

KM 1 - Rapid-Prototyping von Keramik/Metall-Verbundwerkstoffen

Projektleitung

Prof. Dr. Peter Greil

Lehrstuhl für Glas und Keramik, Institut für Werkstoffwissenschaften Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Martenstrasse 5

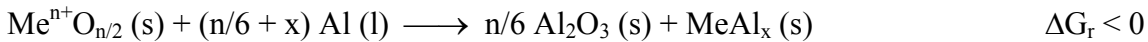
Fragestellungen des Projekts

Die Reaktionsinfiltration offenzelliger keramischer Netzwerkstrukturen mit hochtemperaturfesten metallischen Legierungen insbesondere auf Ti-Basis bietet die Möglichkeit, Festigkeit und Verformungsbeständigkeit bei hohen Anwendungstemperaturen durch Bildung eines dreidimensionalen Durchdringungsgefüges (*IPC, interpenetrating phase composites*) signifikant zu verbessern. Insbesondere dem strukturellen Aufbau und der stofflichen Zusammensetzung der Grenzfläche zwischen der keramischen und der metallischen Phase kommen dabei eine Schlüsselrolle für die Erhöhung der Einsatztemperatur und der Langzeitstabilität des Gefüges sowie der daraus folgenden Eigenschaftskonstanz zu. Die Entstehung und Relaxation von Eigenspannungen, der Stofftransport bei langen Einsatzzeiten sowie die Lastübertragung bei mechanischer Spannungseinwirkung werden von der Makrostruktur (innere Oberfläche, Zellmorphologie, Konnektivität) sowie der Mikrostruktur (stufenweiser oder gradierter Phasenübergang) der Phasengrenzfläche beeinflusst. Für die Entwicklung und anwendungsrelevante Optimierung von IPCs wäre es besonders vorteilhaft, moderne generative Verfahren zur Fertigung poröser Keramikkörper mit lokal maßgeschneiderter Zellularstruktur einsetzen zu können.

Basierend auf thermodynamischen Berechnungen (HSC) sind die Grenzbedingungen für die Zusammensetzung des Stoffsystems sowie die thermische Behandlung (Reaktionstemperaturen) zu ermitteln. Der Schwerpunkt der verfahrenstechnischen Arbeiten liegt auf der Aufbereitung entsprechen zusammengesetzter Massen sowie Folien, die mit den generativen Rapid Prototyping Verfahren zu porösen Formkörpern bzw. Laminaten verarbeitet werden. Ein post-processing durch Metallschmelzinfiltration (Kooperation LS WTM Erlangen, LS MW Bayreuth) schließt sich an.

Grundprinzip für die Bildung der IPCs und die Steuerung der Grenzflächenbildung zwischen metallischer und keramischer Phase ist die Infiltration eines porösen Keramikkörpers (MeO_x mit $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Nb}$ sowie weitere Aluminidbildende Metalle) mit einer Metallschmelze (Al)

und anschließender Austauschreaktion unter Bildung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes



(für $n = 2, 3, 4, 6$ und $x = 1/3, 1$ und 3).

Die Metalle $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ti},$ und Nb weisen wegen der Bildung intermetallischer Aluminide mit Schmelzpunkten zwischen $854 \text{ }^\circ\text{C}$ (NiAl_3) bis $2060 \text{ }^\circ\text{C}$ (Nb_3Al) ein interessantes Potential für hochtemperaturstabile Compositwerkstoffe ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeAl}_y$) auf. Weitere Varianten auf der Basis von Nichtoxidkeramiken (Karbide, Nitride, Silizide) erweitern das Stoffsystem und das Eigenschaftsspektrum der IPCs.

Stand der Forschung

Unter dem Sammelbegriff Rapid Prototyping werden eine Reihe neuer Fertigungsverfahren zusammengefasst, die ausgehend von CAD Daten den direkten endkonturnahen Aufbau eines nahezu beliebig geformten Bauteilmusters ohne Verwendung von geometriestimmenden Formwerkzeugen ermöglichen. Der CAD Datensatz des zu erzeugenden Formteils wird zunächst in zweidimensionale Schichten zerlegt, die als Steuerdaten für den schichtweisen Aufbau des dreidimensionalen Formkörpers in einer Rapid Prototyping Anlage verwendet werden (auch als additive oder generative Verfahren gekennzeichnet). Während mehrere Varianten der Rapid Prototyping Techniken für polymere und metallische Werkstoffe etabliert sind (u.a. Stereolithographie, Selektives Lasersintern, FDM, 3D-Printing), steht die Entwicklung für keramische Materialien erst am Anfang. Dies liegt vor allem an der mit dem Sinterprozess verbundenen hohen Schwindung, die beim schichtweisen Materialaufbau oft zu unvollständiger Verdichtung sowie Bildung hoher Eigenspannungen führt.

Volumenkonstante Austauschreaktionen (sog. volume displacive reactions) sowie Metallinfiltrationsverfahren in Keramik/Metall-Verbundwerkstoffen bieten sich zur Lösung dieser Problematik an. Die in ein poröses Keramikgerüst infiltrierende Metallschmelze reagiert mit der vorgelegten Keramikphase unter Bildung eines dreidimensional vernetzten Reaktionsproduktes wobei molare Volumenänderungen durch Nachfließen bzw. Herausfließen von überschüssiger Schmelze kompensiert werden kann so dass die Körperabmessungen konstant bleiben. Darüber hinaus bieten Keramik/Metall-Verbundwerkstoffe mit interpenetrierender Phasenverteilung Möglichkeiten, die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften in weiten Grenzen zu beeinflussen. Eine aktuelle Übersicht über wichtige untersuch-

te Reaktionssysteme insbesondere auf der Basis von Aluminiumoxid-Aluminid Compositen findet sich in (Sandhage, Claussen, in Handbook of Advanced Ceramics, ed. S. Somiya et al., Elsevier, 2004, 421.)

Eigene Vorarbeiten

Die Herstellung zellulärer Keramikstrukturen, die sich für die Infiltration mit metallischen Schmelzen eignen, ist Forschungsgegenstand am Lehrstuhl für Glas und Keramik. Hierbei stehen polymerabgeleitete offenporige keramische Schäume sowie aus biologischen Gewebestrukturen abgeleitete Template mit gerichteter Kanalporosität im Vordergrund von Arbeiten zur Erzeugung von Keramik-Metall-Compositematerialien [1-4]. Seit 2002 wurde eine neue Arbeitsgruppe *Rapid Prototyping von Keramik* aufgebaut, die sich mit formenfreien Aufbauverfahren für die Herstellung keramischer Formkörper beschäftigt [5-7]. Auf der Basis von Druck (3D-printing), Strangablege- (FDM) und Laminiertechniken (LOM) werden materialwissenschaftliche Fragestellungen zur *near-net-shape* Umsetzung und Strukturierung von dreidimensionalen Formkörpern bearbeitet. Insbesondere die Infiltration mit Metallschmelzen (Al, Mg, Ti) und konsekutive Reaktion zu Karbid- und Oxid-Composit-Materialien über Austauschreaktionen wurde untersucht [8,9]. Dafür wurden u.a. Folien aus verschiedenen Keramikpulversystemen zur Verarbeitung über LOM-Techniken hergestellt und charakterisiert [10].

Ziele des Projekts

Im Vorhaben sollen über generative Aufbauverfahren (3D-Printing, FDM) poröse keramische Formkörper mit lokal eingestellter Zellularstruktur (Zellenform und -verteilung) hergestellt und anschließend mit metallischen Schmelzen infiltriert werden. Darüber hinaus sollen über LOM Keramik/Metall-Mehrschichtlamine erzeugt werden, die anschließend durch Infiltration mit einer Schmelze auf der Basis von Al ebenfalls in einen Keramik/Metall-Composit mit interpenetrierendem Gefüge (IPC) umgesetzt werden. Als Stoffbasis stehen mehrkomponentige Me-Al-O Systeme im Vordergrund (Me = Ti, Fe, Co), wobei im erzeugten Mehrphasenwerkstoff Al_2O_3 als keramische und Me-Aluminide als (inter)metallische Phasen dominieren. Durch Ausnutzen einer an der Grenzfläche Keramik/ Metall-Phase ablaufende Austauschreaktion aus den metastabilen Ausgangsmaterialien werden die Grenzflächenstruktur und -eigenschaften optimiert. Das Preprocessing (Folienherstellung) und die generative Formgebung (FDM, 3D-Printing, LOM) werden in Erlangen (WW III) durchgeführt während das Post-Processing (Metallinfiltration) sowohl in Erlangen (WTM) als auch in Bayreuth (MW) erfolgt.

Literatur zum Thema

- [1] P. Greil, J.Europ.Ceram.Soc. **21** (2001) 105-118
- [2] T. Fey, H. Sieber, P. Greil, J.Europ.Ceram.Soc. (2004) in press
- [3] J. Zeschky, J.H. Lo, M. Scheffler, H.W. Hoeppe, M. Arnold, P. Greil, Z. Metallkd. **93** (2002) 812-818
- [4] J. Zeschky, T. Höfner, C. Arnold, R. Weißmann, D. Bahloul-Hourlier, M. Scheffler, P. Greil, Acta Mat. (2004) in press
- [5] R. Sindelar, P. Buhler, F. Niebling, A. Otto, P. Greil, in Proc. 13th Solid Free Form Symposium, The University of Texas at Austin, Austin, TX, Aug. (2002)
- [6] T. Friedel, N. Travitzky, F. Niebling, M. Scheffler, P. Greil, J.Europ.Ceram.Soc. (2004) in press
- [7] M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky, P. Greil, J.Europ.Ceram.Soc. **25** (2005) 175-180
- [8] L. Weisensel, F. Mueller, N. Travitzky, P. Greil, J.Mat.Sci.Lett. **22** (2003) 721-724
- [9] C.R. Rambo, N. Travitzky, K. Zimmermann, P. Greil, Mat.Lett. (2004) in press
- [10] J.X. Zhang, D.L. Jiang, L. Weisensel, P. Greil, J.Europ.Ceram.Soc. **24** (2004) 147-155

Dissertationsthemen

Rapid Prototyping von Keramik/Metall-Verbundwerkstoffen.

Verformung und Bruch von Keramik/Metall-Verbundwerkstoffen mit interpenetrierendem Gefügeaufbau

Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten

Die topologische Charakterisierung der porösen Keramikformkörper erfolgt durch röntgenographische μ -CT sowie die Phasenverteilung der umgesetzten Keramik/Metall-Composite durch Mikrosondenanalytik in Zusammenarbeit mit dem Projekt **MW1** (LS WTM ER). Die Grenzflächenstruktur wird durch TEM (LS WW 7 ER) analysiert. Die lokalen Verformungseigenschaften des IPCs werden in Kooperation mit dem LS WW I ER durch Nanoindentierungstechniken untersucht. Thermodynamische Berechnungen zu den Grenzflächenreaktionen zwischen Keramikvorkörper und Infiltrationsschmelze werden in Kooperation mit dem Pro-

jekt **MM4** (LS – Metallische Werkstoffe BT) durchgeführt. Dem Projekt **OB 1** (LS WW 4 ER) werden Materialproben für elektrochemische Untersuchungen zur Beständigkeit unter Hochtemperaturoxidationsbeanspruchung zur Verfügung gestellt. Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der Infiltrationsschmelzen auf den durch Rapid Prototyping Verfahren hergestellten Keramikkörpern erfolgen in Zusammenarbeit mit dem Projekt **KM2** (LS –CME BY), in dem analog Keramik/Metall-Verbundmaterialien auf der Basis von reaktiven Si-Schmelzen untersucht werden.

Eigenspannungszustände, die auf Grund unterschiedlicher thermischer und elastisch-plastischer Eigenschaften von Keramik- und Metallphase generiert werden, sollen in Kooperation mit dem Projekt **MM1** (LS – Metallische Werkstoffe BT) analysiert werden. Das lokale Verformungs- und Delaminationsverhalten an der Grenzfläche Keramik/Metall ist Gegenstand von Untersuchungen mit Hilfe der Nanoindentertechnik im Projekt **OB2** (LS – WW 1 ER). Mechanische Messungen zum Zeitstandsverhalten bei hohen Temperaturen erfolgen in Kooperation mit dem Projekt **MW1** (LS WTM ER).