

TECHNISCHE KERAMIKEN – WERKSTOFFE FÜR EXTREME BEDINGUNGEN

Autoren: Christian Potzernheim-Zenkel¹, Hannes Kühl², Arne Rüdinger³

¹Bayern Innovativ GmbH, Nürnberg

²Technische Hochschule Nürnberg

³Fraunhofer-Zentrum Hochtemperatur-Leichtbau HTL, Würzburg/Bayreuth

In einer Zeit, in der immer leistungsfähigere und effizientere Fortbewegungsmittel entwickelt werden, erschließt die Technische Keramik nach und nach die Luftfahrt. Vor allem textil verstärkte Keramiken, sogenannte ceramic matrix composites (CMC) sollen in Zukunft metallische Bauteile in Turbinen ablösen. Unter anderem forschen hier große Unternehmen wie GE oder die MTU nach Optimierungsmöglichkeiten für diesen spannenden Werkstoff.

Was ist notwendig um moderne Technische Keramiken und in der Erweiterung CMC-Bauteile herzustellen? Welche einzelnen Herausforderungen müssen identifiziert, bewältigt und verstanden werden um diese Werkstoffe an die jeweiligen Anforderungen anzupassen? Diese und weitere Themen beschäftigen den Cluster Neue Werkstoffe und die in ihm organisierten Partnerinstitutionen und Firmen.

Keramiken werden weitläufig als sehr harter, aber spröder Werkstoff bezeichnet. Fehler im Korngefüge der Werkstoffe führen zu einem katastrophalen Versagen und schränken den Einsatz in Dynamischen Belastungsszenarien deutlich ein. An diesem Punkt setzen seit einigen Jahren moderne oxidkeramische Faserverbundkeramiken O-CMC (oxide ceramic matrix composites) an. Diese finden in den letzten 10 Jahren immer mehr Anwendungen im Bereich der Energie- und Anlagentechnik. Aufgrund ihrer Oxidationsbeständigkeit, geringen Dichte gegen-

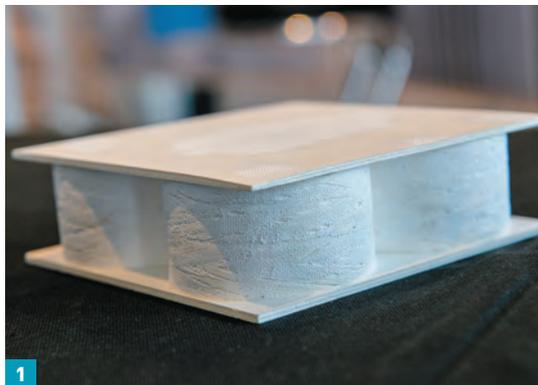
über metallischen Werkstoffen und hohen Festigkeit in Verbindung mit einem schadenstoleranten Bruchverhalten hat diese Werkstoffklasse ein hohes Potenzial zur Verwendung in Gasturbinensystemen. Manche Firmen wie beispielsweise GE-Aviation entwickeln derzeit an neuen Triebwerken, welche CMC-Bauteile in kritischen Bereichen enthalten. Ausschlaggebend für die Eignung von O-CMC-Werkstoffe sind vor allem deren mechanische Eigenschaften wie Biegefestigkeit und interlaminae Scherfestigkeit ILS, eine hohe Steifigkeit und ausgeprägtes schadenstolerantes Bruchverhalten.

O-CMC-Werkstoffe werden üblicherweise aus porösen oxidkeramischen Matrices aus dem Stoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(SiO}_2\text{)-ZrO}_2$ und oxidkeramischen Verstärkungsfasern wie Nextel TM von 3M TM oder CeraFib der CeraFib GmbH aus Al_2O_3 bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aufgebaut. Dabei ist für keramische Faserverbundwerkstoffe, im Gegensatz zu polymeren

Abb. 1:
Gewickelte O-CMC Strukturen (Platten und Rohre) mittels Glaskeramikloten gefügt.

Abb. 2:
Gewickeltes O-CMC Rohr.

(Fotos: Fraunhofer ISC/
Zentrum HTL)



Faserverbundwerkstoffen wie CFK oder GFK, nur eine „punktuelle“ Anbindung von Faser und keramischer Matrix erwünscht. Grund hierfür ist die hohe Festigkeit der Matrix, welche, während eines Bruchzenarios bei einer flächigen Anbindung die Faser auf Grund der hohen Scherkräfte zerreißen würde. Das schadenstolerante Bruchverhalten von O-CMC-Werkstoffe wird mittels einer nur punktuellen Verbindung zwischen Verstärkungsfaser und Matrixmaterial erreicht. Dabei spielt vor allem die Einstellung und Kontrolle einer feinen Porosität der Matrix eine wichtige Rolle. In nicht oxidischen CMC-Werkstoffen wie beispielsweise C/SiC (Faser/Matrix) oder SiC/SiC wird die großflächige Anbindung durch Faserbeschichtungen erreicht. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Zugfestigkeit der Verstärkungsfasern, den Faservolumengehalt im O-CMC, die Festigkeit, Riss- und Lunkerfreiheit der reinen Matrix bestimmt.

Abhängig von den verwendeten Fasern können O-CMC-Werkstoffe nur bis zur maximalen Sinter-temperatur eingesetzt werden. Diese beträgt, auf Grund des Degradationsverhaltens der Verstärkungsfasern ca. 1200 °C. Diese Faserdegeneration tritt bei höheren Temperaturen auf, wodurch in der Faser ein Kornwachstum stattfindet und damit einhergehend eine Reduzierung der Zugfestigkeit der Faser. Letztendlich resultiert eine Reduzierung der O-CMC Festigkeit, die durch eine höhere Festigkeit der Matrix nicht ausgeglichen werden kann. Für die spätere Anwendung ist es zudem wichtig, dass die Matrix riss- und lunkerfrei sintert. Hierfür werden am Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau spezielle oxidkeramische, multimodale Pulverdispersion, sogenannte Schlicker, mit möglichst hohen Partikelfüllgraden entwickelt. Durch eine gezielte Auswahl der oxidkeramischen Füllpulver – Al₂O₃ Korund und teilstabilisiertes Zirkonoxid ₃YSZ oder nanoskalige SiO₂-Pulver – kann eine stabile und feste Matrix erzeugt werden, die bis zur maximalen Sintertemperatur keine makroskopi-

sche Schwindung aber eine hinreichend hohe Sinterhalsbildung aufweist. Da während der Sinterung die Verstärkungsfasern keine Schwindung aufweisen ist für eine rissfreie Matrixausbildung ohne Nachinfiltration mit keramischen Precusoren das schwindungsfreie Sintern der Matrix existenziell.

Zur Herstellung der O-CMC werden keramischen Endlosfaserrovings oder Fasergewebe mittels aus der CFK-Herstellung bekannter Verfahren mit den oxidkeramischen Schlickern getränkt. Die imprägnierten Fasern/Gewebe – sogenannte Prepregs – werden im Anschluss mittels Wickelverfahren oder Handlaminiierung zu Grünkörpern verarbeitet, verpresst, getrocknet und abschließend gesintert. Ausschlaggebend für die mechanischen Eigenschaften der resultierenden O-CMC Bauteile ist der Faservolumengehalt, Matrixgehalt und die Porosität. Wichtigste Stellgrößen in diesem Zusammenhang sind die rheologischen Eigenschaften der matrixbildenden Suspension. Aktuelle Entwicklungen im Bereich der O-CMC liegen vor allem in der Verarbeitungstechnologie. Aktuell sind die derzeitigen Verfahren eher als Manufaktur zu verstehen, wobei GE-Aviation zwei halbautomatisierte Produktionsanlagen in den nächsten Jahren in den USA errichten wird.

Die Herstellung hochwertigster keramischer Granulate mittels Sprühgefriergranulation

Für die Herstellung dieser modernen Werkstoffe sind die verwendeten Schlicker von großer Bedeutung. Schlicker stellen auch die Grundlage für die Herstellung keramischer Granulate dar, welche auch in der Produktion nicht faserverstärkter technischer Keramiken eine große Rolle spielen. Granulate werden für eine Vielzahl an Formgebungsverfahren von Keramiken als Ausgangsmaterialien verwendet. Vor allem für das Trockenpressen sind Granulate die gewählte Rohstoffform. Dabei kommt es neben einer guten Rieselfähigkeit der Granulate zur Erzielung einer reproduzierbaren

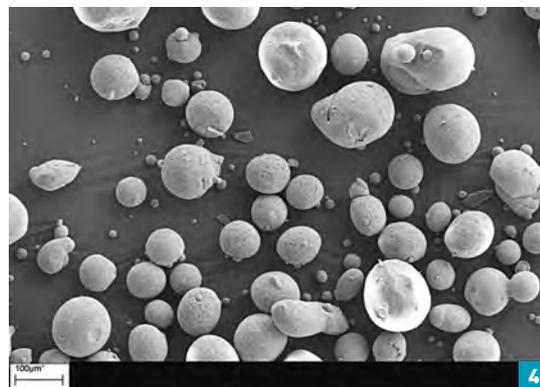


Abb. 3 und 4: Mittels Sprühgefrier-trocknung hergestellte keramische Granulate (Vollgranulien).

Formfüllung der Pressformen vor allem auf eine homogene Verteilung der Einzelrohstoffe im Granulat wie Keramikpulver, Binder und weitere organische Hilfsstoffe und eine gute Verpressbarkeit der Granulate an.

Keramische Granulate werden üblicherweise mit einem Sprühtrocknungsprozess hergestellt. Dabei wird ein keramischer Schlicker (=Lösung bestehend aus Lösungsmittel (meist Wasser), Keramikpulver und organischen Hilfsstoffen) in einem sog. Sprühturm als feine Tröpfchen versprüht. Die Tröpfchen fallen durch einen heißen Luftstrom zum Boden des Sprühturms wobei das Lösungsmittel aus den Tröpfchen verdampft und somit ein lösungsmittelfreies Granulat entsteht, das am Boden des Sprühturms aus diesem ausgetragen wird. Für eine Vielzahl an keramischen Produkten sind diese Granulate bewährte Rohstoffe, wie z.B. Isolatoren oder Dichtscheiben.

Die Anforderungen an keramische Produkte steigen jedoch kontinuierlich. Außerdem werden immer neue Produkte aus Keramiken entwickelt, die sich mit den herkömmlichen Keramikgranulaten nicht mehr realisieren lassen. Als Beispiele sind transparente Keramiken oder hochwertigste medizintechnische Bauteile zu nennen. Nach dem herkömmlichen, oben beschriebenen Verfahren hergestellte Keramikgranulate weisen verschiedene Nachteile auf. Hierzu zählt z.B. eine ungleichmäßige Verteilung der Ausgangsrohstoffe im Granulat. Beispielsweise kann es beim Verdampfungsprozess im Sprühturm zu einer sog. Bindersegregation (= Binderaufkonzentration) an der Oberfläche der Granulate kommen wodurch der Binder im Granulat sehr ungleichmäßig verteilt ist. Außerdem weisen sprühtrocknete Granulate neben der herstellungstechnisch bedingten Hohlform meist eine relativ hohe Festigkeit auf, weshalb sie beim Pressprozess im ungünstigsten Fall nicht gleichmäßig zerfallen und Schalenstrukturen im Endprodukt erkennbar sind. Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist die Bildung sehr fester Agglomerate im Granulat. Während des Trocknungsprozesses verdampft das Lösungsmittel schlagartig. Aufgrund von van-der-Waals'schen Anziehungskräften kommt es dabei zu einer starken Anziehung der Keramikpartikel und somit zur Ausbildung teilweise sehr fester Agglomerate, welche sich beim Pressprozess nicht zerstören lassen.

All diese Nachteile führen im Keramikkörper zu Fehlstellen in Form von sichel- bzw. rissförmigen Poren, unzerstörten Granulatstrukturen sowie Dichtegradienten. Da Keramiken als spröde Körper keine plastischen Eigenschaften aufweisen, führen Fehler in der Keramik stets zu einer deutlichen Schwächung der Bauteile. Beispielsweise ist die Festigkeit fehlerbehafteter Keramikkörper deutlich reduziert oder die Dichte der Bauteile nicht ideal. Nun wird es offensichtlich, dass sich z.B. transparente Keramikkörper nicht mit herkömmlichen Keramikgranulaten herstellen lassen, da es zu einer Lichtbrechung an den Fehlstellen in der Keramik kommen würde.

Es besteht somit der Bedarf nach einem Granulierverfahren, das all diese Nachteile eliminiert. Im Rahmen eines mehrjährigen öffentlich geförderten Projekts wurde an der Technischen Hochschule Nürnberg das sog. Sprühgefrier-trocknungsverfahren entwickelt. Dabei wird der keramische Schlicker nicht in heiße Luft versprüht sondern in flüssigen Stickstoff. Die Schlickertröpfchen erstarren schlagartig. Anschließend wird das entstandene Eis im Vakuum sublimiert. Die wesentlichen Nachteile des beim herkömmlichen Sprühtrocknen vorhandenen Phasenübergangs flüssig → gasförmig können hier nicht wirken. Bei diesem neuen Verfahren bilden sich Vollgranalien mit einer sehr homogenen Verteilung der Ausgangsrohstoffe ohne Bindersegregation aus. Die Festigkeit der Granulate ist deutlich geringer, was eine vollständige Zerstörung der Granulate beim Pressvorgang ermöglicht. Da der Phasenübergang flüssig → gasförmig umgangen wird, ist auch die Bildung fester Agglomerate durch van-der-Waals'sche Anziehungskräfte unterbunden. Werden diese Granulate mittels Trockenpressen verarbeitet ist das Resultat quasi perfekte Keramikkörper mit höchsten Festigkeitswerten und nahezu theoretischer Dichte. Hochwertigste Keramikbauteile, wie hochbelastete Schneidwerkzeuge oder auch medizintechnische Produkte, die kein Versagen zulassen dürfen, lassen sich mit dieser Aufbereitungsmethode realisieren.

In der modernen Keramikindustrie sind hochwertige Granulate nicht mehr wegzudenken und Technische Keramiken erschließen sich gerade in Sektoren welche hohe Anforderungen an Temperatur-, chemische Beständigkeit und Lebensdauer stellen,

immer mehr Anwendungspotenziale. Im Chemie- und Anlagenbau bzw. in der Ofentechnik inkl. Härtereitechnik sind Vollkeramische und O-CMC Bauteile aus hochwertigen keramischen Werkstoffen bereits jetzt schon weit verbreitet. Die größten Potenziale für zukünftige Anwendungen liegen vor allem im Bereich der Energieerzeugung und der Antriebstechnik für Raum- und Luftfahrt.

Der Cluster Neue Werkstoffe spricht dem Themenfeld der technischen Keramik eine große Bedeutung zu und wird hier auch in zukünftigen Veranstaltungen unterstützend tätig werden. Zusammen mit der Technischen Hochschule Nürnberg, dem Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau und weiteren Partnern aus Industrie und Wissenschaft sind 2017 weitere Veranstaltungen zu dieser Thematik geplant.

Weitere Informationen unter:

www.cluster-neuwerkstoffe.de

Dr. Christian Potzernheim-Zenkel

Cluster Neue Werkstoffe
Bayern Innovativ GmbH, Nürnberg

Themenschwerpunkte:

- › Glas
 - › Keramik
 - › Additive Fertigung
- potzernheim@bayern-innovativ.de

Prof. Dr. Hannes Kühl

Technische Hochschule Nürnberg

Themenschwerpunkte:

- › Technische Keramik
 - › Nichtsilikatkeramik
- hannes.kuehl@th-nuernberg.de

Arne Rüdinger

Fraunhofer-Zentrum
Hochtemperatur-Leichtbau HTL, Würzburg/Bayreuth

Themenschwerpunkte:

- › O-CMC
 - › Schlickerentwicklung
 - › Faserkeramik
- arne.ruedinger@htl.fraunhofer.de

KONTAKT

BAYERN INNOVATIV

Bayerische Gesellschaft für Innovation und Wissenstransfer mbH

Dr. Christian Potzernheim-Zenkel

Gewerbemuseumsplatz 2

D-90403 Nürnberg

Tel.: +49 (0)911 20671-0

info@bayern-innovativ.de

www.bayern-innovativ.de