

## **KM 3 - Entwicklung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen durch reaktive Precursorinfiltration**

### **Projektleitung**

Dr. Günter Motz, Prof. Dr. Walter Krenkel

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth

### **Fragestellungen des Projekts**

Für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich chemisch und physikalisch stark beanspruchter Bauteile ist die Kombination typischer Materialeigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe wie beispielsweise Keramik und Metall sehr interessant. So zeichnen sich Keramiken vor allem durch ihre hervorragende Temperaturstabilität, das tribologische Verhalten, die niedrige Dichte und die gute Korrosionsbeständigkeit aus. Negativ wirkt sich jedoch ihr sprödes und kerbempfindliches Verhalten aus, das zu einer geringen Schadenstoleranz führt. Die meisten gebräuchlichen Metalle sind dagegen duktil und sehr gut formbar. Allerdings verschlechtern sich bei höheren Temperaturen die mechanischen Eigenschaften und die Korrosions-/Oxidationsstabilität drastisch. Durch eine geeignete Kombination der jeweiligen Materialeigenschaften könnte beispielsweise die Oberflächenhärte, die Verschleißbeständigkeit sowie die chemische Beständigkeit von Metallen durch die Kombination mit Keramiken wesentlich verbessert werden, ohne dass sich jedoch der erhaltene Verbundwerkstoff so spröde verhält wie Keramik. Ein bereits weit verbreitetes Beispiel hierfür sind Cermets, die insbesondere als Schneidwerkzeuge eingesetzt werden. Im Falle der Cermets wird die harte Keramik in Form feiner Partikel in ein Metall wie Stahl oder Kobalt eingebracht. Das Metall sorgt dabei sowohl für eine beschleunigte Wärmeabfuhr als auch für eine verbesserte Zähigkeit des Schneidwerkzeugs. Hergestellt werden Cermets durch das Einbringen von Keramikpulvern in die entsprechende Metallschmelze, wobei jedoch je nach der Verteilung von Pulver und Metall sowohl weiche als auch harte Zentren im Bauteil auftreten können. Besser geeignet ist jedoch ein Infiltrationsverfahren, bei dem der vorgesinterte poröse Keramikformkörper, der bereits über die gewünschte Geometrie des Bauteils verfügt, mit der Metallschmelze aufgefüllt wird. Dies erfolgt beispielsweise durch das Tauchen eines Keramikschwammes in eine Metallschmelze. Bei geeigneter Porengeometrie saugt sich das flüssige Metall durch die Kapillarkräfte der Poren in den Keramikkörper. Optimiert wurde dieses Verfahren dahingehend, dass bei hohem Druck (bis zu 4000 Bar) und bei Temperaturen bis 1500 °C gearbeitet wird.

Nachteilig an diesem Verfahren sind jedoch die hohen Prozesstemperaturen, die immer über dem Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls liegen müssen sowie die aufwändige Herstellung der porösen keramischen Vorkörper. Auch die gezielte Einstellung von Porositäten im Verbundwerkstoff lässt sich kaum realisieren. Die Festigkeit der Cermets wird insbesondere von der Grenzfläche zwischen dem Metall und der Keramik beeinflusst. Zum Abbau thermisch induzierter Spannungen insbesondere bei hohen thermischen Wechselbelastungen ist ein gradueller Übergang der jeweiligen Eigenschaften vor allem der Wärmeausdehnungskoeffizienten wünschenswert.

Aus den angesprochenen Problemen ergibt sich die Frage, ob es möglich ist, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Metall/Keramik-Verbundwerkstoffen zu entwickeln, das eine flexiblere Herstellung von Bauteilen bei deutlich tieferen Prozesstemperaturen erlaubt. Zudem sollten die Eigenschaften dieses Materials in einem weiten Bereich zwischen Keramik und Metall sowie hinsichtlich der Porosität variierbar sein. Entscheidend für die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes ist eine genaue Kenntnis der an den Grenzflächen ablaufenden Reaktionen und Diffusionsprozesse. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind auch für andere Bereiche, in denen Metalle mit Keramiken in Verbindung kommen (z.B. Cermets), nutzbar.

### **Stand der Forschung**

Es gibt eine Vielzahl von Beispielen, bei denen reaktive Metallschmelzen (z.B. Silizium, Aluminium) sowie reaktive Gase (z.B. Chlorsilane aber auch SiO) insbesondere mit Kohlenstoffmaterialien zu harten keramischen Verbindungen reagieren. Für die Reaktion von siliziumorganischen Precursoren mit Metallen zu harten Phasen während der Pyrolyse sind jedoch nur wenige Verfahren bekannt. So entwickelten Greil et al. [1-3] durch die Reaktion von Polysiloxanen mit eingelagerten metallischen Füllstoffen ein neues Verfahren zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe. Hierbei reagieren die eingelagerten Metallpartikel wie Ti, Cr, V, Si, aber auch B, CrSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> oder AlN mit den bei der Pyrolyse des Precursors entstehenden Zersetzungsprodukten zu Hartstoffteilchen. Dieses als AFCOP (Active Filler Controlled Process) bezeichnete Verfahren reduziert sowohl die Volumenschwindung während der Precursorpyrolyse als auch die Porenbildung und ermöglicht so die Near-Net-Shape-Herstellung keramischer Bauteile aus siliziumorganischen Precursoren.

Ähnliche Versuche führte Weisbarth [4] mit nichtoxidischen Precursoren durch. Hierbei wurden unterschiedlich vernetzte N-Methyl-Polyborosilazane zusammen mit dem entsprechenden Metallpulver (Cr, Ta, Ti, Li) vermahlen, teilweise zu Formkörpern verpresst und bei 1400 °C pyrolysiert. In allen Fällen ließ sich die keramische Ausbeute durch Reaktion gasförmiger Abspaltungsprodukte mit den Metallpartikeln erhöhen. Die metallischen Partikel reagierten

stets vollständig zu den entsprechenden kristallinen carbidischen und/oder nitridischen Phasen. Des Weiteren konnte der Anteil und die Art der gebildeten Metallcarbide und -nitride durch die Menge des eingesetzten Metallpulvers und dessen Morphologie beeinflusst werden.

Breme und Mitarbeiter [5] beschreiben einen neuen schmelz- bzw. pulvermetallurgischen Weg zur Erzeugung eines verschleißbeständigen Titan-Matrix-Verbundwerkstoffes. Durch die Reaktion von cp-Titan (commercial pure Ti) mit FeB kommt es bei 850 bis 1050 °C und einer Reaktionszeit von 3 bis 24 Stunden zur Ausscheidung der keramischen Hartphase TiB. Dieses Verfahren ermöglicht sowohl eine homogene Verteilung der harten Phase im Titan als auch eine Anreicherung in besonders abrasiv belasteten Bereichen.

### **Eigene Vorarbeiten**

Ein wesentliches Arbeitsgebiet des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe ist die Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung präkeramischer Polymere im Stoffsystem Si-C-N [6,7]. Die Charakterisierung umfasst dabei die gesamte Herstellungskette, ausgehend vom Precursor über die Vernetzung und Pyrolyse bis hin zur Ermittlung der Material- und Werkstoffeigenschaften der Precursorkeramiken [8,9]. Die im Technikumsmaßstab selbst hergestellten Polysilazane werden als Ausgangsmaterial für CMCs, keramische Fasern und für Beschichtungen verwendet [7]. In Vorarbeiten wurde bereits nachgewiesen, dass die Precursorschichten auf fast allen Metallen hervorragend haften [10,11]. Neueste Untersuchungen belegen, dass diese innige Haftung zwischen Schicht und Substrat unter geeigneten Bedingungen Diffusionsprozesse ermöglicht. So führt die Beschichtung von Titan und TiAl6V4 mit Polysilazanen während der sich anschließenden Pyrolyse bis 950 °C zu Gradientenschichten. Diese bestehen an der Oberfläche hauptsächlich aus Titanitriden, -carbiden und -siliziden, so dass die Oberflächenhärte den vierfachen Wert des Grundsubstrates erreicht. Der Anteil an Fremdatomen (N, C, Si) sowie die Härtewerte nehmen in Richtung der Substratmitte kontinuierlich ab und erreichen in einer Tiefe von ca. 50 µm wieder die eigentlichen Substratparameter. Dieser nahezu stufenlose Übergang von der keramischen Oberfläche zum metallischen Grundsubstrat gewährleistet eine sehr gute Haftung der Schicht, da Spannungen durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten ausgeglichen werden.

### **Ziele des Projekts**

Übergeordnetes Ziel dieses Vorhabens ist die Entwicklung von Metall/Keramik-Verbundwerkstoffen. Diese sollen durch die Reaktion von nichtoxidischen Precursoren mit geeigneten Metallen hergestellt werden. Die Charakterisierung umfasst sowohl die an den

Grenzflächen während der Pyrolyse ablaufenden Reaktionen und die Untersuchung der zu erzeugenden Gradientenschichten als auch die werkstoffwissenschaftliche Untersuchung der erhaltenen Materialien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften (Härte, Verschleiß, Sprödigkeit), aber auch ihrer chemischen und thermischen Stabilität. Durch Variation des Metallanteils im Verhältnis zum Precursor sollen die Materialeigenschaften von vorwiegend keramisch bis metallisch eingestellt werden. Wie in den Vorarbeiten schon erwähnt wurde, ist diese Variation auch über die Pyrolysetemperatur und -dauer möglich.

Die Reaktivität der Metalle mit dem präkeramischen Polymer ist bei der neuartigen Herstellung von Keramik-Metall-Verbundwerkstoffen über die Precursorroute von entscheidender Bedeutung. Daher sollen zunächst neben Titan auch andere Carbid-, Nitrid- und Silizidbildende Metalle dahingehend untersucht werden, ob durch die Infiltration oder die Beschichtung mit einem präkeramischen Polymer (insbesondere Silazane) und einer nachfolgenden Wärmebehandlung gezielt keramikartige Phasen in den Grenzflächen erzeugbar sind. Um diese Reaktion zum Aufbau von Formkörpern zu nutzen sollen zwei Wege beschritten werden. Einerseits eignen sich offenporöse Sintermetalle, deren Porositätsart und -anteil variierbar sind. Dadurch lassen sich verschiedene Mengen des Precursors infiltrieren, so dass eine möglichst vollständige Auffüllung oder nur eine Beschichtung aller Oberflächen erreicht wird. Andererseits sollen entsprechende Metallpulver mit dem Precursor zunächst vermischt oder beschichtet werden. Die sich anschließende Formgebung erfolgt durch Pressen. Bei beiden Varianten liegt nach der Infiltration und einer nötigenfalls durchzuführenden Vernetzung des Precursors ein Metall/Kunststoff-Verbund vor, der sich gut mechanisch nachbearbeiten lässt. Die Überführung in den Metall/Keramik-Verbundwerkstoff erfolgt durch Pyrolyse unter den entsprechenden Bedingungen. Durch Variation der Precursorzusammensetzung (Si, C, N), der Pyrolyseprogramme und -atmosphären lassen sich sowohl die chemische und thermische Beständigkeit als auch die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes in einem weiten Bereich variieren.

### **Literatur zum Thema**

- [1] D. Suttor, T. Erny, P. Greil, H. Goedecke, T. Haug, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 1831.
- [2] P. Greil, J. Europ. Ceram. Soc. **18** (1998) 1905.
- [3] P. Greil, Adv. Eng. Ceram. **2** [6] (2000) 339.
- [4] R. Weisbarth, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn 2003.
- [5] J. Breme, F. Aubertin, M. Bram, M. Hamentgen, BIOMaterialien **2** (2001) 175.

- [6] G. Motz, Y. Albrecht, M. Günthner, G. Ziegler, 4th Int. Conf. THE Coatings in Manuf. Engineering, Erlangen/Germany, (2004) 149.
- [7] G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler, Ceramic Engineering Science Proceeding **21** (2000) 307.
- [8] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, W. Weibelzahl, S. Traßl, J. Mater. Chem. Phys. **61** (1999) 55.
- [9] S. Traßl, D. Suttor, G. Motz, E. Rößler, G. Ziegler, J. Europ. Ceram. Soc. **20** (2000) 215.
- [10] G. Motz, G. Ziegler, Proc. Seventh Conf. & Exhibition of the Europ. Ceram. Soc. **1** (2001) 475.
- [11] G. Motz, T. Kabelitz, G. Ziegler, Proc. 8th Conf. & Exhibition of the Europ. Ceram. Soc., Key Eng. Mat. **264-268** (2004) 481.

### **Dissertationsthemen**

Thema 1: „Erzeugung und Charakterisierung von Gradientenschichten durch die Reaktion von Metallen mit SiCN-Precursoren“.

Thema 2: „Verfahrensentwicklung und werkstoffwissenschaftliche Charakterisierung von Metall/Keramik-Verbundwerkstoffen mit variierendem Verhältnis Metall/Keramik“.

### **Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten**

Das Thema des beantragten Projektes ist eng verknüpft mit anderen Arbeitsschwerpunkten innerhalb der Precursorarbeitsgruppe (Precursorschutzschichten, Keramikfasern) sowie mit anderen Forschungsschwerpunkten des Lehrstuhls insbesondere in der Arbeitsgruppe Verbundkeramik (Prof. Krenkel, Dr. Simon), wo ebenfalls ein großes Interesse an der Problematik der Grenzflächen besteht. Somit sind ein interdisziplinäres Arbeiten und eine umfassende Betreuung nicht nur durch den Antragsteller gewährleistet.

Da das beantragte Thema sowohl im Bereich von Keramiken als auch von Metallen angesiedelt ist, ergeben sich eine Vielzahl von Kooperationsmöglichkeiten mit ausgewiesenen Fachleuten, die an diesem Graduiertenkolleg beteiligt sind. Dies betrifft im Bereich der Metalle

vor allem Herrn Prof. Glatzel, Herrn Prof. Singer und Herrn Prof. Göken sowie Herrn Prof. Greil und Frau Prof. Willert-Porada für die Keramiken.