



## 1. Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

Technische Keramiken zeichnen sich durch herausragende thermomechanische Eigenschaften, eine hohe Härte sowie eine exzellente Korrosionsstabilität und chemische Beständigkeit aus. Grundlegendes Problem der monolithischen Keramiken ist jedoch das ausgeprägte Spröbruchverhalten, welches deren Einsatz in sicherheitsrelevanten Bereichen häufig nicht ermöglicht. Diese Lücke schließen die keramischen Verbundwerkstoffe bzw. Ceramic Matrix Composites (CMC), bei denen durch das Einbringen von keramischen Fasern in eine keramische Matrix ein quasi duktiler Bruchverhalten erzeugt wird, obwohl beide Komponenten des Verbundwerkstoffs inhärent spröde sind. Das Bruchverhalten der beiden spröden Komponenten wird im Verbund durch die Faser/Matrix-Bindung bestimmt, die meist durch eine Faserbeschichtung eingestellt wird. Die vorteilhaften Eigenschaften der monolithischen Keramiken bleiben in den Composites weitestgehend erhalten. Ziel der Faserverstärkung ist also nicht, wie bei metallischen oder polymeren Verbundwerkstoffen, eine Erhöhung der Festigkeit oder des E-Moduls, sondern eine Zähigkeitssteigerung [1, 2, 3].

Die nicht-oxidischen keramischen Verbundwerkstoffe sind am weitesten entwickelt und werden, ursprünglich für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt, seit Ende 1960 erforscht. Diese Verbundwerkstoffe bestehen aus Kohlenstoff- oder Siliziumcarbidfasern und einer Matrix, die sich ebenso aus Kohlenstoff und/ oder Siliziumcarbid zusammensetzt. Die bevorzugten Einsatzbereiche der genannten CMC-Werkstoffe findet man bei extremen thermomechanischen Bedingungen, unter denen metallische Superlegierungen versagen und CMC-Komponenten als Leichtbauwerkstoff Verwendung finden können. Unter dem Ausschluss von Sauerstoff bei über 2000 °C sind beispielsweise Materialien wie kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) die erste Wahl [3, 4, 5]. Im Vergleich dazu liegt die maximale Einsatztemperatur von metallischen Superlegierungen derzeit bei ca. 1150 °C [6]. Neben dem Einsatzgebiet in der Luft- und Raumfahrt z.B. als Raketendüse, Hitzeschutzkachel oder Nasenkappe von Raumfahrzeugen haben sich die nicht-oxidischen Verbundwerkstoffe auch im Ofenbau als Traggestell, als Heizer oder Isolationswerkstoff bewährt. Zudem sind die keramischen Verbundwerkstoffe aufgrund der guten Verschleißbeständigkeit in Tribologieanwendungen wie z.B. in Lagerwerkstoffen, Bremsscheiben oder Kupplungen etabliert [4].

Eine intrinsische Schwachstelle der nicht-oxidischen Verbundwerkstoffe ist die geringe Oxidationsbeständigkeit. Eine Beschichtung des Werkstoffs mit oxidischen Systemen zur Verbesserung der Oxidationsstabilität ist zwar möglich, durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten neigen diese Beschichtungen jedoch zum Abplatzen. Aus



diesem Grund ist der Langzeiteinsatz der nicht-oxidischen Composites bei hohen Temperaturen in oxidischer Atmosphäre oft nicht möglich. Dennoch werden insbesondere auf den Gebieten der Energiewandlung, Verkehrstechnik und Metallurgie neue Werkstoffe benötigt, die bei Temperaturen oberhalb 1000 °C auch an Luft oder in korrosiven Medien wie in Wasserdampfatmosphären über 10.000 h lang eingesetzt werden können. Die Werkstoffe helfen die Anforderungen an Energieeffizienz zu erfüllen oder ermöglichen Zukunftstechnologien. Diese Schlüsselposition nehmen die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe bzw. Oxide Fiber Composites (abgekürzt OFC, auch Oxide Ceramic Matrix Composite, OCMC bzw. Oxide/Oxide, Ox/Ox genannt) ein und sind daher seit den 90er Jahren im Fokus der Werkstoffforschung. Die Dichte der oxidischen Verbundwerkstoffe liegt bei unter 3 g/cm<sup>3</sup> im Gegensatz zu einer Dichte der Nickel-Basis Superlegierungen von 8 bis 9 g/cm<sup>3</sup> [7]. Bei gleichzeitig höherer thermischer Belastbarkeit im Vergleich zu Superlegierungen, verspricht dies bei Fluggasturbinen einen höheren Wirkungsgrad durch höhere Betriebstemperaturen bei reduziertem Kühlungsbedarf und letztlich einen geringeren Schadstoffausstoß. Weitere wichtige Charakteristika von OFC sind die oft vorliegende elektromagnetische Transparenz und die elektrische Isolation. Bereits heute werden die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe großflächig im Ofenbau für die Herstellung von Flammrohren oder Heißgasführungen eingesetzt [6, 8, 9, 10, 11].

Bei der Herstellung der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe können klassische keramische Verfahren oder Prozesse, die bei nicht-oxidischen CMC-Werkstoffen genutzt werden können, nur begrenzt eingesetzt werden. Um das gewünschte Werkstoffdesign, bestehend aus Fasern und einer Matrix zu synthetisieren, müssen neue Verfahrenskonzepte entwickelt werden, die zu dem einzigartigen Eigenschaftsprofil der Verbundwerkstoffe führen. Von C.G. Levi et al. [12] wurde 1999 zur Synthese von OFC ein neues Konzept diskutiert, das auf einer porösen Matrix basiert. Da eine Faserbeschichtung nicht erforderlich ist, stellt dieser Ansatz eine interessante Alternative zum bisherigen Werkstoffdesign mit Faserbeschichtung dar. Das aussichtsreiche Werkstoffkonzept mit Fasern, die in eine poröse Matrix eingebettet sind, ist der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Die weiteren Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe konzentrieren sich auf die Charakterisierung, die Auslegung von Bauteilen oder die Simulation des Werkstoffverhaltens.

## 1.2 Problemstellung

Die Herausforderung bei der Herstellung von porösen OFC ist die Synthese der Matrix. Durch das poröse Matrixdesign wird ein schadenstolerantes Bruchverhalten eingestellt, da die Matrix die Faserfilamente mechanisch entkoppelt und Spannungsüberhöhungen durch die Ausbildung von Rissystemen in der Matrix abgebaut werden, bevor einzelne Filamente versagen. Die bei der Herstellung von Keramiken übliche Sinterschwindung



muss bei der Synthese der Composites vermieden und stattdessen die Porosität erhalten werden, da die Fasern der Sinterschwindung entgegenstehen und es dadurch sonst zu Rissen beim Sintern kommt. Eine Strategie zur Vermeidung der Sinterschwindung ist eine hohe Gründichte, die durch das Formgebungsverfahren eingestellt werden kann. In der oft angewendeten kolloidalen Prozesskette ist die Konsolidierung, d.h. die Überführung des flüssigen, zumeist wässrigen Schlickers in eine selbsttragende Struktur aus Fasern und einer homogenen Matrix der wichtigste Schritt. Wird der Schlicker ohne eine Volumenänderung in die Matrix überführt, korreliert der Feststoffgehalt des Schlickers direkt mit der Gründichte der Matrix. Deswegen haben die verwendeten Schlicker häufig einen Feststoffgehalt von über 40 Vol.%. Der Nachteil eines hohen Feststoffgehalts ist die erhöhte Viskosität der Schlicker, die häufig zur unvollständigen Infiltration der Faserbündel führt und die Einstellung eines hohen Faservolumengehalts bei der Verarbeitung erschwert. Allein durch einen Schlicker mit einem hohen Feststoffgehalt ist es daher nicht möglich, oxidkeramische Verbundwerkstoffe mit verbesserten Eigenschaften zu synthetisieren. Eine weitere Besonderheit bei der Herstellung von OFC ist die Begrenzung der Sintertemperatur auf unter 1300 °C. Bei höheren Sintertemperaturen ist mit einer Degradation der oxidischen Keramikfasern zu rechnen. Dennoch sollte die Matrix eine ausreichende Festigkeit für eine Kraftübertragung aufweisen, da diese die mechanischen Eigenschaften des Composites bestimmt. Diesem Problem kann durch Rohstoffe mit unterschiedlicher Sinterkinetik entgegengewirkt werden. Im Hinblick auf einen späteren Einsatz bei hohen Temperaturen wirkt sich die getroffene Rohstoffauswahl auch auf die Alterungs- und Korrosionsbeständigkeit der Verbundwerkstoffe aus.

Insgesamt zeigt sich die Notwendigkeit, über die gesamte Fertigungskette hinweg geeignete Rohstoffe einzusetzen und Verfahren anzuwenden, um die Anforderungen an das Matrixdesign zu erfüllen und um oxidkeramische Verbundwerkstoffe mit herausragenden Eigenschaften zu fertigen.

### 1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für oxidkeramische Verbundwerkstoffe. Es wird das Werkstoffkonzept mit poröser Matrix verfolgt, bei dem eine Faserbeschichtung nicht notwendig ist. Die neuen Verbundwerkstoffe sollen sich durch eine hohe Festigkeit mit schadenstolerantem Bruchverhalten auszeichnen und den Langzeiteinsatz des Werkstoffs bei hohen Temperaturen und korrosiven Atmosphären ermöglichen. Die häufig gestellte Forderung nach komplexen Bauteilgeometrien sollte sich mit dem Verfahren realisieren lassen.

Zur Herstellung der Verbundwerkstoffe wird ein kolloidales Herstellungsverfahren eingesetzt. Durch die resultierende Partikelanordnung im Grünkörper soll Einfluss auf die



Sinterschwindung genommen werden. Das verwendete keramische Pulver im Wasser-basierten Schlicker hat eine bimodale Partikelgrößenverteilung, um die Sinterschwindung zu minimieren. Ein Netzwerk aus groben sinterträgen Partikeln steht einer Sinterschwindung entgegen, wird jedoch durch sinteraktive Nanopartikel verfestigt. Als Faserverstärkung dienen kommerziell erhältliche Gewebe aus keramischen Hochleistungsfaserverovings. Aus den infiltrierten Gewebelagen wird über einen Laminierprozess ein mehrlagiges Composite gefertigt. Nach der Verfestigung und dem Trocknen der kolloidalen Matrix findet der Sinterprozess bei Temperaturen von unter 1300 °C statt, damit eine Faserschädigung vermieden werden kann. Zur weiteren Verdichtung der Matrix des Verbundwerkstoffs nach der kolloidalen Formgebung werden Nachinfiltrationszyklen mit Precursoren zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften des Composites durchgeführt.

#### 1.4 Innovativer Ansatz und Vorgehensweise

Der innovative Ansatz der Arbeit ist ein Freeze-Casting Prozess, welcher zu einer porösen Oxidmatrix führt. Beim Freeze-Casting von Keramiken wird eine flüssige Suspension, bestehend aus den keramischen Partikeln und dem Dispersionsmedium, nach der Gießformgebung durch eine Temperaturabsenkung eingefroren. Das erstarrte Suspensionsmedium, z.B. Wasser oder Camphen, wird anschließend durch Sublimation von der festen in die gasförmige Phase überführt. Der letzte Schritt ist das Sintern der Keramik [13]. In der vorliegenden Arbeit wird ein Wasser-basierter Schlicker in eine feste rissfreie Matrix überführt. Beim Einfrieren des Composites wird das Wachstum der Eiskristalle gesteuert, was zu einer in-situ Verdichtung und Strukturierung der Matrix führt. Somit wird es, bedingt durch die partiell erhöhte Gründichte, möglich, eine schwindungsfreie poröse Matrix zu erzeugen. Die Verfahrensparameter beim Freeze-Casting werden abgestimmt und die resultierenden Wirkmechanismen gezeigt, um eine gefrierstrukturierte rissfreie Matrix zu erhalten.

Die Matrix wird erstmals aus den Komponenten Yttrium-Aluminium-Granat (YAG bzw.  $Y_3Al_5O_{12}$ ) und  $ZrO_2$  aufgebaut. Dies verspricht eine höhere Korrosionsbeständigkeit in Heißgasatmosphären bei über 1000 °C. Im System YAG und  $ZrO_2$  ist YAG die sinterträgere Komponente, welche das Partikelnetzwerk bildet, das einer Sinterschwindung entgegensteht. Das sinteraktive  $ZrO_2$  verfestigt die Matrix durch die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den YAG-Partikeln. Zur weiteren Verdichtung werden Nachinfiltrationen mit Zirkoniumoxidprecursoren durchgeführt.

Die Charakterisierung der Verbundwerkstoffe erfolgt auf Basis von Biegeversuchen, um die Vorteile der neuen Herstellungstechnologie zu evaluieren. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit der Matrix im Heißgas getestet und Auslagerungsversuche sollen erste thermomechanische Eigenschaften offenlegen.



Ein derartiges Konzept zur Herstellung von OFC wurde bisher noch nicht untersucht. Der Vorteil ist die Strukturierung der Matrix beim Freeze-Casting durch die Zugabe von Glycerin und Gelatine, was beim Gelation-Freezing [14, 15], bei dem zusätzlich ein Siliziumeintrag stattfindet, nur begrenzt möglich ist. Konzept bei den „Nano-Particle-Coagulation“ Verfahren ist die Abscheidung von Nanopartikeln auf dem groben Partikelnetzwerk [16]. Eine Beeinflussung der Partikelanordnung in der Größenordnung, wie es beim Freeze-Casting durch Kristallwachstum möglich ist, kann ebenso nicht durchgeführt werden. Charakteristisch für den vorgestellten Prozess ist die Überführung des Schlickers in einen festen Grünkörper ohne eine Volumenänderung. Der Formgebungsprozess und Trocknungsprozess sind getrennt. Damit ist auch die Verarbeitung von großvolumigen Faserarchitekturen möglich und das Verfahren grenzt sich z.B. vom WHIPOX-Prozess ab, bei dem eine Vortrocknung der infiltrierten Faserrovings vorgesehen ist, welche eine Volumenschwindung des Schlickers bedingt [17]. Bei der Formgebung kann zudem, im Gegensatz zur elektrophoretischen Infiltration [18] oder zum Schlickerguss [12], auf einfache Positiv- oder Negativmodelle zurückgegriffen werden und die Realisierung von komplexen Geometrien ist somit möglich.

## 2. Stand der Technik

### 2.1 Mikrostruktureller Aufbau von oxidischen Verbundwerkstoffen (OFC)

#### 2.1.1 Konzepte zur Einstellung des schadenstoleranten Verhaltens

Die faserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch ein schadens-tolerantes Bruchverhalten aus. Dabei muss dieses Bruchverhalten durch das Werkstoff-design eingestellt werden, da sowohl die keramischen Fasern als auch die keramische Matrix, wie die monolithischen Keramiken, inhärent spröde sind. Eine Schadenstoleranz wird beobachtet, wenn Spannungsüberhöhungen durch energiedissipierende Effekte abgebaut werden können. Diese beruhen bei keramischen Verbundwerkstoffen vor allem auf der Rissablenkung oder -umlenkung parallel zu den Fasern und der Faser/Matrix-Ablösung. Dadurch können die noch intakten Fasern trotz Rissen in der Matrix noch Last tragen und der Verbundwerkstoff versagt nicht vollständig. Das Werkstoffverhalten von CMC im Zugversuch in Abbildung 2.1 kann nach J.A. DiCarlo und S. Dutta [19] in die drei Bereiche unterteilt werden.

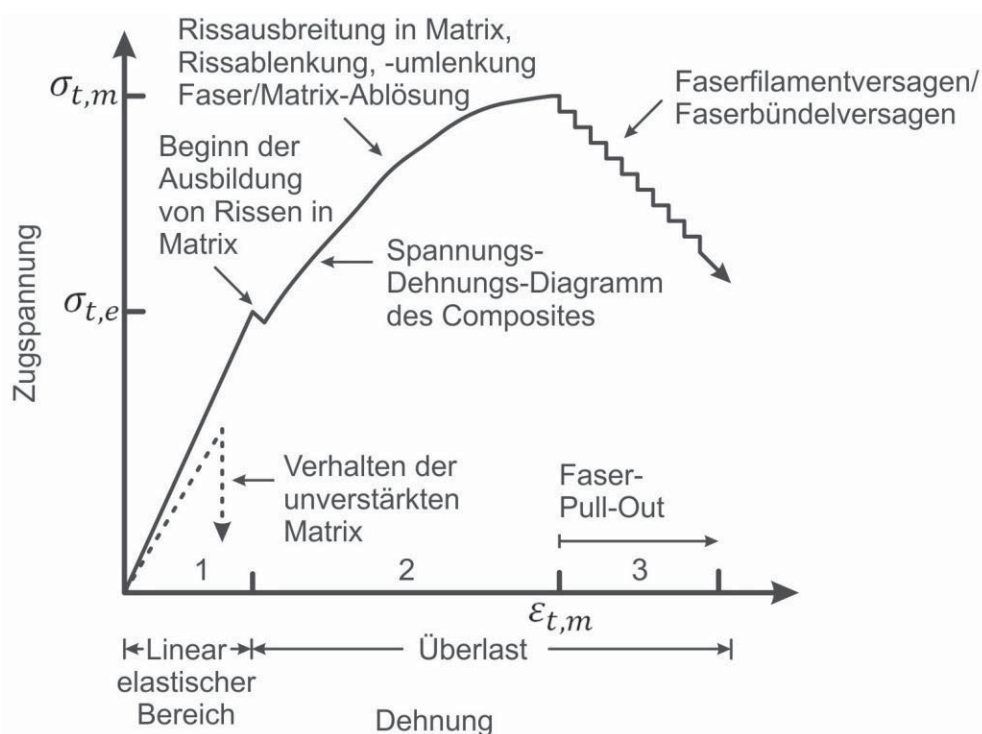


Abbildung 2.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines keramischen Verbundwerkstoffs im Zugversuch nach [19]

Im linear-elastischen ersten Bereich der Spannungs-Dehnungskurve kommt es zu keinerlei Schädigungen. Beim Überschreiten der Streckgrenze  $\sigma_{t,e}$  folgt ein nichtlinearer Bereich und es bilden sich, bedingt durch eine niedrige Bruchdehnung, in der Matrix Risse aus (Bereich 2). Die Risse werden durch eine schwache Faser/Matrix-Bindung

parallel zur Faser abgelenkt. Dennoch steigt die Spannung, da die Fasern Risse überbrücken und noch Last aufnehmen können. Nach dem Überschreiten der Höchstzugkraft  $\sigma_{t,m}$  fällt im dritten Bereich die Spannung bei der Bruchdehnung  $\varepsilon_{t,m}$  durch Faserbündelversagen ab. Der dominierende Mechanismus ist im „idealen“ Composite der Faser-Pull-Out.

Zur Einstellung des gewünschten Bruchverhaltens bei OFC laufen nach F. Zok [8] die in Abbildung 2.2 a dargestellten energiedissipierenden Mechanismen ab. In Abbildung 2.2 b, c und d sind die Strategien zur Einstellung der Faser/Matrix-Grenzfläche skizziert.

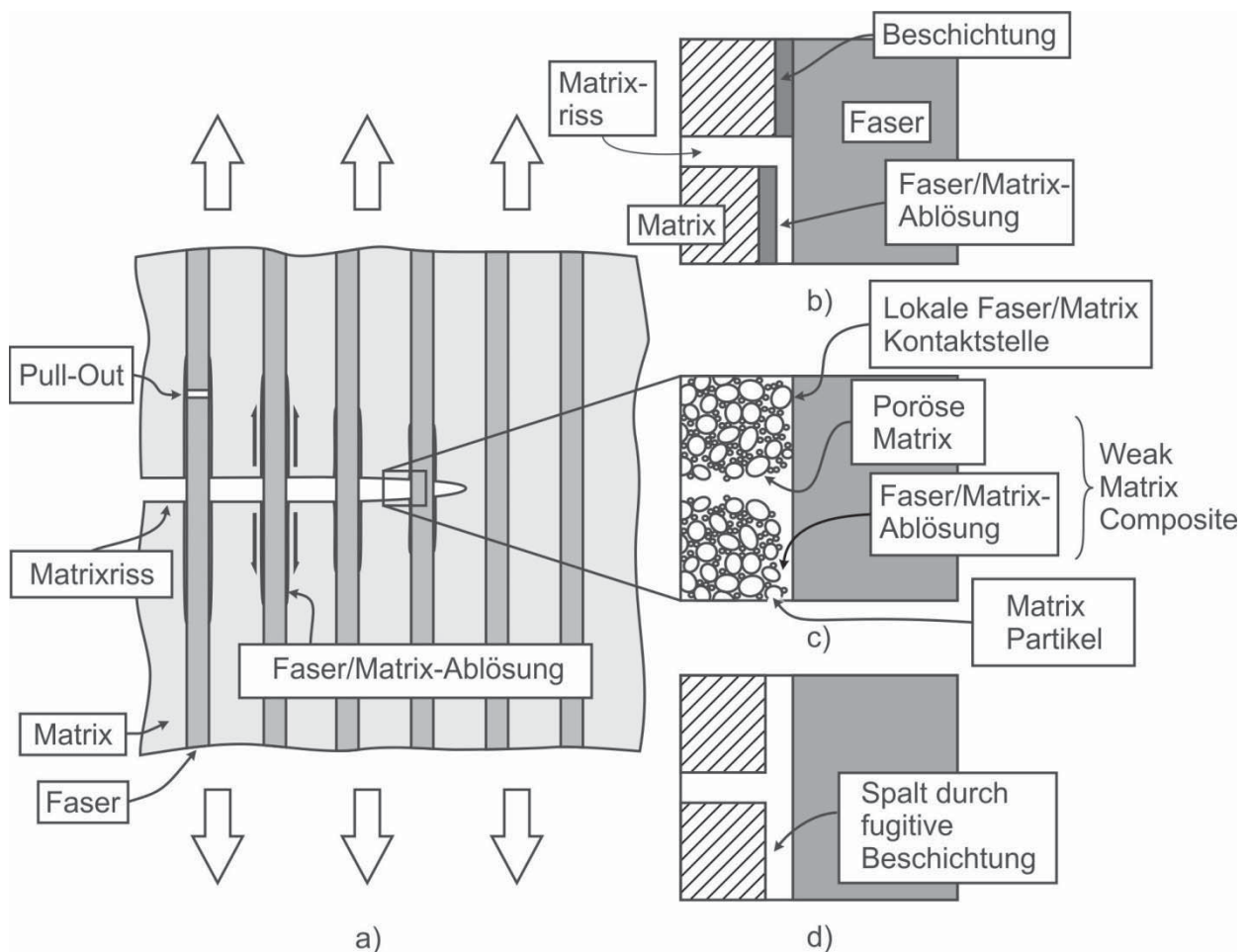


Abbildung 2.2 Faser/Matrix-Grenzfläche in oxidischen Verbundwerkstoffen nach [8]

- Überblick über energiedissipierende Mechanismen
- Grenzfläche mit Faserbeschichtung
- Grenzfläche bei poröser Matrix
- Spalt an der Grenzfläche durch fugitive Beschichtung

Bei der konventionellen Strategie wird die Faser/Matrix-Grenzfläche durch eine Faserbeschichtung eingestellt. In der Matrix sich ausbreitende Risse werden durch die Beschichtung an der Grenzfläche parallel zu Faser abgelenkt (Abbildung 2.2 b). Die Verbundwerkstoffe mit Faserbeschichtung werden den „Weak Interphase Composites“



(abgekürzt WIC) zugeordnet [20]. Als Faserbeschichtung eignen sich beispielsweise poröse Schichten oder Schichten mit Spaltbruchverhalten parallel zur Faseroberfläche. Eine andere Konzept sind fugitive Beschichtungen, die bei der Synthese ausbrennen und einen schmalen Spalt an der Grenzfläche erzeugen (Abbildung 2.2 d). Das Weak Interphase Konzept ist vor allem bei den nichtoxidischen Verbundwerkstoffen weit verbreitet. Bei der zweiten Strategie, wie in Abbildung 2.2 c ersichtlich, wird das schadenstolerante Verhalten durch eine poröse Matrix erreicht, welche die Fasern mechanisch entkoppelt. Die Faser/Matrix-Grenzfläche ist durch lokale Kontaktstellen von Partikeln und Faser gekennzeichnet. Bei den sogenannten „Weak Matrix Composites“ (WMC) mit einer Gesamtporosität  $\rho_b$  von ca. 30 Vol.%, bildet sich vor dem Faserfilamentversagen zunächst in der Matrix ein Rissystem aus. Der resultierende Spannungsabbau verhindert wiederum eine Risseinleitung in die Fasern [8, 20].

In Abbildung 2.3 wird das Werkstoffverhalten, basierend auf dem Ablösen der Matrix von der Faser, für beide Werkstoffstrategien nach He und Hutchinson vorhergesagt. Bei WIC ist Fasermodul und Matrixmodul nahezu gleich. Damit ein schadenstolerantes Verhalten eintritt, muss das Verhältnis von Bruchenergie des Interface  $\Gamma_i$  und der Bruchenergie der Faser  $\Gamma_F$  einen Grenzwert von 0,25 unterschreiten. Beim WMC ist dieser Grenzwert höher, da der E-Modul der Fasern  $E_F$ , bedingt durch die Porosität, deutlich höher ist als der E-Modul der Matrix  $E_M$ . Die WIC verspröden meist durch eine unzureichende Oxidationsbeständigkeit der Faserbeschichtung. WMC brechen spröde, wenn die Dichte bzw. die Festigkeit der Matrix z.B. durch eine Nachinfiltration zu hoch eingestellt wird oder die Festigkeit der Matrix durch ein Sintern bei zu hohen Einsatztemperaturen einen Grenzwert überschreitet [20].

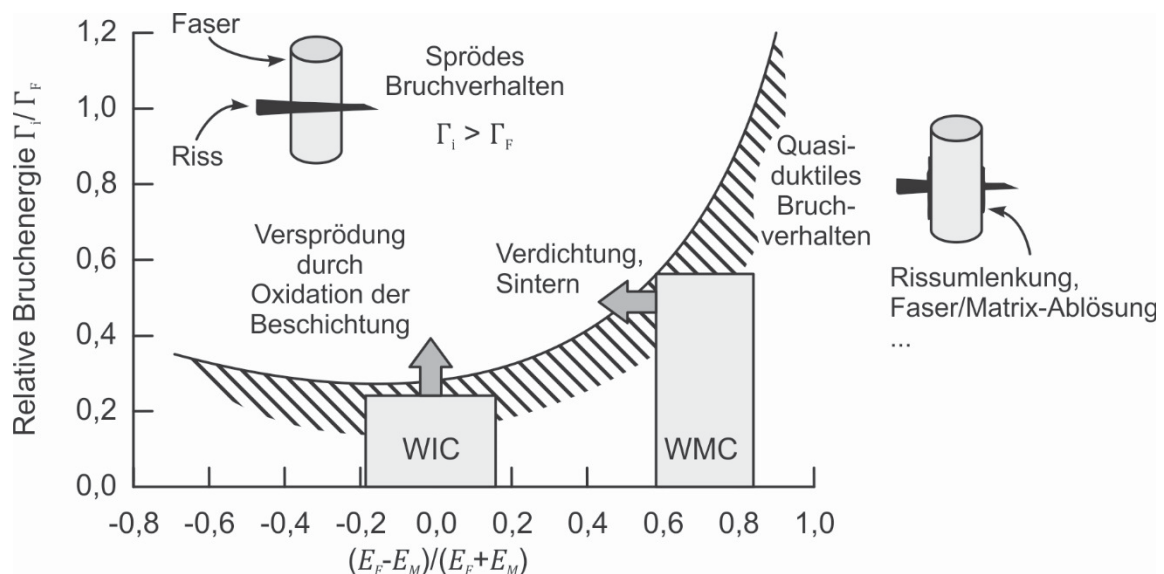


Abbildung 2.3 Bruchverhalten in Abhängigkeit des Verhältnisses Bruchenergie Interface  $\Gamma_i$  zu Bruchenergie Faser  $\Gamma_F$  und dem Verhältnis von E-Modul Faser  $E_F$  und E-Modul Matrix  $E_M$  nach [20]



Das Verhalten von Verbundwerkstoffen mit schwacher, poröser Matrix ist, im Vergleich zu Weak Interface Composites, stark faserdominiert. Folglich sind mechanische Kennwerte, wie Zugfestigkeit und E-Modul, stark von der Faserorientierung abhängig. Bei Verbundwerkstoffen, die den WIC zugeordnet werden, ist der Unterschied weniger ausgeprägt. Bei WIC mit einer Faserverstärkung in 0/90°-Orientierung ist das Verhältnis von E-Modul in 0° oder 90°-Orientierung zu E-Modul in  $\pm 45^\circ$  Orientierung etwa 1, wohingegen bei WMC Werkstoffen ein Verhältnis von über 5 auftreten kann [20].

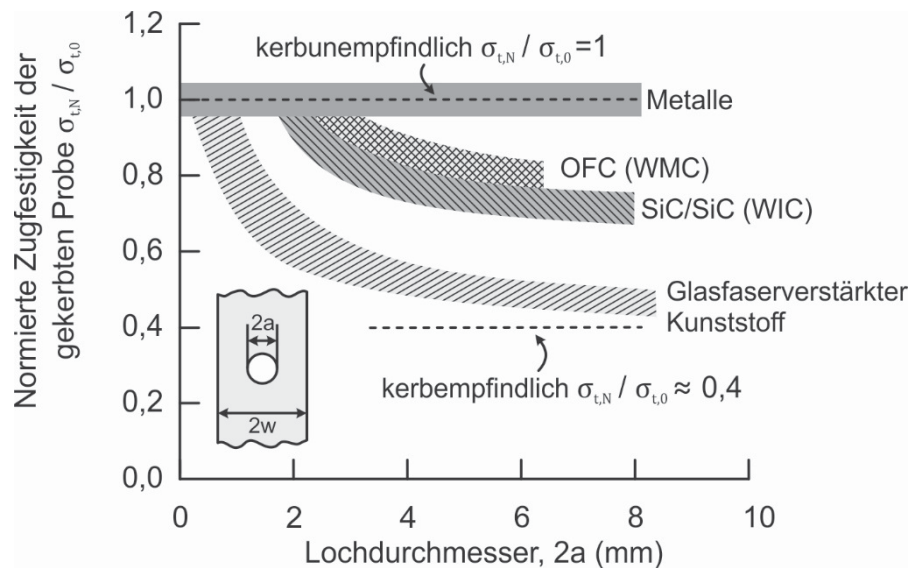


Abbildung 2.4 Kerbempfindlichkeit von Verbundwerkstoffen und Metallen. Der normierte Lochdurchmesser  $a/w$  beträgt  $1/5$  mit Ausnahme der OFC mit einem  $a/w$  Verhältnis von  $1/3$  nach [8]

Verbundwerkstoffe mit poröser Matrix zeichnen sich durch die geringe Kerbempfindlichkeit aus, da die Spannungsüberhöhung am eingebrachten Kerb abgebaut werden kann und nicht zum sofortigen Versagen führt. Bringt man unterschiedlich große Löcher bei gleichem, auf die Probenbreite bezogenen normierten Lochdurchmesser, in eine Zugprobe eines Nextel™610/Mullit- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites mit poröser Matrix ein, hat dies, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit. In der Abbildung wird die normierte Zugfestigkeit, also das Verhältnis der Zugfestigkeit  $\sigma_{t,N}$  von gekerbter Probe zu Zugfestigkeit  $\sigma_{t,0}$  von ungekerbter Probe herangezogen und der absolute Lochdurchmesser aufgetragen. Keramische Verbundwerkstoffe mit Faserbeschichtung (WIC), wie die untersuchten SiC/SiC Verbundwerkstoffe, sind hingegen kerbempfindlicher [8]. Die geringe Kerbempfindlichkeit ermöglicht die Herstellung von komplexen, dünnwandigen Strukturen aus oxidkeramischen Verbundwerkstoffen, wie sie bei den meisten Anwendungen zu finden sind [21]. Bemerkenswert ist auch die exzellente Ermüdungsbeständigkeit der porösen OFC, da Risse in der Matrix nicht zum sofortigen



Versagen führen. Im Gegensatz dazu sind die nichtoxidischen Composites mit Faserbeschichtung weniger ermüdungsresistent, weil Risse in der Matrix z.B. zur Oxidation der Faserbeschichtung führen können [22].

Zur Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen wird sowohl das Konzept von WIC, als auch das von WMC verfolgt. Derzeit werden zur Synthese von WIC vor allem Faserbeschichtungen aus Monazit ( $\text{LaPO}_4$ ) erforscht. Durch die Faserbeschichtung kann die Temperaturbeständigkeit der Composites erhöht werden. Fugitive Beschichtungen sind für oxidische CMC-Werkstoffe geeignet, da durch das Ausbrennen eines Kohlenstoffprecursors während des Sinterns oder einer anschließenden Oxidation ein Spalt zwischen Faser und Matrix entsteht. Nach dem Ausbrennen muss jedoch sichergestellt werden, dass Faser und Matrix nicht an Kontaktstellen miteinander versintern können. Poröse Faserbeschichtungen, beispielsweise  $\text{ZrO}_2$  oder YAG, beschreiben den Übergang zu den Weak Matrix Composites [8, 9].

### 2.1.2 OFC mit poröser Matrix

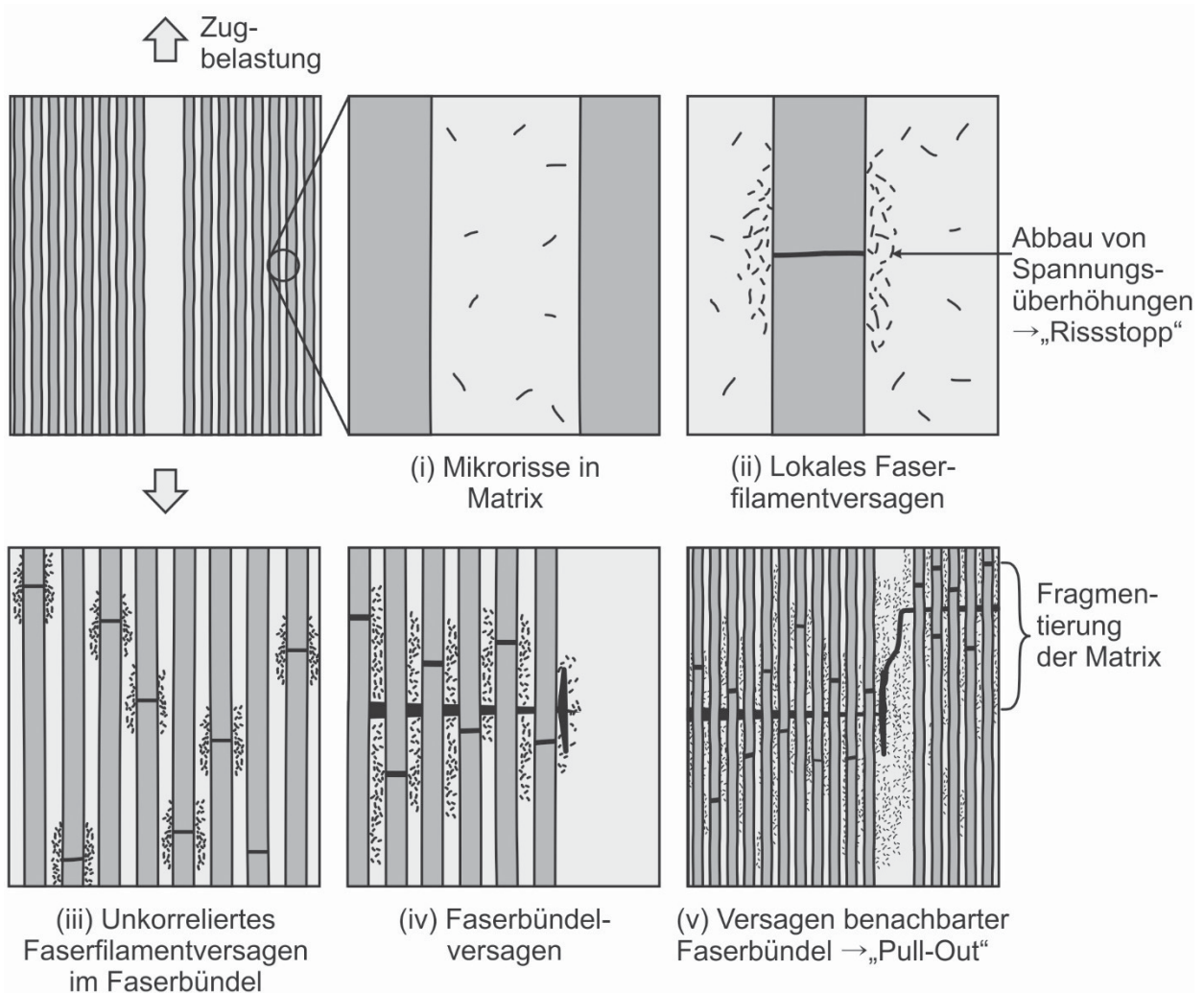


Abbildung 2.5 Schadensmechanismen poröser Verbundwerkstoffe beim Zugversuch von WMC nach [12]