

## **KM 4 - Flächige FGM-Bauteile mit einem nichtlinearen Keramik-Metall Zusammensetzungsgradienten**

### **Projektleitung**

Prof. Dr. Monika Willert-Porada

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Universität Bayreuth

### **Fragestellungen des Projekts**

Die erfolgreiche Entwicklung von Gradientenwerkstoffen (FGM für Functionally Graded Materials) mit gegenüber beschichteten Metallen erheblich verbesserter Thermoschockbeständigkeit ist bisher nur bei keramisch-metallischen Modellkörpern gelungen [1,2]. Als wesentliches Ergebnis jahrelanger Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften solcher Testkörper, hier insbesondere der Rissausbreitung als Funktion des Zusammensetzungsgradienten ergibt sich, dass für jede Bauteilgeometrie eine „weight function analysis“ erforderlich ist, mit deren Hilfe die Einstellung des optimalen Zusammensetzungsgradienten an die Bauteilgeometrie vorgenommen werden muss [3].

Die Fragestellungen des Projektes lauten:

1. Welche Zielgrößen hinsichtlich Energiefreisetzungsrate  $G$  und Grenzflächen Adhäsion  $G_c$  sind für Keramik-Metall-Bauteile mit DIN A5-Größe erforderlich um eine vollständige Thermoschockbeständigkeit in Brennkammern von stationären Gasturbinen bei Temperaturen im Bereich von 1300 - 1400°C zu erzielen? Diese Frage muss mittels Modellierung und Simulation geklärt werden.
2. Sind solche mechanischen Grenzwerte mittels pulvermetallurgischer Verfahren erzielbar? Hierfür ist eine systematische Untersuchung „geometrieähnlicher“ Bauteile mit Hilfe einer gut quantifizierbaren Herstellungsmethode erforderlich.
3. Ausgehend vom Stand der Technik sollen neue Verfahren, basierend auf dem Einsatz eines atmosphärischen Mikrowellenplasma auf ihre Eignung zur Sinterung von flächigen Bauteilen aus metallisch-keramischen Gradientenwerkstoffen untersucht werden.
4. Durch Vergleich der erzielbaren Werkstoff- und Bauteileigenschaften eines Plasma Sinterverfahrens mit bestehenden Spritzverfahren, wie dem APS oder VPS (atmosphärisches bzw. Vakuum-Plasmaspritzen) sollen Grundlagen für die Herstellung gesinter-

ter, dichter FGM-Bauteile erarbeitet und darauf aufbauend eine FGM-spezifische 3D-Gefüge-Eigenschaftskorrelation über mehrere Größenskalen entwickelt werden.

### **Stand der Forschung**

Insbesondere für dicke Wärmedämmschichten ergibt eine Gradierung der Zusammensetzung eine Verringerung der lokalen thermomechanischen Spannungen, wobei allerdings die Steigung und Form des Zusammensetzungsgradienten einen erheblichen Einfluss auf die Lage und Höhe der Spannungen hat [4]. Zahlreiche Verfahren zur Erzeugung eines Zusammensetzungsgradienten basieren auf pulvermetallurgischen (PM) Techniken oder auf Pulverspritzverfahren [2, S. 61-80]. Allerdings sind zur Verdichtung der FGM-Körper mittels Sintern ausschließlich Heißpressverfahren eingesetzt worden, die zu unerwünschten Spannungszuständen im Bauteil führen und für gebogene flächige Bausteine eher ungeeignet sind. Mehrphasen-Gradienten sind damit nicht erzielbar. Spritzverfahren sind für flächige Bauteile gut geeignet, doch liefern sie korrosionsanfällige poröse Keramikschichten.

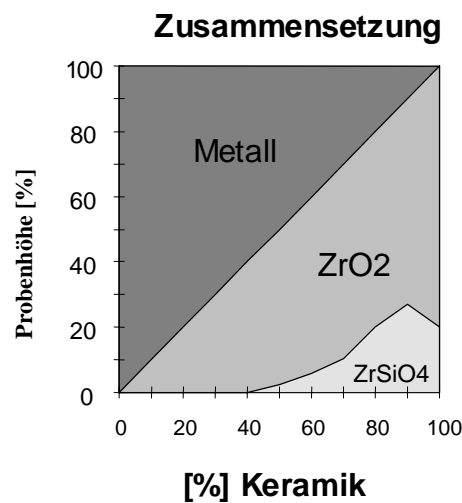
Für die Übertragung der Ergebnisse einer Modellgeometrie auf Bauteile mit industriell relevanten Abmessungen, z.B. auf 20 x 20 cm<sup>2</sup> bis 30 x 30 cm<sup>2</sup> große gebogene, dichte FGM-Platten für bestimmte Bereiche der Brennkammern in Turbinen, gibt es bisher keine Methoden. Insbesondere ist unklar, welche experimentellen Verfahren die Feinheit der räumlichen Auflösung der Zusammensetzungsgradierung ergeben könnten, die erforderlich ist, um die gewünschte Spannungsverteilung zu verwirklichen. Da zudem jedes Verfahren bestimmte „inhärente“ Spannungen erzeugt – Heißpressen andere als thermisches Spritzen, druckloses Sintern oder Aufdampfverfahren - ist eine grundsätzliche Untersuchung zumindest eines Verfahrensweges für die Übertragung der Modellierungsergebnisse auf reale Bauteile erforderlich.

### **Eigene Vorarbeiten**

Eigene Vorarbeiten im SFB 316 und im Rahmen nachfolgender bilateraler Kooperationen (Dissertation D. Danz, AG Prof. Reimers, HMI Berlin) liefern die Grundlagen für eine pulvermetallurgische Herstellung von Gradientenwerkstoffen mit einem teilweise nichtlinearen 3-Phasen-Gradienten, wie in Abbildung 1 dargestellt [5]. Die Verdichtung der kaltgepressten pulvermetallurgischen Modellkörper erfolgte mittels Mikrowellensinterung im Temperaturgradienten. Das Werkstoffkonzept ist auch auf weitere keramische Zusammensetzungsgradienten übertragen worden [6]. Die Thermoschockbeständigkeit im Bereich 1300°C-70°C (Brennergastemperatur 1550°C) ist an zylindrischen Proben mit bis zu 34 mm Durchmesser untersucht worden – es ergab sich gegenüber gleichdicken Spritzschichten eine Erhöhung der

Zykluszahl um das 40-fache [7]. Eigenspannungsmessungen zeigten, dass der Einsatz einer zweiten keramischen Phase entscheidend für die Reduktion der Eigenspannungen ist [4].

Mit dem PM-Verfahren können nur bestimmte Schichtdicken für die einzelnen Zusammensetzungen im Gradienten realisiert werden. Auch hinsichtlich Vergrößerung der Probenabmessungen sind alle bisher erprobten Formgebungstechnologien ungeeignet. Dabei kann als gesichert angenommen werden, dass bei Veränderung der Gesamtabmessungen auch die Größenskala der einzelnen Zusammensetzungsänderungen angepasst werden muss, um definierte innere Spannungszustände zu realisieren. Dazu ist die Erprobung neuer Herstellungstechnologien unbedingt erforderlich.



**Bild 1:** Verlauf des Zusammensetzungsgradienten über die Probenhöhe im Stoffsystem 8Y-ZrO<sub>2</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>-NiCr8020

### Ziele des Projekts

Das Forschungsvorhaben zielt ab auf die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur pulvermetallurgischen Herstellung von flächigen Bauteilen mit einem teilweise nichtlinearen Mehrphasen-Zusammensetzungsgradienten. Im Vordergrund der Entwicklung steht die simultane Formgebung und Verdichtung durch Sintern, die es ermöglichen sollte, die mittels Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungs-Analyse an Modellbauteilen ermittelte „ideale“ Verteilung innerer Spannungen auch auf flächige Bauteile zu übertragen.

Der Funktionsgradient soll bei Dauereinsatztemperaturen von bis zu 1350°C auf der keramischen Seite stabil bleiben. Entsprechend muss die keramische Zone des FGM-Bauteils neben einer Oxidations- und Korrosionsstabilität auch eine ausreichende Wärmedämmung bewirken. Diese Eigenschaftskombination ist für die Drei-Phasen-FGM's nachgewiesen worden [6,7].

Nunmehr sollten weitere Seltenerdsilikate untersucht und insbesondere durch enge Zusammenarbeit mit Partnern im Graduiertenkolleg auch geeignete pulvermetallurgisch zu verdichtende Superlegierungen erprobt werden, mit dem Ziel, die durch den Hochtemperaturoxidation entstehenden Oxide als Silikate abzubinden und so die metallreiche Zone des FGM dauerhaft vor weiterem Angriff der Atmosphäre zu schützen.

Zunächst soll ausgehend von dem bekannten 3-Phasigen Stoffsystem und kommerziell erhältlicher Software das mechanische Anforderungsprofil ermittelt und daraus die Geometrie des Zusammensetzungsgradienten bestimmt werden.

Anschließend erfolgt mit Hilfe neuer, am Lehrstuhl vorhandener Techniken zur Formgebung des Zusammensetzungsgradienten und zur Sinterung die experimentelle Verifizierung an einer „mittleren“ Geometrie. Folgende Ziele sind zu erreichen:

1. Ausgehend von plastifizierten Metall-Oxid-Einzelschichten (kleine geeignete Spritzgussmaschine mit Werkzeug vorhanden) erfolgt Lamination der Einzelschichten durch Warmpressen (Abmessungen bis 25x25 cm möglich).
2. Durch mikrowellenunterstütztes Entbindern und Vorsintern werden gradierte poröse zweiphasige Vorformen erzeugt.
3. Durch Schlickerguss erfolgt die Fein-Anpassung der keramischen Komponenten an den berechneten Gradienten der Zusammensetzung.
4. Mittels einer atmosphärischen Mikrowellen-Plasma-Torch erfolgt die Versinterung der keramischen Schlicker mit der Metallmatrix. Die Temperatur und Eindringtiefe des Mikrowellen-Plasma in den Werkstoff kann durch geeignete Maßnahmen kontrolliert werden.
5. Zum Vergleich kommt als weiteres atmosphärisches Plasmaverfahren (Laser Assisted Microwave Plasma, (LAMP) zum Einsatz [8].

Für jeden Prozessschritt sollen die geometrischen Grenzbedingungen erfasst werden. Diese dienen im weiteren Verlauf des Vorhabens der Quantifizierung der Prozessgrenzen hinsichtlich geometriegleicher, großer Bauteile.

An den FGM-Bauteilen erfolgt die Charakterisierung hinsichtlich Wärmeleitfähigkeit Wärmedehnung und Festigkeit. Eigenspannungsmessungen unter einsatzrelevanten Bedingungen erfolgen ebenso wie Thermoschockversuche im zweiten Projektabschnitt an großen Bauteilen in Zusammenarbeit mit Großforschungsinstituten.

### **Literatur zum Thema**

- [1] S. Suresh, H. Mortensen, IOM Communications Ltd, The Institute of Materials, Book 698, ISBN 1 86125 063 0 (1998)
- [2] Special Issue Materials Science & Engineering, Vol. **362**, N°1-2, ( 2003) u. dort zitierte Literatur
- [3] H.-A. Bahr, H. Balke, T. Fett, I. Hifinger, G. Kirchhoff, D. Munz, A. Neubrandt, A.S. Semenov, H.-J. Weiss, Y.Y. Yang, *ibid*, S. 2-16
- [4] D. Dantz, Ch. Genzel, W. Reimers, Materials Sci. Forum Vols. **308-311** (1999) 829-836
- [5] M. Willert-Porada, R. Borchert, in Materials Science Forum Vol. **308-311**, Ed. W. Kaysser, TransTechPubl. (1999), 422-427
- [6] Borchert, Willert-Porada, Taut, PCT/DE 98/01465
- [7] M. Willert-Porada, R. Borchert, Hrsg. Fr.-W. Bach, H.-D. Steffens, KONTEC Gesellschaft für technische Kommunikation mbH, Hamburg, S. 284-294, 1999
- [8] Gerk, Willert-Porada, DE 199 511 43.8, (1999), Offenlegungsschrift DE 199 51 143 A1

### **Dissertationsthemen**

Thema für die ersten 3 Jahre:

Pulvermetallurgisch-basierte Einstellung eines geometriegerechten Zusammensetzungsgradienten im Stoffsystem  $ZrO_2$ - $ZrSiO_4$ -NiCr – Formgebung und Sinterung.

Darauf aufbauendes Thema:

Verfahrensentwicklung und vollständige thermomechanische sowie korrosive Charakterisierung geometriegleicher großer flächiger Keramik-Metall FGM-Bauteile.

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

Die Projektbetreuung umfasst experimentelle und theoretische Inhalte. Die experimentellen Techniken werden von Kollegiaten mit Unterstützung von Post-Doktoranden des Lehrstuhls für Werkstoffverarbeitung im Rahmen gemeinsamer experimenteller Arbeiten erarbeitet.

Die theoretische Weiterbildung erfolgt durch Vorlesungen, Übungen und gemeinsam organisierte Seminare, die sowohl in Erlangen als auch in Bayreuth stattfinden.

Experimentelle Methoden	Geräte & Techniken	Kooperationspartner
Pulverkeramische Herstellung von Gradienten-Gütekörpern	Mischen, Mahlen, Granulieren, PIM, Binderausbrennen, unterschiedliche Sinterverfahren	Prof. Greil, <b>KM1</b> Prof. Krenkel, <b>KM2</b> und <b>KM3</b>
Sintern der NiCr-Legierungen	Sintern hochwertiger PM-Superlegierungen	Prof. Singer, <b>MW1</b>
Sinter-Beschichtungstechnologie	LAMP, atmosphärisches Mikrowellenplasma	Am Lehrstuhl
Mechanische und Bruchmechanische Charakterisierung	Adhesion, Bruchzähigkeit	Prof. Krenkel, <b>KM1</b> und <b>KM3</b>
Charakterisierung der Gradientenwerkstoffe	XRD, REM-EDX, BET, PGV, TGA-FTIR/MS, Festigkeit, Zähigkeit, DMA, Härte und E-Modul über Nanoindentation, Wärmeleitfähigkeit und Thermoschock über Laser-Flash Thermoanalyse, Hochtemperaturkorrosion der NiCr-Legierungen	Prof. Göken, <b>MM2</b> Prof. Glatzel, <b>MM3</b> Prof. Krenkel, <b>KM2</b> Prof. Virtanen, <b>OB1</b>

Die thermomechanische Charakterisierung erfolgt mittels Messung der Restfestigkeit, Zähigkeit und Härte nach 10, 100 und 300 h Wärmebehandlungsdauer kombiniert mit Laser-Flash Untersuchungen zur Ermittlung der Rissbildung (plötzlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit). Diese Untersuchungen erfolgen in enger Zusammenarbeit mit Prof. Göken, Prof. Glatzel und Prof. Krenkel.