

KM 2 - Entwicklung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen durch reaktive Schmelzinfiltration

Projektleitung

Prof. Dr. Walter Krenkel

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth, Ludwig-Thoma-Str. 36 b, 95447 Bayreuth

Fragestellungen des Projekts

Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe und faserverstärkte Metallverbunde werden derzeit im Wesentlichen über Druckinfiltration hergestellt. Eine Besonderheit stellt das binäre System C-SiC dar, das aufgrund seiner relativ einfachen Durchführbarkeit beispielsweise bereits für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen (C/SiC- bzw. C/C-SiC-Werkstoffe) oder von Si-SiC-Keramiken industrialisiert wurde [1-3]. In diesem Vorhaben sollen die Prinzipien der Kapillarinfiltration nun für mehrphasige Metallschmelzen untersucht und für die Entwicklung neuartiger Verbundwerkstoffe angewandt werden. Die drucklose Infiltration von binären oder ternären Metalllegierungen in offenporige, kohlenstoffhaltige Preformen bietet unter anderem den Vorteil einer dimensionsstabilen Herstellung von Komponenten, ohne dass hierfür ein besonderer Formenaufwand benötigt würde. Durch die Verwendung von metallischen Mehrstoffsystemen sind wesentliche Verbesserungen in den Werkstoffeigenschaften gegenüber den bekannten C-SiC-Systemen zu erwarten.

Stand der Forschung

Die Infiltration von Metallschmelzen in offenporöse Strukturen kann aufgrund mangelnder Kapillarität, Benetzung und Reaktivität zumeist nur unter hohen Drücken und hohen Temperaturen erfolgen. So wird die Herstellung von z.B. Metcens oder faserverstärkter Metalle (Metal Matrix Composites - MMC) in der Regel mittels Druckinfiltrationsverfahren durchgeführt. Zur Herstellung von Kupfer-MMC werden üblicherweise Drücke von ca. 20 MPa und Temperaturen von ca. 850°C in verschiedenen Pressverfahren angewendet [4-5]. Bei allen beschriebenen Verfahren wirkt sich der aufgebrachte Druck während des Infiltrationsvorganges negativ auf die Preform oder das Fasergerüst im Werkstoffgefüge aus. Ähnliches gilt auch für die Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten Magnesium-MMC [6-7].

Eigene Vorarbeiten

Ausgehend von der reaktiven Schmelzinfiltration von hochreinem Silizium wurden in ersten Versuchen Legierungen aus einem karbidbildenden und einem nicht-reaktiven Metall in poröse C/C-Strukturen infiltriert. Kupfer-Titan-Legierungen mit Ti-Gehalten bis 60 At.-% führten zu einem C/C-Kupfer-Titancarbid Verbundwerkstoff mit hohen mechanischen Festigkeiten [8-10]. Erste Untersuchungen mit der Schmelzinfiltration von monolithischen Kohlenstoff-Preformen haben bereits die grundsätzliche Machbarkeit der Infiltration von Nicht-Siliziumlegierungen in poröse Strukturen aufgezeigt. Oberflächennahe Reaktionen sind die Voraussetzung für die Benetzung und Infiltration von porösen C-Preformen mit Metallschmelzen. Keramische Werkstoffe und Kohlenstoff lassen sich durch reaktionsträge, nicht karbidbildende Metalle meist schlecht benetzen und weisen teilweise Benetzungswinkel von $> 90^\circ$ auf. Bei Verwendung von Legierungen ist daher mindestens ein reaktives, karbidbildendes Metall zu verwenden, da dieses an der Grenzfläche anfänglich in Form einer Redoxreaktion reagiert, wodurch eine Änderung der physikochemischen Oberflächeneigenschaften hervorgerufen wird. Karbidbildende Metalle besitzen eine unterschiedlich hohe Reaktivität gegenüber Kohlenstoff, wobei Ti, Zr und Hf zu den starken, Mo, W und Cr zu den schwachen Carbiddbildnern zählen, während V, Nb und Ta eine Mittelstellung einnehmen.

Ziele des Projekts

Bevorzugte Metallschmelzen für eine Reaktionsinfiltration sind Si-, Ti-, Mg-, Al- und Cu-Legierungen. Allgemein gilt, dass die Benetzungsvorgänge von extrem sensitiver Natur sind und von den Prozessbedingungen und Zuständen der realen Oberflächen stark abhängen. Folglich sind die chemischen Voraussetzungen für eine ausreichende Benetzung zu schaffen, um durch Legierungsauswahl und Oberflächeneinstellung die angestrebte Infiltration schmelzflüssiger Phasen und um einen günstigen Reaktionsgrad im Interfacebereich zu erreichen.

Als Substratmaterialien ist bevorzugt die Verwendung sowohl von porösen Kohlenstoffkörpern, die durch Pyrolyse von Holzwerkstoffen gewonnen werden, wie auch von kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoffen mit translaminaren Porenkanälen vorgesehen. Die resultierenden Werkstoffe sind mehrphasig und heterogen aufgebaut und bestehen aus mindestens drei Phasen (Metall, Keramik, Kohlenstoff). Der Keramikanteil soll im Wesentlichen aus Karbiden bestehen, die sich durch Entmischung aus der Schmelze sowie durch Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Metall und Kohlenstoff bilden. Kohlenstoffhaltige Füller bzw. geeignete C-Löslichkeiten sollen gezielt zur Karbidbildung genutzt werden. Als bevorzugte Carbiddbilder können vorerst Silizium und Titan eingesetzt werden, während beispielsweise Kupfer und Kupferlegierungen den Hauptanteil der Matrix bilden können. Nach der Erarbeitung eines

detaillierten Verständnisses für dieses System sollen darauf aufbauend weitere aussichtsreiche Legierungssysteme (z.B. auf Basis von Fe, Co und Ni) systematisch erforscht werden. Ziel des Vorhabens sind neuartige Verbundwerkstoffe beispielsweise mit erhöhter Leitfähigkeit, gesteigerter Bruchzähigkeit und verbesserten tribologischen Eigenschaften durch die Kombination weicher und harter Metall- und Karbidphasen. Es ist geplant auch bauteilrelevante Versuchsmuster (z.B. Reibringe, Rohre) durch die Entwicklung von gut benetzbaren und in genügend großen Abmessungen infiltrierbaren Preformen, die in Lehrstuhleigenen Ofenanlagen unter Inertgas mit binären oder ternären Metallschmelzen reaktionsinfiltriert werden, herzustellen und thermomechanisch zu testen.

Literatur zum Thema

- [1] W. Krenkel, *Advances in Ceramic Matrix Composites IX* (Eds.: N.R. Bansal, J-P. Singh, W.K. Kriven, H. Schneider), *Ceramic Transactions*, Volume **153**, 2003, pp. 103-123
- [2] W. Krenkel, *American Ceramic Society, Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume **24**, Issue 4, 2003, pp. 471-476
- [3] W. Krenkel, *American Ceramic Society, Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume **24**, Issue 4, 2003, pp. 583-592
- [4] S. M. Vincent and G. M. Michal, *Proceedings and Fabrication of Advanced Materials III* (V. A. Ravi et al.), 1994, pp. 15-24
- [5] G. Kolb und W. Buchgraber, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Hamburg-Harburg, 5.-7.10.1999.
- [6] O. Öttinger, W. Schäff, C. Hausmann, T. Heyne, and R. F. Singer, *11th International Conference on Composite Materials*, Australia, 14.-18.7.1997.
- [7] W. Schäff, F. Heinrich, C. Körner und R. F. Singer, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Hamburg-Harburg, 5.-7.10.1999.
- [8] J. Schmidt, M. Frieß, W. Krenkel, in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde* (B. Wielage, G. Leonhardt (Hrsg.)), Wiley-VCh, Weinheim, 2001
- [9] J. Schmidt, M. Frieß, W. Krenkel, in *Proceedings of the 10th International Congress and 3rd Forum on New Materials, CIMTEC*, Florenz/Italien, 14.-18. Juli 2002
- [10] J. Schmidt, M. Frieß, W. Krenkel, *Deutsches Patent 101 43 015*, 2003

Dissertationsthemen

Thema 1: „Drucklose Kapillarinfiltration von Kohlenstoffpreformen mit karbidbildenden Kupferlegierungen.“

Innerhalb der Dissertation sollen offenporige Kohlenstoffpreformen mit translaminaren Kanalsystemen entwickelt und ihre Eignung für eine drucklose, reaktive Schmelzinfiltration mit karbidbildenden Kupferlegierungen systematisch untersucht werden. Es soll ein detailliertes Verständnis zur Steuerung des Benetzungsverhaltens durch die Ausbildung von sekundären Karbidschichten an der Kohlenstoff-Metall Grenzfläche erarbeitet werden.

Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten

Die Arbeiten der Stipendiaten sind eng verknüpft mit den Forschungsschwerpunkten des Lehrstuhls. So ist die Entwicklung von porösen Preformen auch Thema der Arbeitsgruppen „Precursorkeramik“, „Verbundkeramik“ und „Pulvertechnologie“, deren Leiter (Dr. Motz, Dr. mont. Simon und Dipl.-Ing. Lehmann) zusätzlich zum Lehrstuhlinhaber eine fachliche Betreuung der wissenschaftlichen Arbeiten gewährleisten.

Thermodynamische Berechnungen zu den Grenzflächenreaktionen zwischen Kohlenstoff-Preform und Infiltrationsschmelze werden in Zusammenarbeit mit dem Projekt **MM4** (LS Metallische Werkstoffe, BT) durchgeführt. Das Benetzungsverhalten von Kohlenstoff mit reaktiven Metallschmelzen wird in Kooperation mit dem Projekt **KM1** (LS Glas und Keramik, ER) untersucht, in dem Keramik/Metall-Verbundwerkstoffe durch Rapid-Prototyping hergestellt werden. Die aufgrund von Phasenbildungen während der reaktiven Schmelzinfiltration sowie unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der Gefügebestandteile (Kohlenstoff, Metallkarbid, Metall) generierten lokalen Eigenspannungsverteilungen werden in Zusammenarbeit mit dem Projekt **MM1** (LS Metallische Werkstoffe, BT) erforscht. Hochauflösende Gefügeuntersuchungen (REM, TEM) erfolgen am LS Metallische Werkstoffe, BT. Bruchmechanische und thermomechanische Untersuchungen werden in Kooperation mit dem Projekt **MW2** (LS Allgemeine Werkstoffeigenschaften, WW1, ER) durchgeführt. Die in dem Projekt entwickelten Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe werden als Substratmaterialien für das Projekt **OB3** (LS für Werkstoffverarbeitung, BT) zur Verfügung gestellt, in dem Environmental Barrier Coatings erforscht und entwickelt werden.