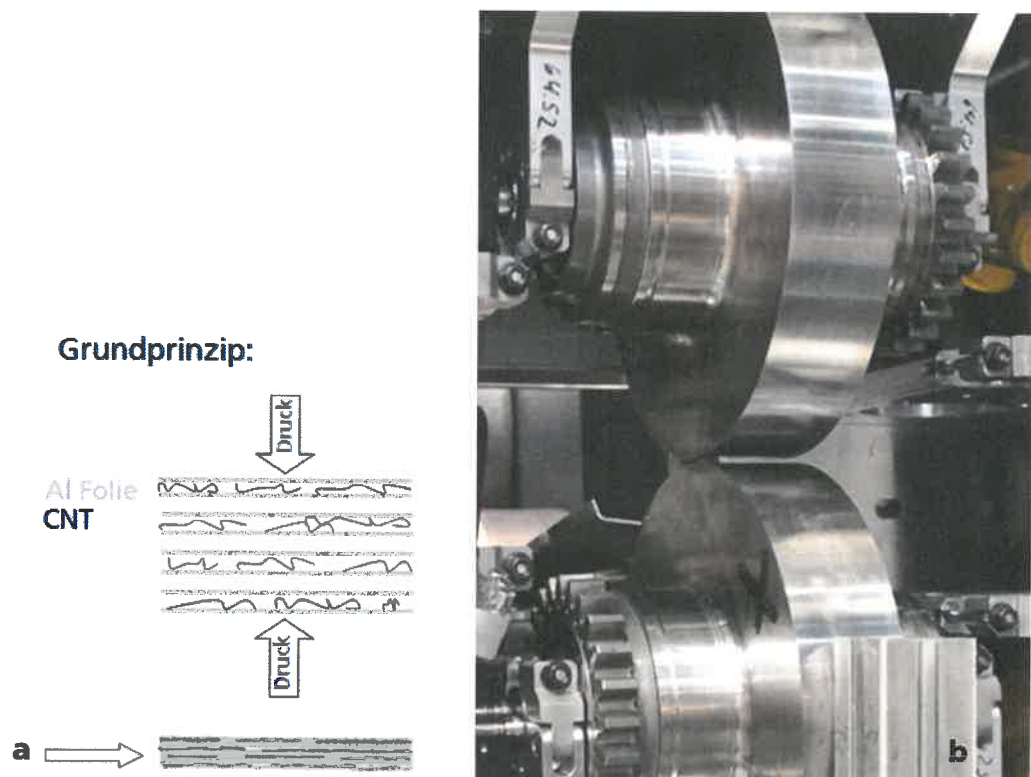


Abbildung 35: a) Prinzipdarstellung der umformtechnischen Route zur Dispergierung der CNT's in einer Al-Matrix, b) Walzwerk

Die Herstellung der beschichteten Folien erfolgte über eine Dispergierung der Partikel in Isopropanol mit Hilfe eines Ultraschallfingers und anschließendem Aufsprühen auf die Folien mittels Airbrush. Dadurch konnte eine gute und gleichmäßige Verteilung der CNT bzw. der Partikel auf den Folien erreicht werden. Für die Gewährleistung eines sicheren Verbunds der Folien untereinander musste jedoch bei dieser Methode der Volumenanteil der Verstärkungskomponente begrenzt werden. Aus diesem Grund konnten nur maximal 0,5 % CNT/Partikel zugegeben werden. Die Proben wurden anschließend auf **0,2%** ihrer ursprünglichen Dicken in mehreren Walzstichen verformt.

Als Vergleichsbasis dienen einmal eine Variante, welche nur aus reinen Al-Folien hergestellt wurde und eine weitere Variante aus Folien und Al-Pulver, um eine quasi gestörte unverstärkte Ausgangsstruktur, die während des Verwalzens von Folien und Pulver entstehen kann, zu simulieren.

II.1.2.2 Ergebnisse

Im Zugversuch zeigte der Großteil der gewalzten Proben (nach Glühung, ohne Verfestigung durch Umformung) im Vergleich zu den Parallelproben ohne Einlagerungsphase aus Al-Folien (bzw. Al-Folie + Al-Pulver) Verbesserungen der Festigkeitseigenschaften. Abbildung 36 zeigt eine aus den gewalzten Proben hergestellte Flachzugprobe nach dem Zugversuch. Die nachfolgende Tabelle 4 gibt die gemittelten Zugversuchswerte der Proben wieder. Diese sind nach steigender Festigkeit geordnet. Trotz Erhöhung der Festigkeitswerte kann bei verschiedenen Varianten (Verstärkungen mit SiC, SiN und MWCNT) auch eine leichte Verbesserung der Dehnung beobachtet werden, sehr wahrscheinlich zurückzuführen auf Kornfeinungseffekte. Zu beachten ist, dass die Festigkeitserhöhungen durch maximal 0.5 % an Nanopartikeln erfolgten und hier, je nach Verhalten und Handling der Nanopartikel, leicht unterschiedliche IST-Gehalte wirksam wurden. Zum Beispiel ließ sich der Nanoruß (CB) sehr gut als Suspension auftragen. Das vergleichsweise sehr spröde Verhalten der Probe mit MWCNT + Al-Pulver könnte auf einen etwas höheren Fehleranteil zurückzuführen sein.

Tabelle 4: Mittelwerte der Zugversuchswerte der gewalzten Al-Folien, geglähter Zustand

Probenbezeichnung Zusammensetzung	Zugfestigkeit R _m in [Mpa]	Elastizitätsgrenze R _{p0,2} in [Mpa]	Gleichmaßdehnung in [%]
Al	55,7	31,3	7,2
Al + SWCNT	63,1	38,2	10,0
Al + AlPulver	64,5	51,7	4,3
Al + AlN (<1,4µm)	66,0	32,6	11,0
Al + SiC (<0,1-1µm)	72,4	40,9	13,5
Al + MWCNT	78,1	50,8	14,0
Al + CB (<0,45µm)	82,4	52,9	5,9
Al + MWCNT + AlPulver	82,5	61,2	1,8

Die dazugehörigen Verläufe im Spannungs-Dehnungs-Diagramm sind in Abbildung 37 wiedergegeben.

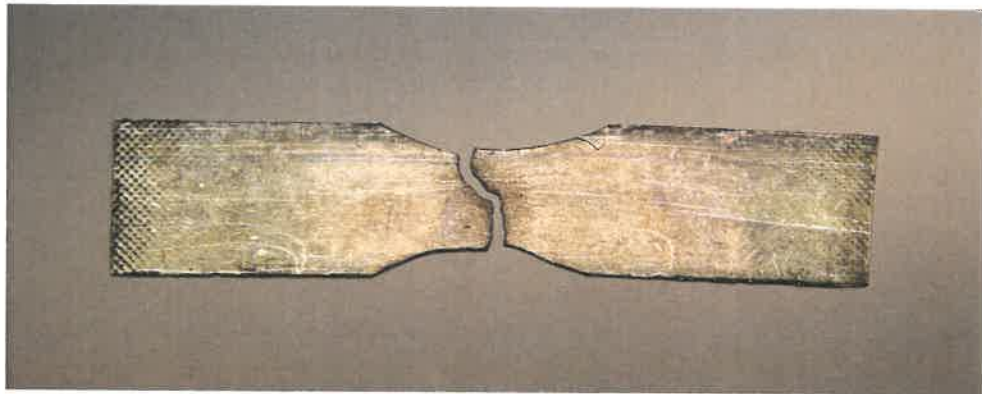


Abbildung 36: Flachzugprobe nach der Prüfung

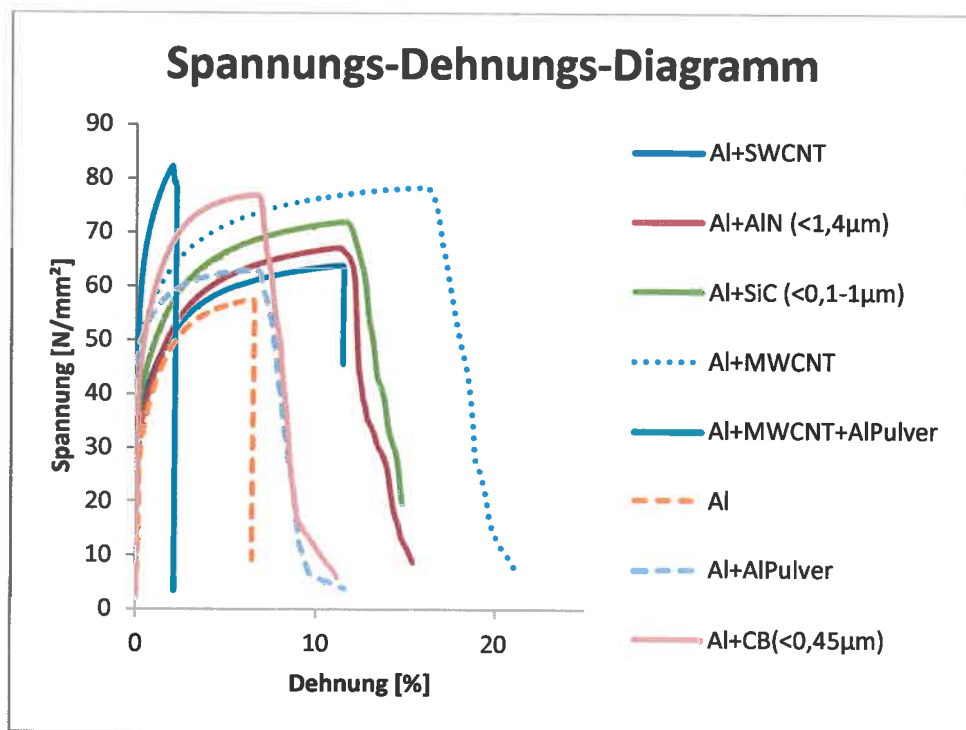


Abbildung 37: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Zugversuche

Bei Untersuchungen an den Bruchflächen der Zugproben mit einem hochauflösenden REM konnte über den gesamten Bereich CNTs nachgewiesen werden, der überwiegende Anteil jedoch in Form von Agglomeraten (vgl. Abbildung 38 bis Abbildung 40). Die Agglomerate scheinen keine feste Bindung mit der Mat-

rix eingegangen zu sein. Die Untersuchungen lassen aber vermuten, dass CNTs teilweise auch in der Matrix eingebunden wurden.

Die wesentliche Erkenntnis der Zugversuchsergebnisse: **Der Vergleich der verschiedenen nanopartikelverstärkten Varianten lässt keinen besonderen Effekt der CNT gegenüber alternativen Nanopartikeln erkennen.** Trotz der sehr hohen Verformung können die nano – bis mikroskaligen Agglomerate der CNT nicht effektiv aufgespalten werden. So können sie nur den Effekt einer Dispersionsverfestigung hervorrufen, analog der Wirkung anderer Nanopartikel. Bei entsprechender dichter Verteilung und geeigneter Größe (üblicherweise zwischen 0,05 und 0,5 μm) wird diese Art der Matrixverfestigung v.a. bei hochwarmfesten Legierungen und Kontaktwerkstoffen genutzt. Technisch genutzt werden hierfür Partikelgehalte von 1 bis 3%, da bis zu diesen Gehalten eine deutliche Festigkeitssteigerung erzielt werden kann und der Abfall der Zähigkeitswerte noch akzeptabel bleibt. Höhere Gehalte werden bei der Dispersionsverfestigung nur in Ausnahmefällen genutzt.

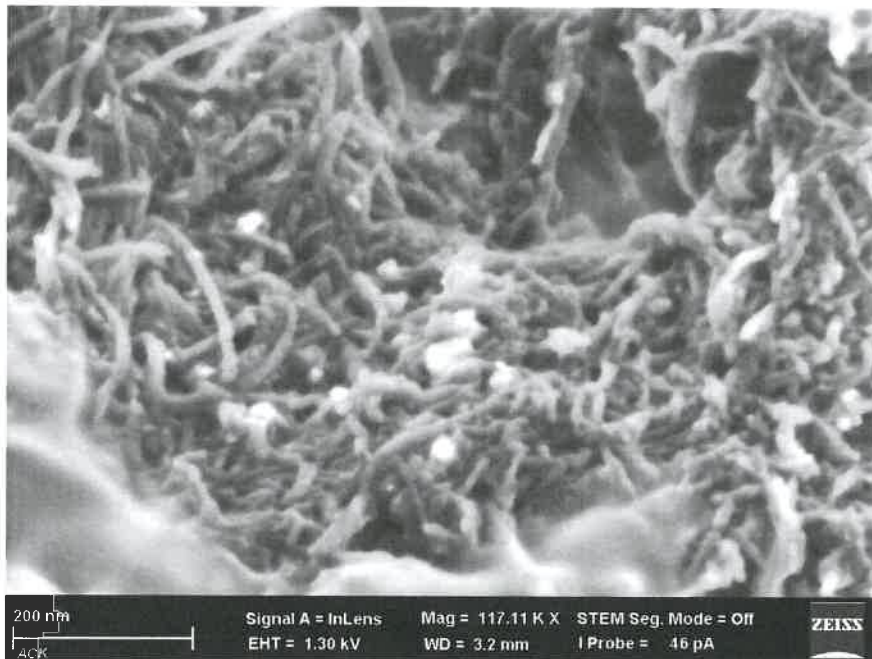


Abbildung 38:

CNT-Agglomerat auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe

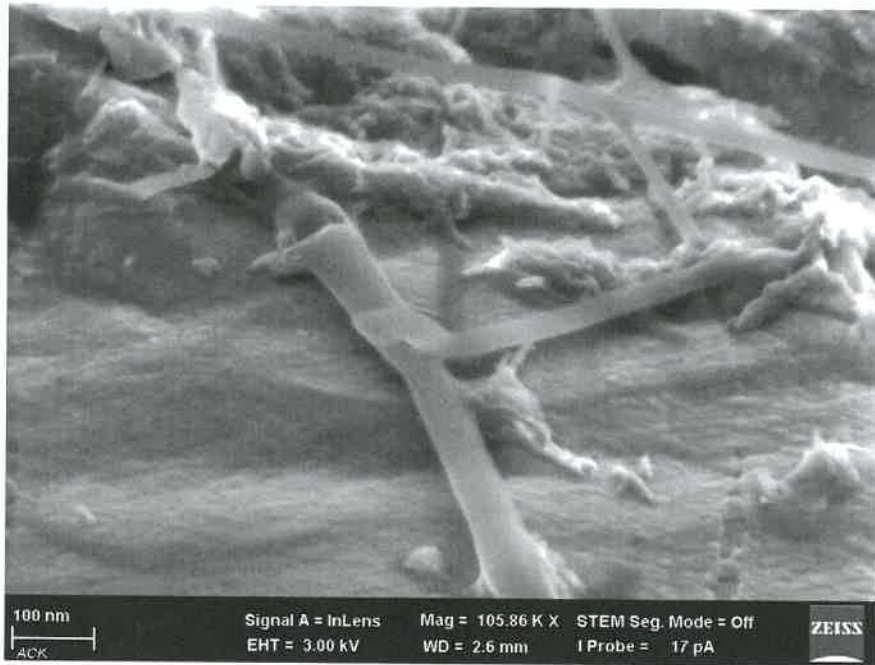


Abbildung 39:

Einzelne CNT auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe

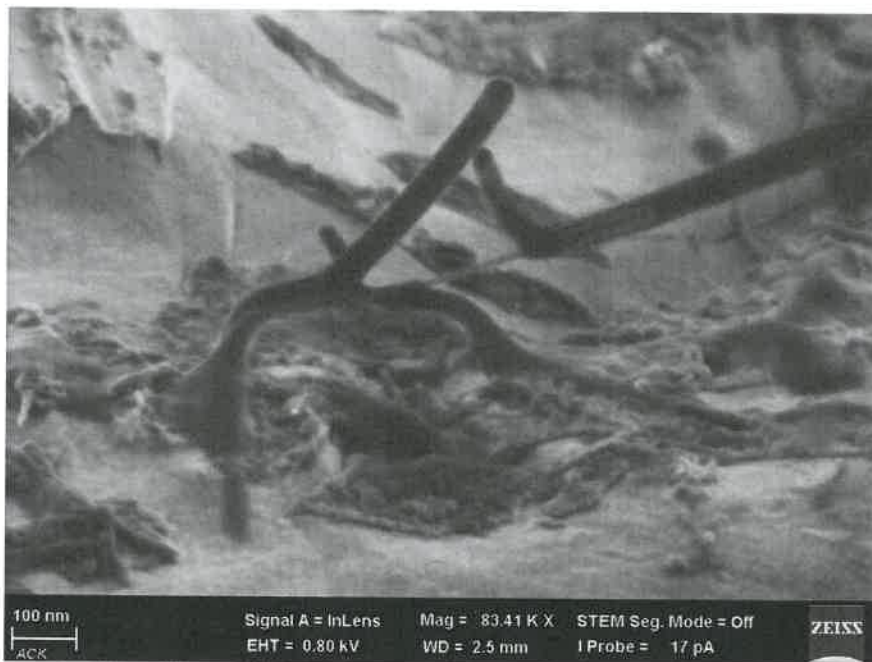


Abbildung 40:

Einzelne CNT auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe

Metallographische Aufnahmen der gewalzten Proben erbringen nur Aussagen hinsichtlich von Walzfehlern, Poren und evtl. CNT-Clustern. Die hochverdichteten und daher sehr fehlerarmen Proben lassen dagegen kaum Unterschiede

zwischen den einzelnen Varianten erkennen. Etwas aussagefähiger zeigten sich REM- Untersuchungen an Ionenstrahlpolierten Proben.

Abbildung 41 zeigt den Querschliff einer mit CNT-verstärkten Probe bei geringer Vergrößerung. Die Probenstruktur, die aus einer Vielzahl von Einzelfolien aufgebaut ist, wirkt sehr kompakt und fehlerarm. Das Kornwachstum erfolgte über die ehemaligen Foliengrenzen hinaus. Die unterschiedliche Helligkeit der Körner kommt durch die verschiedenen Kornorientierungen. Hierdurch wird auch das breite Kornspektrum sichtbar. Es gibt einzelne, sehr kleine dunkle Poren, die sowohl „plattgewalzt“ wie auch rundlich erscheinen. Ob es sich dabei um Bindefehler, Poren oder Bereiche mit herausgefallenen Phasenbestandteilen handelt, ließ sich bei diesen Untersuchungen nicht genau klären. Ein Vergleich dieser Probe mit einer unverstärkten Probe belegt, dass diese Fehler nur in Verbindung mit den Verstärkungspartikeln auftreten. Die unverstärkten Proben zeigten sich fehlerfrei bzw. deutlich fehlerärmer. Im direkten Vergleich sind in der unverstärkten Probe nur die gleichmäßig verteilten leichten Fe-Verunreinigungen erkennbar (Abbildung 42), die auch in vergleichsweise reinem Al enthalten sind. Dagegen sind in der mit CNT-verstärkten Probe (Abbildung 43) zusätzlich noch sehr kleine, mit unterschiedlichen Grauwerten wahrnehmbare Phasen zu erkennen. Da diese Aufnahmen im Rückstreu-Modus (BSE) erfolgten, kann es sich hierbei nur um Kohlenstoff-Anreicherungen handeln (im BSE-Modus erscheinen die Elemente, die schwerer als die Matrix sind, hell, die leichteren dunkel, Oxidverunreinigungen würden ebenfalls dunkler erscheinen, müssten aber in allen Proben auftreten). Die Verteilung der verschiedenen Partikel über den Probenquerschnitt wirkt relativ konstant.

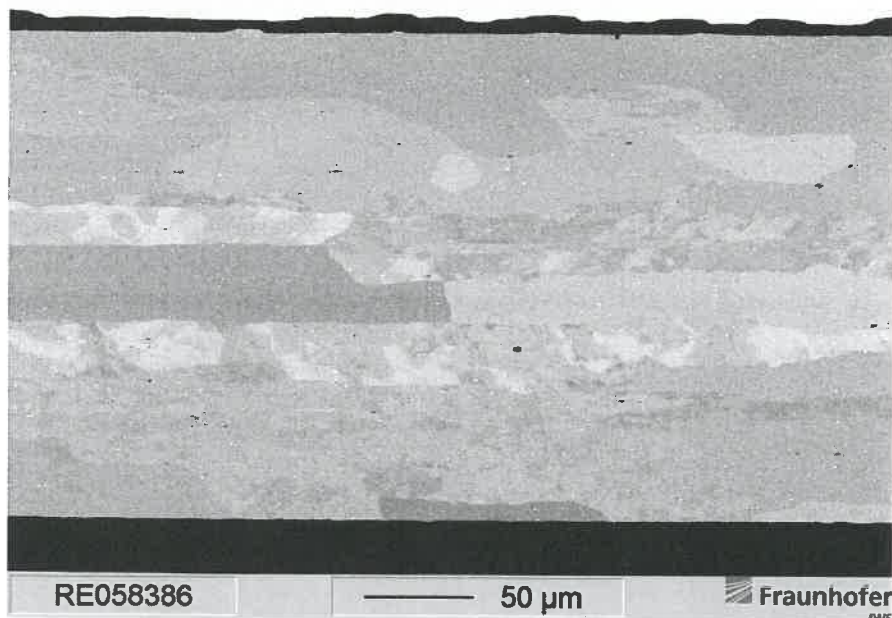


Abbildung 41: Untersuchung der Ionenstrahlpolierten Probe im REM, Darstellung verschiedener Korngrößen

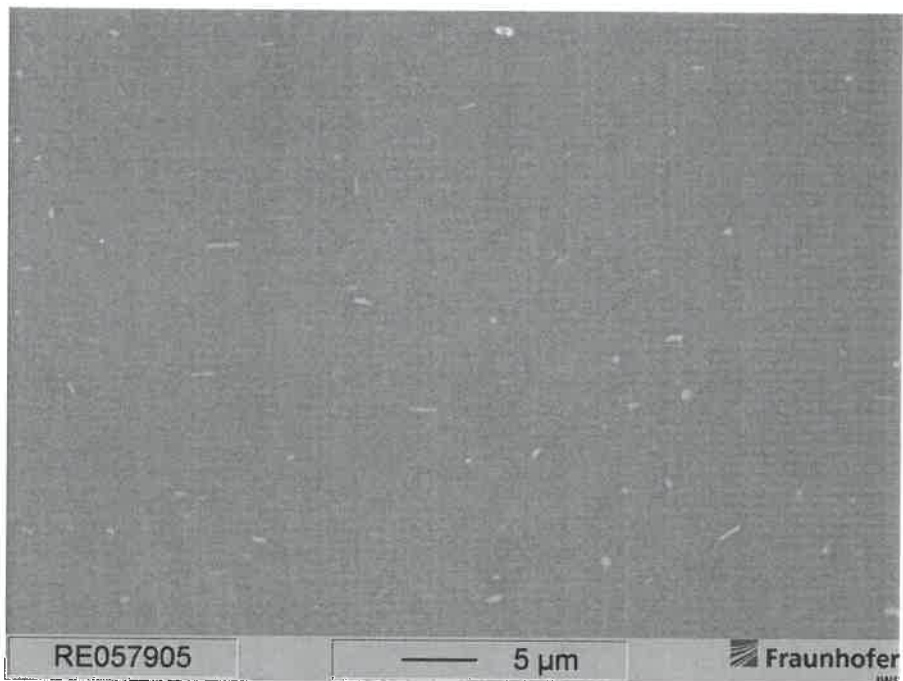


Abbildung 42: Probe aus reinem Al (ionenstrahlpoliert), REM-Rückstreuaufnahme, hell Fe-Ausscheidungen (leichte Zeiligkeit ist methodisch bedingt)

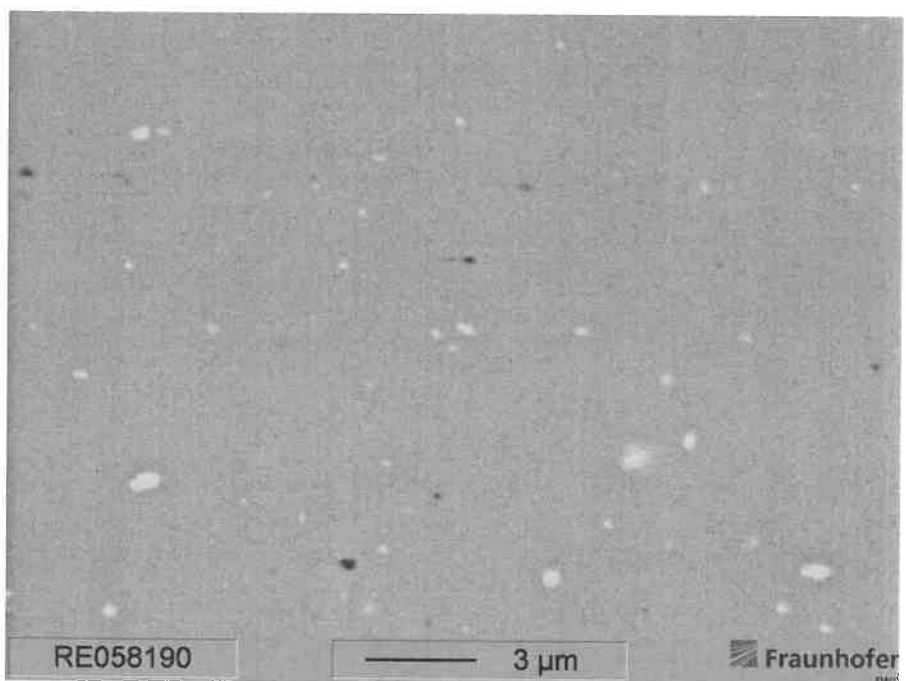


Abbildung 43: Probe CNT-verstärktes Al (ionenstrahlpoliert), REM-Rückstreuaufnahme, hell Fe-Ausscheidungen, C- Anreicherungen (leichte Zeiligkeit ist methodisch bedingt)

II.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von CNT-verstärkten MMC über die zusätzlich aufgenommene umformtechnische Route bestätigen die prinzipielle Machbarkeit dieser Methode. Analog den Ergebnissen der pulvermetallurgischen Verfahren können bei Vermeidung metallurgischer Reaktionen die CNT als Verstärkungsphasen nutzbar gemacht werden. Gegenüber dem unverstärkten Al konnten durch die Zugabe von max. 0,5 % CNT Festigkeitssteigerungen bis über 30 % erreicht werden. Anders als bei der pulvermetallurgischen Route begrenzen sich jedoch die zugegebenen Volumenanteile an den Verstärkungsphasen, da für einen sicheren Verbund der mit CNT-beschichteten Ausgangsfolien ein bestimmter Anteil an freier metallischer Oberfläche notwendig ist. Sind die aufgetragenen Schichten aus Nanopartikeln zu dick, kann ein fehlerfreies Verwalzen der Einzelfolien nicht erfolgen. Durchgeführte Oberflächenmodifikationen zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche (durch Bürsten bzw. Lochstruktur) erbrachten keine signifikanten Verbesserungen des Verhältnisses von CNT und Matrix. Ein Vergleich mit durch alternativen Nanopartikeln verstärktem Al –Proben lässt aber erkennen, dass der durch die CNT bei dieser Methode wirksam werdende Verstärkungsmechanismus ausschließlich auf dem Dispersionshärteeffekt beruht und sich dadurch von der Wirkung alternativer Nanoteilchen nicht unterscheidet. Für die Festigkeitssteigerung entscheidend ist dabei im Wesentlichen der realisierte Volumenanteil der Partikel und ihre Verteilung innerhalb der Matrix. Da Nanopartikel generell zur Bildung von Agglomeraten neigen, ist das Aufspalten der Agglomerate ein wichtiger Aufgabenpunkt jeder nutzbaren Technologie. Trotz der sehr hohen Umformgrade blieb ein Großteil der CNT-Agglomerate erhalten. Sind diese sehr groß, kommt es zu Bindefehlern in der metallischen Matrix, welche in Querschliffen als kleine porenähnliche Fehlerstellen sichtbar werden. Am effektivsten kann das Aufspalten von Agglomeraten aus Nanopartikeln offensichtlich nur über den Hochenergiemahlprozess erfolgen, der deswegen gegenwärtig neben der inneren Oxidation (genutzt bei der Herstellung von Kontaktwerkstoffen) Basis für die einzige Technologie zur Herstellung von dispersionsverfestigten Werkstoffen darstellt (ODS-Werkstoffe). Die positiven Ergebnisse mit dem Flüssigphasendispergieren im Teilprojekt des IFAM Dresden lassen diese technologische Variante als Alternative für die pulvermetallurgische Route erkennen.

Als Nachteil für die umformtechnische Route erweisen sich die kommerziell begrenzt verfügbaren Folienwerkstoffe. Für die Nutzung des Verstärkungseffektes bei technisch relevanten Legierungen müssten diese erst zu Folien ausgewalzt werden, was prinzipiell zwar möglich, insgesamt aber nicht wirtschaftlich ist. Dazu kommt, dass eine großtechnische Kompaktierung von vielen dünnen Einzelfolien eine technologische Herausforderung darstellen würde.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Personalkosten standen dem Zuwendungsempfänger in folgender Tabelle aufgelistete bewilligte Mittel zur Verfügung:

Zweck:	Bewilligte Kosten:
Allgemeine Sachausgaben	35 T€
Reisen	5 T€
Investitionen	10 T€
Fremdleistungen	0 T€

2009 Umbau der Kokillengussanlage, Verbrauchsmaterial, Material
 2010 wurde eine neue Vakuumanlage konzipiert und gefertigt
 2011 eine verbesserte Version der Vakuumanlage
 2012 Ausbau und Ersatzteile

Vakuumanlage
 Pumpe

Die Reisekosten schlugen mit 5T€ für die Projekttreffen sowie die InnoCNT Jahrestagungen zu Buche.

3000€ für Fremdleistungen wurden zu Projektende in Personalkosten umgewandelt.

II.3 Voraussichtlicher Nutzen

Die im Rahmen des vorliegenden Projektes gewonnenen Erkenntnisse stellen einen Beitrag der Grundlagenforschung zur Bewertung von Möglichkeiten und Grenzen einer Nutzbarmachung von Carbon Nanotubes als Verstärkungsphasen in metallischen Matrizen dar. Die gewonnenen Erkenntnisse zur schmelzmetallurgischen Verarbeitungsrouten stimmen sehr gut mit den am IWM Freiburg durchgeführten Simulationsrechnungen und den Ergebnissen des CaNaMAT-Projektes überein. Ergebnis: Eine schmelzmetallurgische Route für die Herstellung von CNT –verstärkten MMC ist wegen den metallurgischen Reaktionen der CNT mit den metallischen Schmelzen nicht realisierbar. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse ist eine Übertragung der an CNTs gewonnenen Erkenntnisse auf die Bewertung hinsichtlich einer Dispergierbarkeit alternativer Nanopartikel in metallischen Schmelzen naheliegend.

Technologisch orientierte Folgeprojekte für eine Weiterentwicklung der schmelzmetallurgischen Route sind nicht erkennbar. Die umformtechnische

Route ist prinzipiell machbar. Für eine technische Nutzung ist aber ein alternativer technologischer Ansatz zu vielen Einzelfolien notwendig.

II.4 Vergleich mit anderen Stellen

Die Zielstellungen des vorliegenden Projektes tangierten zum Teil, wie bereits erwähnt, auch Aufgabenstellungen aus dem CaNaMAT- Projekt (**Carbon-Nanotube in Magnesium, Aluminium und Titan**).

Hierbei erfolgte die Herstellung der MMC für Aluminium oder Magnesium über die schmelzmetallurgische Route und für Titan durch Sintern. Dabei wurden pulvermetallurgisch aufgearbeitete (leicht gesinterten) CNT- Pellets als Dosierungsform für die Schmelzen genutzt. Weiterhin wurden mit Hilfe von Simulationen die Dispergiereigenschaften von CNTs in Titan, Aluminium und Magnesium untersucht. Die dazu am IWM in Freiburg durchgeführten Simulationsrechnungen [40] zu den Wechselwirkungen zwischen den CNT und Metallschmelzen bestätigen die vorliegenden Ergebnisse in der Art, dass eine Dispergierung von unbeschichteten CNTs in Metallschmelzen nicht möglich ist. Die Simulationen zeigt weiterhin einen Anstieg der Viskosität der Schmelze bei gleichmäßiger Verteilung einzelner CNTs. Diese CNT schwimmen auf bzw. verbinden sich wieder wenn sie sich begegnen. Es wurden verschiedene Schergeschwindigkeiten in Al, Ti und Mg, Silber simuliert mit dem Ergebnis, dass es zu keiner Trennung von CNT-Bündeln kam. Zu bemerken sei noch, dass das hier verwendete Modell weder Fehlstellen noch Karbidbildung berücksichtigte. Die in diesem Projekt berechneten Simulationszeiten sind sehr klein (3ns). Abschließend wurde die Vermutung geäußert, dass defektreiche CNT mit großem Durchmesser sich besser benetzen ließen. Die hier simulierten CNT wurden von der Schmelze abgestoßen.

Interessante Ansätze zeigen auch Versuche mit Mg- und Al-Schmelzen einer Arbeitsgruppe an der Universität Erlangen-Nürnberg [41] und [42]. Hier wurden 2 verschiedene Verfahren zur Herstellung von MMC vorgestellt. Einmal wurden die MWCNTs in einem zweistufigen Dispergierprozess mit dem Mg vermengt. Beim ersten Schritt erfolgte eine Vermengung der Tubes im Ultraschallbad mit einer Ethanollösung und Mg-Chips, um dann im zweiten Schritt die getrocknete Mixtur aufzuschmelzen und 30 Minuten bei 650°C zu verrühren. Die CNT neigen in Mg-Schmelzen wegen der fehlenden Karbidbildung im Legierungssystem weniger zum Auf- bzw. Umlösen als in Al-Schmelzen, wodurch lange Rührzeiten genutzt werden können.

Die Mg-Chips-CNT zeigen als Ausgangsmaterial bis zu einem Gehalt von 0,5w% eine gute Verteilung der CNT, bei höheren Gehalten sind vermehrt Agglomerate zu beobachten. Die entstandenen Proben werden einem Drucktest unterzogen, dabei steigt die maximale Druckspannung von 350 (reines Mg) auf

ca. 400 MPa (Mg mit CNT) an. Einen Einfluss des steigenden Massenanteils an CNTs konnte nicht beobachtet werden. Genauere Aussagen über die Qualität der Dispergierung der CNT der entstandenen Schmelzproben konnten dem Artikel nicht entnommen werden

Die walztechnische Herstellung von CNT haltigen Al-Werkstoffen wurde bereits in Kapitel I.3 näher erläutert [29] [30], [31].

II.5

Zusammenfassung

Das Vorhaben des Einbringens von CNT in Metallschmelzen zeigte sich im Verlauf der Projektbearbeitung als sehr anspruchsvoll. Eine wichtige Herausforderung ist die Vereinzelung der CNT. Nach den in Auswertung der Versuche gewonnenen Erkenntnissen, spielt aber die Art und Weise der umgesetzten Dispergierung (Direktzugabe, Vordeponieren, mit Pulver vormischen) eine untergeordnete Rolle. Als primäre Kriterien erweisen sich die Benetzung zwischen Schmelze und CNT sowie die in den untersuchten Al- und Ni-Basislegierungen vorliegende Löslichkeit von C in den Schmelzen. Mit letzterer verbunden ist auch die Beschleunigung einer Phasenbildung zwischen C und der Al-Matrix. Bei Al-Basis-Schmelzen wirkt sich der Sauerstoffeinfluss (über Atmosphäre und Schmelzgut eingebracht) in Form von Oxidhäuten bzw. dispergierten Oxidteilchen negativ auf eine erfolgreiche CNT-Verteilung aus (CNT und CNT-Agglomerate finden sich häufig mit Oxidteilchen als Tiegelrückstand wieder). Mit Al-funktionalisierte CNT zeigen zwar bei der Zugabe eine bessere Benetzung, verlieren diese aber nach dem Kontakt mit der Schmelze wieder. Dabei bleibt das Verhältnis zwischen einzeln funktionalisierten CNT und funktionalisierte CNT-Agglomeraten bei den zugegebenen CNT-Volumina offen. Der Weg über mit Al-funktionalisierte CNT zeigt zwar einen kurzen positiven Effekt beim Kontakt mit der Schmelze, danach geht diese Schicht sehr schnell verloren und die CNT stehen quasi wie im Ausgangszustand der Metallschmelze gegenüber. Eine Benetzungsverbesserung durch die Zugabe von benetzungsfördernden Legierungselementen (Si, Ti) in die Al-Schmelze konnten nicht festgestellt werden. Eine Löslichkeit der Ni-Schmelze gegenüber den CNT ist von vorherein gegeben. Diese Löslichkeit kann durch Vorlegieren mit C zwar reduziert bzw. unterbunden werden, die Benetzung der CNT verschlechtert sich jedoch parallel dazu und verhindert vermutlich eine Dispergierung der CNT. Die unveränderten Festigkeitswerte sowie der REM-Befunde der Bruchflächen erbringen keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Dispergierung.

Die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von CNT-verstärkten MMC über die zusätzlich aufgenommene umformtechnische Route bestätigen die prinzipielle Machbarkeit dieser Methode. Analog den Ergebnissen der pulvermetallurgischen Verfahren können bei Vermeidung metallurgischer Reaktionen die CNT als Verstärkungsphasen nutzbar gemacht werden. Gegenüber dem unverstärkten Al konnten durch die Zugabe von max. 0,5 % CNT Festigkeitssteigerungen

bis über 30 % erreicht werden. Anders als bei der pulvermetallurgischer Route begrenzen sich jedoch die zugegebenen Volumenanteile an den Verstärkungsphasen, da für einen sicheren Verbund der mit CNT-beschichteten Ausgangsfolien ein bestimmter Anteil an freier metallischer Oberfläche notwendig ist. Sind die aufgetragen Schichten aus Nanopartikeln zu dick, kann ein fehlerfreies Verwalzen der Einzelfolien nicht erfolgen. Durchgeführte Oberflächenmodifikationen zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche (durch Bürsten bzw. Lochstruktur) erbrachten keine signifikanten Verbesserungen des Verhältnisses von CNT und Matrix. Ein Vergleich mit durch alternativen Nanopartikeln verstärktem Al –Proben lässt aber erkennen, dass der durch die CNT bei dieser Methode wirksam werdende Verstärkungsmechanismus ausschließlich auf dem Dispersionshärteeffekt beruht und sich dadurch von der Wirkung alternativer Nanoteilchen nicht unterscheidet.

II.6

Veröffentlichungen

Mitautoren in Postern sowie Vorträgen, Veröffentlichungen zum Teilprojekt CarboMetal der Inno CNT Jahrestagungen 2011 [43], 2012 [44] und 2013.

III Literaturverzeichnis

- [1] A. Berger, „Diplomarbeit zum Thema: Dispergierung von Kohle-Kurzfasern und Carbon-Nanotubes (CNT) in Aluminiumwerkstoffen,“ Technische Universität Berlin, 2009.
- [2] K. U. Kainer, „Metallische Verbundwerkstoffe,“ Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] C. Edtmaier, E. Wallnöfer und A. Köck, „Aluminium Based Carbon Nanotube Composites by Mechanical Alloying,“ in *Poster: PM2004 Powdermetallurgy World Congress&Exhibition*, Wien, 2004.
- [4] B. Mo und Chan, „Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process,“ *Materials Science and Engineering A*, Bd. Vol.395, Nr. March, pp. P.124-128, 2005.
- [5] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose und K. Ito, „Processing of carbon nanotubereinforced aluminium composite,“ *J. of Materials Research*, Nr. Vol. 13, pp. 2445-2449, 1998.
- [6] T. Kuzumaki, O. Ujii, H. Ichinose und K. Ito, „Mechanical Characteristics and Preparation of Carbon Nanotube Fiber - Reinforced Ti Composite,“ *Adv. Eng. Materials*, Nr. Vol. 2, pp. 416-418, 2000.
- [7] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Bd. Chapter XIX, San Diego: Academic Press, 1996.
- [8] N. H. und H. R., „Formation of carbon nanofibres and carbon nanotubes with a vertical flow-reactor,“ *Diamond and Related Materials*, Bd. 13, Nr. (4-8), pp. 1191-1197, 2004.
- [9] K. Behler und e. al., „Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes,“ *Journal of Nanoparticle Research*, Nr. 8, p. 615–625, 2006.
- [10] E. Wong, P. Sheehan und C. Lieber, „Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes,“ *Science*, Bd. 277, Nr. 1971–5, 1997.
- [11] B. Yakobson, M. Campbell, C. Brabec und J. Bernholc, „High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes,“ *Computational Materials Science*, Nr. 8(4), p. 341–8, 1997.
- [12] E. Wallnöfer, Diplomarbeit, Tu Wien, 2000.
- [13] T. Laha und A. Agarwal, „Synt. And charact. Of plasma spray formed CNT reinforced CNT reinforced aluminium composite,“ *Materials Science and Engineering*, Nr. 381, pp. 249-258, 2004.
- [14] Xu, Wei, Ma, Liang, Ma und Wu, „Fabrication of aluminium– carbon nanotube composites and their electrical properties,“ *Carbon*, Nr. 37(5), pp. 855-858, 1999.
- [15] E. Barrera, J. Sims und D.L.Callahma, „Development of fullerene-reinforced aluminium,“ *Journal of Material Reseach*, Bd. 2, Nr. 10, Februar 1995.
- [16] C. Edtmaier, E. Wallnöfer, A. Koeck., H. Danninger und R. R. eds, „EPMA, Shrewabury (200), Vol.4, 201-206, ISBN 1899072 15 2,“ in *Powder Metall. World Congress & Exhib*, Wien,

2004.

- [17] R. Martínez-Sánchez, „Novel Composites Aluminum-Multi-Walled Carbon Nano-Tubes,“ *Microsc. Microanal.*, Bd. 11, p. 1738, 2005.
- [18] K. Morsi und A. Esawi, „Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders,“ *Journal of Materials Science*, Nr. 42, pp. 4954-4959, 2007.
- [19] J. Yang und R. Schaller, „Mechanical spectroscopy of Mg reinforced with Al₂O₃ short fibers and C nanotubes,“ *J. of Materials Science and Eng*, Bd. 370, Nr. 512-515, 2004.
- [20] C. Edtmaier, „Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe mit Carbon Nanotubes als hochfeste und hochwärmeleitende Einlagerungsphase, Hans Kolaska (Hrsg.),“ *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Hochleistungsprodukte der Pulvermetallurgie*, Bd. 21, Nr. Hagener Sy.
- [21] C. Masuda, A. Pandey, K. L. Kendig und J. Lewandowski, „Fabrication of Carbon Nanotube (MWCNT) Reinforced Aluminum Alloy,“ *In Advanced Metallic Composites for High Performance Application*, Bd. 115, 2007.
- [22] C. Edtmaier und R. Haubner, „Proc. Of the Plansee- Seminar 2005,“ 2005.
- [23] H. Weidmueller und e. al., „Carbon-Nanofiber Reinforced Cu Composites by Powder Metallurgy for Thermal Management of Electronic Devices,“ *Materials Science Forum*, Nr. 534-536, pp. 853-856, 2007.
- [24] G. Wenli, Z. Yue und L. Tongxiang, „Preparation of copper coated carbon nanotube by decomposition copper coated carbon nanotubes by decomposition of Cu(II)acetylacetonate in hydrogen atmosphere,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 17, Nr. 41.
- [25] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen und H. D., „Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction,“ *Chemical Physics Letters*, Bd. 331, Nr. 24, pp. 35-41, 2000.
- [26] M. R. Pedersona, D. V. Porezag, D. C. Pattona und E. Kaxiras, „Metal-coatedfullerenes: electronic, geometrical and vibrational properties of C₆₀M₆₂ (M=Ti and V),“ Bde. %1 von %23-4, Nr. 303, pp. 373-378, 1999.
- [27] R. Zhong, H. Cong und P. Hou, „Fabrication of nano-Albased composites reinforced by single walled carbon nanotubes,“ *Carbon*, Bd. 41, p. 2003, 848-851.
- [28] S. K. Thakur und e. al., „Development and characterization of magnesium composites containing nano-sized silicon carbide and carbon nanotubes as hybrid reinforcements,“ *Journal of Material Science*, Nr. 42, pp. 10040-10046, 2007.
- [29] D. Lahiri, S. Bakshia, A. Keshria, Y. Liub und A. Agarwa, „Dual strengthening mechanisms induced by carbon nanotubes in roll bonded,“ *Material Science and Engineering*, Nr. 523, p. 263-270, 2009.
- [30] J. Liao und M.-J. Tan, „A simple approach to prepare Al/CNT composite: Spread-Dispersion (SD) method,“ *Materials Letters*, Nr. 65, p. 2742-2744, 2011.
- [31] H. Choi, J. Shin und D. Bae, „The enhancement of warm-temperature mechanical properties of ultrafin-grained aluminium by carbon nanotubes,“ *Material Science and Engineering*, Nr.

- A528, pp. 6134-6139, 2011.
- [32] C. Edtmaier und R. Haubner, „Copper based carbon nanotube heat-sinks,“ in *Poster: 16th International Plansee Seminar, High Performance PM Metals*, Plansee Holding AG, Reutte, 2005.
- [33] j. P. Tu, Y. Z. Yang, L. Y. Wang, X. C. Ma und X. B. Zhang, „Tribological properties of carbon nanotube reinforced copper composites,“ *Tribology Letters Vol. 10*, pp. 225-228, 4 2001.
- [34] H.-L. e. a. Li, „Preparation and properties of Ni/P/SWCNT composite coatings,“ *Thin Solid Films*, pp. 86-91, 204.
- [35] S. S. S. W. a. A. A. T.Laha, „Interfacial phenomena in thermally sprayed multiwalled carbon nanotube reinforced aluminium nanocomposite,“ *Acta Materialia*, pp. 1059-1066, februar 2006.
- [36] S. Schmied, „Herstellung und Charakterisierung von CNT-verstärkten metallischen Werkstoffen,“ *Belegarbeit, TU Bergakademie Freiberg*, 2010.
- [37] H. Großmann, Schmelzmetallurgische Herstellung und Charakterisierung von CNT-verstärkten Aluminiumwerkstoffen, BTU Cottbus, 2012.
- [38] R. Weinekötter und H. Gericke, Mischen von Feststoffen: Prinzipien, Verfahren, Mischer, Berlin : Springer, 1995.
- [39] S. Hampel, „priv.Mitteilung,“ IFW Dresden, 2012.
- [40] A. Klemenz, „Diplomarbeit zum Thema: Verstärkung von Leichtmetallen mit Kohlenstoffnanoröhren,“ Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2009.
- [41] Q. Li, C. A. Rottmair, R. F. Singer und A. Viereckl, *Synthesis and characterization of Carbon Nanotubes magnesium alloy composites well dispersed by using a block copolymer and melt stirring technique*, Poster der Uni Erlangen- Nürnberg, 2008.
- [42] Q. Li, A. Viereckl, C. A. Rottmair und R. F. Singer, „Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites,“ *Composites Science and Technology 69*, 2009.
- [43] D. B. Lenczowski, *Poster Carbo Metal*, Marl: Inno CNT Jahrestagung 2011, 2011.
- [44] J. Stein und e. al., *Anwendung von Multi-walled Carbon Nanotubes für neue metallische Hochleistungsverbundwerkstoffe (CarboMetal)*, Bayreuth: Inno CNT Jahreskongress, 2012.
- [45] W. Bergmann, *Werkstofftechnik 1*, Hanser, 2003.
- [46] L. Pastewka, Doktorarbeit zum Thema: Multi-scale simulations of carbon nanomaterials: for supercapacitors, actuators, and low-friction coatings, Freiburg, 2010.
- [47] S. Schmied, „Herstellung und Charakterisierung von CNTverstärkten metallischen Werkstoffen,“ Dresden, 2009.
- [48] A. Wank und T.Hönig, „Verfahrensentwicklung zum Laserdispergieren von Si-Hartstoffen zum partiellen Verschleißschutz, AIF-Schlussbericht 13.596 B,“ 2005.
- [49] Esawi und Mitarb., „The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites,“ *Composite*, Nr. Part A 42, pp. 234-243, 2011.
- [50] H.-L. e. a. Li, „Preparation and properties of Ni/P/SWCNT composite coatings,“ *Thin Solid*

Films, pp. 86-91, 2004.

IV Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schmelz- Rühr- Versuchsapparatur (CAD-Darstellung)	7
Abbildung 2:	Matrix AlSi10Mg1 mit Kohlekurzfasern als Einlagerungsphase	7
Abbildung 3:	Mg-infiltrierte 3D-Netzwerke aus Carbon-Nanofasern [6].....	9
Abbildung 4:	verschiedene Formen von funktionalisierten CNTs [25]	12
Abbildung 5:	CAD Modell der Rühr-Schmelzapparatur mit Cu-Kokille, 1 Tiegel, 2 Induktor, 3 Rührinheit (Antrieb und Hubvorrichtung), 4 Kupferkokille mit Abzugsvorrichtung:.....	17
Abbildung 6:	CAD Modell der Rühr-Schmelzapparatur mit Cu-Kokille, Ausschnitt.....	18
Abbildung 7:	Einige ausgewählte verwendete Rührervariationen	19
Abbildung 8:	Variation der Partikelzuführung	21
Abbildung 9:	Mit der Versuchsapparatur hergestellte Gussstäbe.....	23
Abbildung 10:	REM Aufnahme der Bruchfläche einer AlSi5 vermengt mit MWCNT Agglomeraten.....	23
Abbildung 11:	REM Aufnahme der Bruchfläche einer AlTi2Mg0,5 mit MWCNTs.....	24
Abbildung 12:	EDX Mapping Aufnahme der Bruchfläche einer AlTi2Mg0,5 mit MWCNTs	25
Abbildung 13:	Aus den Gussstäben hergestellte Zugproben	27
Abbildung 14:	Spannungsdehnungsdiagramm von Gussproben aus reinem Aluminium mit und ohne CNT-Anteil.....	27
Abbildung 15:	Spannungsdehnungsdiagramm von Gussproben aus AlSi5 mit und ohne CNT-Anteil.....	28
Abbildung 16:	Spannungsdehnungsdiagramm von Gussproben aus AlTi1 mit und ohne CNT-Anteil.....	28
Abbildung 17:	Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1, Gefügeausbildung mit Sekundärkorngrenzen	31
Abbildung 18:	Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1 + MWCNT (0,5 %), dendritische Gefügeausbildung (gerichtet) ohne Sekundärkorngrenzen	31
Abbildung 19:	Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1,8, dendritische untereutektische Gefügeausbildung	32
Abbildung 20:	Querschliff einer Probe der Legierung NiCu33C1,8 + MWCNT (0,5%), dendritische untereutektische Gefügeausbildung	32
Abbildung 21:	Erste Ausbaustufe Vakuumschmelzanlage.....	34
Abbildung 22:	Prinzipdarstellung der neuer Vakuum-Schmelz-/Rührereinheit mit Induktor (1), Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5).....	36
Abbildung 23:	Prinzipdarstellung der Einzelkomponenten der Vakuum-Schmelz-Rühr-Vorrichtung	37
Abbildung 24:	links: Gesamtansicht, rechts: Vergrößerung Schmelztiegel mit Induktor, Rührer und Injektor.....	38
Abbildung 25:	Vakuumschmelzanlage Schmelztiegel (2), Kokille (3), Rührer (4) und Injektionsnadel (5).....	38
Abbildung 26:	Rührerformen, A) Dissolver, B) Balken-, C) Kreuzbalken-, D) Propeller-, E) Schrägblatt-Rührer [37]	40
Abbildung 27:	a) Anordnungsbeispiele (v.l.n.r.): Balken-Schrägblatt-, Propeller-Balken-, Kreuzbalken-Propeller-, Schrägblatt-Distanzhülsen-Dissolver-Rührer, b) Beispiel einer eingesetzten Rührerkombination	40
Abbildung 28:	Momentaufnahme des Schmelz- Rührprozesses (Al+MWCNT)	42
Abbildung 29:	Schmelztiegel mit Schmelzrest und Tiegelnrückständen	43
Abbildung 30:	Aus den gegossenen Platinen hergestellte Flachzugprobe	44
Abbildung 31:	Schliff einer mit WC-Partikeln vermengten Al- Probe (Rührtemperatur 850°C, Rührzeit 60s), Partikel sind rel. gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt	45
Abbildung 32:	REM Aufnahmen des oberen Tiegelnrückstandes, Schlacke mit CNT Agglomeraten (Quelle: IFW Dresden).....	46
Abbildung 33:	REM Aufnahme des unteren Tiegelnrückstandes, Al ₂ O ₃ ohne CNTs (Quelle IFW Dresden)	46
Abbildung 34:	Schliffbilder von Al-Pulver + CNT, a) Ausgangszustand, gesinterte und stranggepresste Probe vom IFAM Al + 5vol% CNT, b) gleicher Probe im aufgeschmolzen Zustand, c) aufgeschmolzenen Al-Pulver Probe mit < 5 % CNT	48
Abbildung 35:	a) Prinzipdarstellung der umformtechnischen Route zur Dispergierung der CNT's in einer Al-Matrix, b) Walzwerk	50
Abbildung 36:	Flachzugprobe nach der Prüfung	52
Abbildung 37:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Zugversuche.....	52
Abbildung 38:	CNT-Agglomerat auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe.....	53

Abbildung 39:	Einzelne CNT auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe	54
Abbildung 40:	Einzelne CNT auf der Bruchfläche einer durch Walzen hergestellten MMC- Probe	54
Abbildung 41:	Untersuchung der ionenstrahlpolierten Probe im REM, Darstellung verschiedener Korngrößen	55
Abbildung 42:	Probe aus reinem Al (ionenstrahlpoliert), REM-Rückstreuaufnahme, hell Fe-Ausscheidungen (leichte Zeiligkeit ist methodisch bedingt)	56
Abbildung 43:	Probe CNT-verstärktes Al (ionenstrahlpoliert), REM-Rückstreuaufnahme, hell Fe-Ausscheidungen, C-Anreicherungen (leichte Zeiligkeit ist methodisch bedingt)	56