

Versagenseffekte auf Grund von Makrofehlstellen in oxidkeramischen Verbundwerkstoffen

Walter E.C. Pritzkow (*), Friederike Deuerler (**), Dietmar Koch (***), Arne Rüdinger (****),
Kamen Tushtev (***)

(*) Walter E. C. Pritzkow Spezialkeramik, Stuttgart

(**) Universität Wuppertal, Abt. Maschinenbau / FG Werkstofftechnik, Wuppertal

(***) Universität Bremen, Keramische Werkstoffe und Bauteile, Bremen

(****) Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Kurzfassung / Abstract

Oxidkeramische Verbundwerkstoffe (Oxide Ceramic Matrix Composites, OCMC) - produziert von der Firma W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik - basieren auf keramischen Endlosfasern wie zum Beispiel 3M™ Nextel™ 610 und keramischen Matrices aus dem Stoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-8YSZ}$ (mit 8 Vol-% Yttriumoxid vollstabilisiertes Zirkonoxid). Der Prozess kann als Imprägnieren der keramischen Textilien mit einem Schlicker unter Nutzung der Rakeltechnik beschrieben werden. Die imprägnierten Gewebelagen werden mit derselben Technik zu Grünkörpern laminiert, wie sie von der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen bekannt ist. Bei diesem Prozess können Makrofehlstellen in Form von Lufteinschlüssen, Matrix-Agglomeraten und Einlagerungen von kurzen Faserresten vorkommen. Es gibt auch Makrofehlstellen, die auf Grund des Laminat-Designs entstehen, wie Schäftung, Rohr mit Überlappung und innenliegende Stoßstellen / innenliegende Schnittstellen (IS-Defekt).

Strukturen und Bauteile können im Bereich dieser Makrofehlstellen unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen, die für die Belastbarkeit der Bauteile von Nachteil sein können. Daher sind detaillierte Informationen über die Versagenseffekte im Bereich der Makrofehlstellen notwendig. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind für die Auslegung von mechanisch belasteten Strukturen und für die Erstellung von bauteilspezifischen Laminat-Designs relevant.

In dieser Veröffentlichung werden die Einflüsse von IS-Defekten auf die mechanischen Eigenschaften detailliert betrachtet. Diese werden im 4-Punkt-Biegeversuch und Zugversuch bestimmt. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse wird zusätzlich die Druckfestigkeit an defektfreien Proben ermittelt.

1 Einleitung

Für viele Industrieanwendungen, bei denen keramische Verbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composites, CMCs) zum Einsatz kommen können, ist eine Langzeit-Hochtemperaturstabilität in oxidierender Atmosphäre notwendig [1-4]. Gleichzeitig sind ein sehr gutes Thermoschockverhalten von bis zu 500 K/s und eine gute Schadenstoleranz gefordert. Für Anwendungen mit oben genannten Anforderungen sind CMCs aus oxidkeramischen Endlosfasern und oxidkeramischen Matrices am besten geeignet. Mit Geweben aus 3M™ Nextel™ 610 und einer Matrix aus Al_2O_3 -Pulvern und einem Al_2O_3 -Bindersystem, entwickelt vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung [5-7], wurde von der Firma W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik ein schadenstoleranter OCMC mit poröser, schwacher Matrix entwickelt. Der Werkstoff wird den Weak Matrix Composites (WMCs) zugerechnet, da die Matrix eine geringe Festigkeit und Steifigkeit aufweist, und die Eigenschaften der Faser-Matrix-Grenzfläche für die Einstellung des bruchzähen Verhaltens eine

untergeordnete Bedeutung haben [8, 9]. Das mikrostrukturelle Design entspricht prinzipiell dem von Levi et al. [10] in *Abb. 1 links* dargestellten Materialdesign.

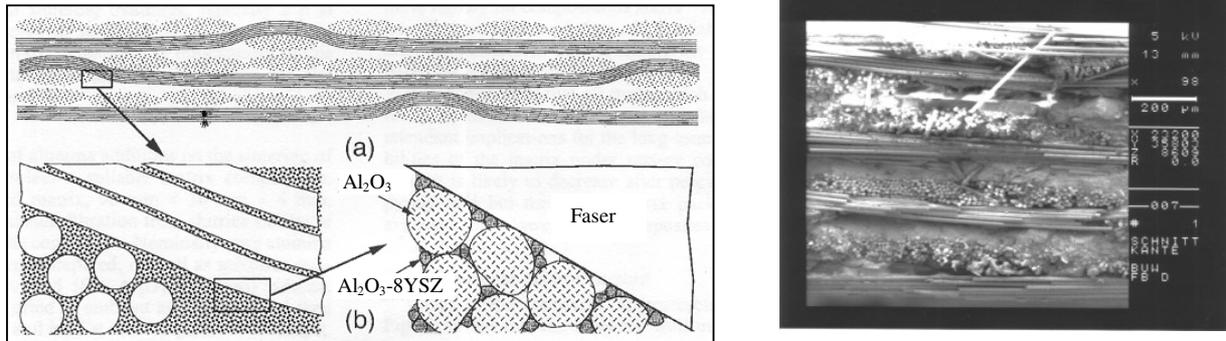


Abb. 1: Mikrostrukturelles Design eines OCMC mit einer Matrix aus Al₂O₃-Pulver und Al₂O₃-8YSZ-Binder nach [10] (links) REM-Aufnahme von der Schnittkante einer 4-Lagen-Platte aus dem beschriebenen OCMC [11] (rechts)

Für die Materialprüfung werden Proben mit Makrofehlstellen aus dem 3M™ Nextel™ 610 Gewebe Typ DF11 [12] hergestellt. Das entschlichtete Gewebe wird unter Nutzung der Rakeltechnik mit einem Al₂O₃-Schlicker imprägniert. Die imprägnierten Gewebe werden im feuchten Zustand zu 4-Lagen-Platten zusammengestapelt, verpresst und getrocknet. Nach dem ersten Sinterprozess werden die Proben mit dem 8YSZ-Sol infiltriert und nochmals gesintert. *Abb. 1 rechts* zeigt die Schnittkante einer Probe aus diesem OCMC.

Makrofehlstellen, die in einem Bauteil auftreten können, werden in zwei Kategorien mit verschiedenen Fehlstellentypen eingeteilt:

1. Produktionsbedingte Makrofehlstellen wie Lufteinschlüsse, Fasereinlagerungen und Matrixanhäufungen durch Agglomerate oder angetrocknete Matrixreste,
2. durch das Laminat-Design bedingte Makrofehlstellen wie Schäftung, Rohr mit Überlappung und innenliegende Stoßstellen / innenliegende Schnittstellen (IS-Defekt).

In einer früheren Studie [11] wurden bereits Biegefestigkeitskennwerte an Proben mit IS-Defekten bestimmt. Diese Makrofehlstellen wurden als Schnittstellen in den Lagen zwei und drei in einer 4-Lagen-Platte (*Abb. 2*) beschrieben. Die Schnittstellen können unterschiedliche Positionen haben, die durch die Defektlänge l_F beschrieben wurden. In dieser Untersuchung wurden Proben mit Defektlängen l_F von 0 mm bis 15 mm mit dem 4-Punkt-Biegeversuch geprüft. Die Proben mit Makrofehlstellen hatten bis zu 30% höhere Biegefestigkeiten als die Proben ohne Fehlstellen. Das bedeutet, dass diese spezielle Makrofehlstelle keinen negativen Einfluss auf eine auf Biegung belastete Struktur hat.

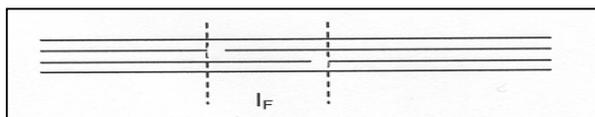


Abb. 2: Schematische Darstellung der vierlagigen OCMCs mit 2 IS-Defekten mit der Defektlänge l_F

Um den Einfluss solcher Makrofehlstellen besser verstehen zu lernen, wird in der vorliegenden Arbeit zusätzlich zur Biege- auch die Zugfestigkeit von Proben ermittelt. Ergänzend werden

Druckversuche an Proben ohne Fehlstellen durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird festgestellt, dass kleine Unterschiede im Produktionsablauf sowie das Alter der Sole/Bindersysteme eine enorme Rolle spielen. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind Hauptinhalt dieser Veröffentlichung.

2 Werkstoffuntersuchungen an Proben mit den Makrofehlstellen IS-Defekt

Für die detaillierten Werkstoffuntersuchungen werden Probepplatten aus dem beschriebenen Werkstoff hergestellt. Für die Biege- und Zugproben werden 4-Lagen-Platten ohne und mit IS-Defekt produziert. Die Proben mit den Makrofehlstellen IS-Defekt haben Defektlängen l_F von 0 mm bis 14 mm. Die Druckproben werden aus 16-Lagen-Platten ohne Fehlstellen präpariert. Die Dicke der Probe wird benötigt, um eine homogene Lastaufbringung zu ermöglichen.

2.1 Ergebnisse der Biegefestigkeit

Die Proben werden im 4-Punkt-Biegeversuch mit einem Auflagerabstand der unteren Lager von $l = 60$ mm und der oberen Lager von $l_i = 20$ mm geprüft. Dies entspricht auf Grund der schwankenden Probendicke d einem $(l-l_i)/d$ -Verhältnis von 35 - 40. Die Biegebruchkurven (Abb. 3) zeigen das bekannte Bruchverhalten [10] von OCMCs mit porösen Matrices. Im Vergleich zu früheren Untersuchungen zeigen die Proben weit geringere Festigkeiten. Die Hintergründe hierzu werden im Kapitel 3 beschrieben. In Bezug auf die Referenzproben haben die Proben mit den Makrofehlstellen bis zu 20% niedrigere Festigkeiten (Abb. 3).

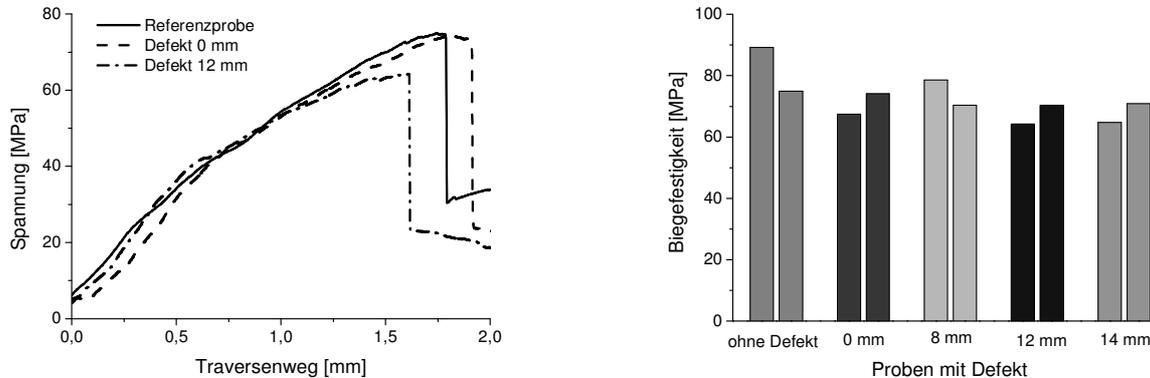


Abb. 3: Spannungs-Weg-Diagramm von Biegeversuchen an Proben ohne und mit IS-Defekten (links) und Biegefestigkeiten von je 2 Proben ohne und mit IS-Defekt (rechts)

2.2 Ergebnisse der Zugfestigkeit

Die Werkstoffe werden im Zugversuch mit taillierter Probengeometrie getestet, da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass nicht taillierte Proben im Bereich der Einspannung versagen. Die Ergebnisse (Abb. 4) zeigen bei Proben, deren Defekte übereinanderliegen ($l_F = 0$ mm) eine starke Reduzierung der Zugfestigkeit auf 44%, bezogen auf die Referenzprobe. Bei Proben mit Defektlängen l_F größer 0 mm reduziert sich die Zugfestigkeit nur auf 68 - 83% der Referenzprobe. Dies zeigt, dass nur eine der beiden Fehlstellen einen Einfluss auf die Zugfestigkeit hat. Unabhängig von der Art des Defekts zeigen alle Proben den gewünschten „Faser-Pullout-Effekt“ (Abb. 5). Für die vierlagigen Proben lässt sich zusammenfassend sagen, dass unter Zugbelastung bei einem IS-

Defekt die jeweilige geschädigte Lage keinen Beitrag zur Festigkeit der Probe leisten kann. Bei $l_F > 0$ mm geht das Versagen von einem IS-Defekt aus, deshalb wird eine Festigkeit von etwa Dreivierteln der defektfreien Probe erreicht. Bei $l_F = 0$ mm liegen die IS-Defekte der beiden inneren Lagen in einer Ebene und führen damit etwa zu einer Halbierung der Festigkeit.

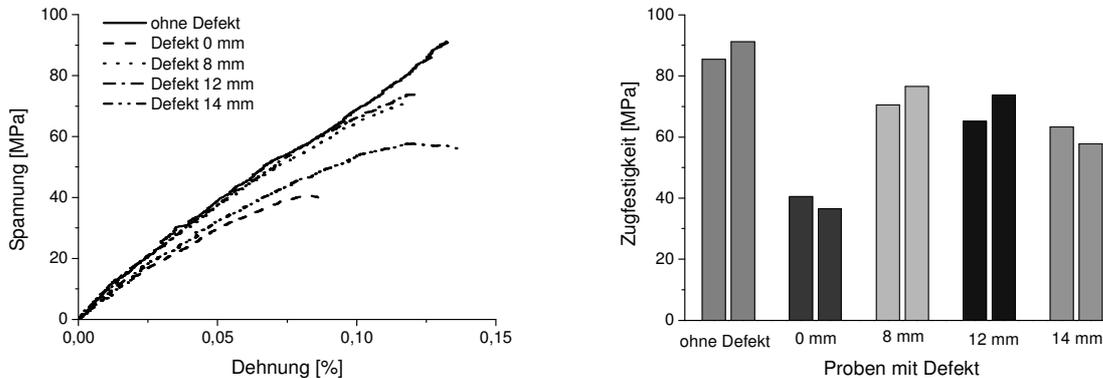


Abb. 4: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Zugversuchen an Proben ohne und mit IS-Defekten (links), Zugfestigkeiten von je 2 Proben ohne und mit IS-Defekten (rechts)



Abb. 5: Versagen der Probe ohne Defekt (links) mit IS-Defekt $l_F = 0$ mm (Mitte) und IS-Defekt $l_F = 12$ mm (rechts)

2.3 Ergebnisse der Druckfestigkeit

Zur Bewertung der Matrixeigenschaften werden defektfreie Proben zusätzlich im Druckversuch geprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass die Druckfestigkeiten dieser OCMCs von 25,7 MPa weit geringer als die Zug- und Biegefestigkeiten sind. Die Matrixfestigkeit ist so niedrig, dass die Fasern innerhalb der Lagen nicht stabilisiert werden können und bei Druckbelastung ausknicken. Somit delaminieren die Einzelschichten bei Druckbeanspruchung (Abb. 6).



Abb. 6: Druckprobe, die die Versagensmechanismen nach der Belastung zeigt (links) sowie Druckprüfungseinrichtung mit justierbarer Probenführung zur Verhinderung vorzeitigen Ausknickens der Probe (rechts)

3 Werkstoffuntersuchungen an Proben mit unterschiedlichen Herstellungsbedingungen

Der Vergleich der aktuellen Untersuchungen mit den früheren Ergebnissen zeigt signifikante Unterschiede in den Biegefestigkeiten. Da diese Unterschiede nicht auf die verwendeten Gewebe

und keramischen Füllpulver der Schlicker zurückgeführt werden können, sind als Fehlermöglichkeit nur die Herstellungsmethode oder das Bindersystem der Schlicker zu sehen. Der Schlicker wird aus sehr eng spezifizierten Al_2O_3 -Pulvern und organischen Solen [5-7] hergestellt. Interessanterweise spielt die Solalterung eine große Rolle. Die Sole, mit denen die neuen Proben hergestellt wurden, waren 31 Monate alt, die bei den früheren Untersuchungen verwendeten Sole dagegen nur zwei Monate. Um diese Frage genauer zu untersuchen, werden Proben mit unterschiedlich alten Solen hergestellt und geprüft. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit zunehmendem Alter der Sole die erreichbaren 3-Punkt-Biegefestigkeiten (l/d-Verhältnis von 20) im OCMC geringer werden (Abb. 7).

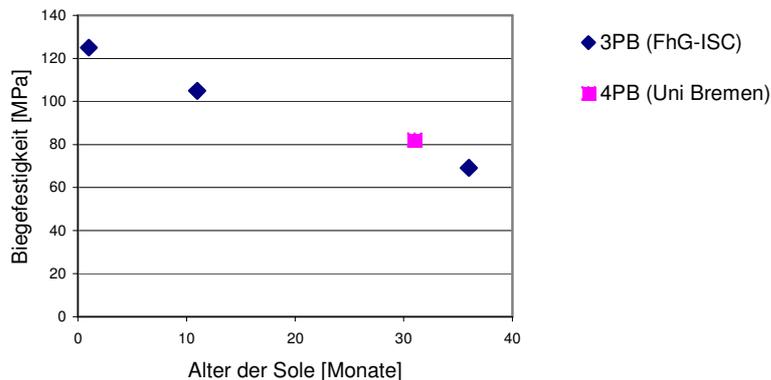


Abb. 7: Biegefestigkeiten von OCMCs in Abhängigkeit des Alters des verwendeten Al_2O_3 Binder-Sols

4 Diskussion

Die Grundlage für diese Untersuchung ist ein oxidkeramischer Verbundwerkstoff mit einer porösen und schwachen Matrix. Die poröse Matrix besitzt nur geringe Festigkeiten und einen niedrigen E-Modul. Dieser Werkstoff zeichnet sich somit dadurch aus, dass die mechanischen Eigenschaften primär durch die Eigenschaften der Faser dominiert werden. Die Faser als solche kann hohe Zugkräfte aufnehmen, wird aber schon bei geringen Druckbelastungen ausknicken. Ein keramischer Verbundwerkstoff mit schwacher Matrix kann somit hohe Zugfestigkeiten erreichen, wird aber schon bei niedrigen Druckbelastungen versagen. Dies wurde schon 1995 von D. Koch [13] an einem Nextel 440 / SiOC-Mullit – OCMC aufgezeigt. Auch die Versuche dieser Untersuchung stellen dies eindeutig dar. Selbst ein Verbundkörper mit zum Teil geschädigten Gewebe-einzellagen kann noch höhere Zugbelastungen als Druckbelastungen aufnehmen.

Unter Biegebelastungen liegt bei oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mit schwacher Matrix eine weit komplexere Spannungsverteilung als bei einem zähelastischen Werkstoff (z.B. Stahl) vor. Für zähelastische Werkstoffe unter Biegung - und somit die Gültigkeit der Biegegleichung - müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Querschnitte bleiben bei Biegung eben, d.h. die Dehnungen sind proportional zum Abstand von der neutralen Faser.
2. Das Hookesche Gesetz gilt, d.h. auch die Spannungen sind proportional zum Abstand von der neutralen Faser.
3. Der Werkstoff verhält sich bei Zug- und Druckbeanspruchungen gleich.

Bei diesem oxidkeramischen Verbundwerkstoff sind keine dieser Bedingungen erfüllt.

1. Auf der Zugseite sind die Dehnungen „faserdominiert“, auf der Druckseite sind die negativen Dehnungen „matrixdominiert“, da die Fasern Zugspannungen aber keine Druckspannungen aufnehmen können. Die Matrix hat nicht so hohe mechanische Eigenschaften, dass sie bei Druckbelastung das Ausknicken der Faser unterbinden kann.
2. Der Spannungsverlauf in einem oxidkeramischen Verbundwerkstoff ist wegen der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von Faser und Matrix nicht zwangsläufig linear oder symmetrisch. So wird sich bei nichtlinearer Verformung die neutrale Faser verschieben.
3. Das Versagen geht, wie beobachtet, von der Druckseite aus, da die Zugfestigkeiten bei diesem OCMC 3 - 4 mal höher als die Druckfestigkeiten sind.

Daraus ergeben sich für das Konstruieren von Bauteilen mit dem hier untersuchten OCMC folgende Überlegungen: Für die jeweiligen Belastungen - Biegung, Zug oder Druck – müssen die notwendigen Kennwerte vorliegen, damit die kritischen zu erwartenden mechanischen oder thermomechanischen Belastungen beurteilt werden können. Bei auftretenden Druckbelastungen müssen Strukturen lang und dünnwandig gestaltet werden, um auftretende Druckspannungen durch Ausbeulen in Biegespannungen umzuwandeln. Bei rein zugbelasteten Strukturen sind Makrofehlstellen in Form von IS-Defekten zu vermeiden, während bei biegebeanspruchten Bauteilen IS-Defekte im Bauteilinneren die mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen.

Für eine detaillierte Bauteilauslegung ist es zusätzlich erforderlich, die Eigenschaften des gewebeverstärkten Werkstoffs nicht nur in Hauptbelastungsrichtung, sondern auch in anderen Orientierungen zu bestimmen.

5 Literatur

1. B. Newman, W. Schäfer in *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (Ed.: W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider), Wiley-VCH. Weinheim, **2001**, p. 600-603
2. W.E.C. Pritzkow, *cfi/Ber. DKG 82 No. 13*, **2005**, 40-42
3. J. Göring, B. Kanka, *cfi/Ber. DKG 82 No. 13*, **2005**, 46-50
4. W.E.C. Pritzkow, *cfi/Ber. DKG 85 No. 12*, **2008**, E31-E35
5. A. Rüdinger, W. Glaubitt, W. Pritzkow, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde* (Ed.: M Schlimmer) Wiley-VCH. Weinheim, **2005**, p. 261-264
6. A. Rüdinger, W. Glaubitt, *cfi/Ber. DKG 82 No. 13*, **2005**, 51-54
7. W. Glaubitt, A. Rüdinger, DE 10 2006 011 224 A1, **2007**
8. F. W. Zok and C. G. Levi, *Adv. Eng. Mater.*, 3[1-2], **2001**, p. 15-23
9. D. Koch, K. Tushtev and G. Grathwohl, *Compos. Sci. Tech.* 68, **2008**, p. 1165-1172.
10. Levi C.G., Yang J.Y., Dalglish B.J., Zok F.W. and Evans, A.G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (8), **1998**, p. 2007-2086
11. W. Pritzkow, F. Deuerler, J. Leufen, M. Albat, B. Heinz, H. Pusch, 2007, *10th International Conference of the European Ceramic Society* (Ed.: J.G. Heinrich, C.G. Aneziris), Göller, Baden-Baden, **2008**, p. 1143-1148
12. 3M™ Nextel™ Ceramic Textiles Technical Notebook S. 28
13. D. Koch, Forschungsbericht VDI Reihe 18 Nr. 172, VDI-Verlag, **1995**