

Ermittlung der Eindringhärte keramischer Verbundwerkstoffe

Determination of the indentation hardness of ceramic matrix composites

Achim Neubrand¹, Yuan Shi², Alexander Konschak³, Dietmar Koch⁴

¹ Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM,

² Abteilung Keramische Verbundstrukturen, Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart,

³ Zentrum für Hochtemperatur Leichtbau, Bayreuth am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC

⁴ Institut für Materials Resource Management MRM, Universität Augsburg

Kurzfassung – Es wird eine Prüfmethode vorgestellt, die die Messung der Eindringhärte an keramischen Verbundwerkstoffen (CMC) ermöglicht. CMCs sind anisotrope Werkstoffe und bestehen aus hochfesten keramischen Fasern in einer keramischen Matrix. Die Kenntnis der Härte von CMC ist in der Praxis relevant, um deren Bearbeitbarkeit und Verschleißbeständigkeit einordnen zu können. Die existierenden Prüfnormen zur Härteprüfung von monolithischer Keramik oder von Hartmetallen sind wegen der auf der Mikroebene stark variierenden Eigenschaften der CMC nicht anwendbar. Dieser Beitrag zeigt, dass instrumentierte Eindringversuche mit großen Diamantkugeln als Eindringkörper für die Härteprüfung von CMCs geeignet sind. Es werden Prüfbedingungen (Probenvorbereitung, Größe des Eindringkörpers, Prüfkkräfte) beschrieben, mit denen ein breites Spektrum an CMC mit sehr unterschiedlichem Aufbau getestet werden kann. Die untersuchten keramischen Verbundwerkstoffe zeigten große Härteunterschiede – die gemessene Eindringhärte reichte von 160 MPa bis 4300 MPa.

Stichwörter: Keramische Verbundwerkstoffe, Härte, Normung

Abstract – The article introduces a test method that allows the measurement of the indentation hardness of ceramic composites (CMC). CMCs are anisotropic materials consisting of high-strength ceramic fibres in a ceramic matrix. Knowledge of the hardness of CMCs is relevant in practice in order to be able to classify their machinability and wear resistance. The existing test standards for hardness testing of monolithic ceramics or hard metals are not applicable due to the highly varying properties of the CMCs at the micro level. This article shows that instrumented indentation using large diamond spheres as indenters is a suitable method for hardness testing of CMCs. Test conditions (specimen preparation, indenter size, indentation forces) are described with which CMCs of different hardness and structure can be tested. The ceramic composites studied showed large differences in hardness – the measured indentation hardness ranged from 160 MPa to 4300 MPa

Keywords: Ceramic Matrix Composites, Hardness, Standardisation

1 Einleitung

Aufgrund ihrer günstigen mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen und einer vergleichsweise geringen Dichte sind keramische Verbundwerkstoffe besonders geeignet für Hochtemperaturbauteile im Anlagenbau, der Energietechnik und der Luft- und Raumfahrt [1]. Viele keramische Verbundwerkstoffe befinden sich derzeit in aktiver Entwicklung – aus diesem Grund ist die Charakterisierung ihrer mechanischen Eigenschaften von vorrangiger Bedeutung. Die Eindringhärte ist eine Materialeigenschaft, die mit geringem Aufwand auf der Oberfläche kleiner Proben gemessen werden kann. Daher ist die Bestimmung der Härte von CMCs für eine qualitative Beurteilung der Materialeigenschaften beziehungsweise Qualitätskontrolle attraktiv.

Für homogene Materialien gibt es viele normierte Prüfvorschriften, mit denen die Härte durch Eindruckversuche mit Prüfkörpern unterschiedlicher Form und anschließender Vermessung des produziertenindrucks bestimmt wird. Für Metalle kommen als Prüfkörper vorwiegend Stahl- [2] oder Hartmetallkugeln [3] zum Einsatz, für harte Materialien kleine Diamantpyramiden nach Vickers oder Knoop [4]. Im Gegensatz zu homogenen Materialien enthalten keramische Verbundwerkstoffe Bestandteile mit unterschiedlicher Härte. Wenn die Härteeindrücke viel kleiner sind als die mikrostrukturellen Merkmale der Verbundwerkstoffe, spiegeln diese die Härte der einzelnen Phasen der Verbundwerkstoffe wider ("Mikrohärte").

Ist der Durchmesser der Härteeindrücke viel größer als die mikrostrukturellen Merkmale des Verbundwerkstoffs, spiegeln diese die Härte des Werkstoffs selbst wider (in diesem Artikel, der der Einfachheit halber als "Makrohärte" bezeichnet). Um die Makrohärte von keramischen Verbundwerkstoffen zu bestimmen, sind typischerweise Eindrücke von mehr als 1 mm² Fläche notwendig. Versucht man solche großen Eindrücke mit Vickers oder Knoop-Diamantpyramiden in keramische Verbundwerkstoffe einzubringen, werden die scharfen Kanten des spröden Diamanten schon nach wenigen Eindrücken beschädigt. Das Testen der Makrohärte von CMCs mit Vickers- oder Knoop-Indentern ist daher im Allgemeinen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde in einem Forschungsprojekt die Eignung von Diamantkugeln mit mehreren Millimetern Durchmesser als Eindringkörper für die Härteprüfung von CMCs umfangreich evaluiert – die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden Beitrag zusammengefasst.

2 Experimentelle Vorgehensweise

Um ein möglichst großes Spektrum von CMC Materialien abzudecken, wurden im Rahmen des Projekts insgesamt 18 CMC mit unterschiedlicher Struktur (Verstärkungsgeometrie/Lang-/Kurzfaser etc.), Faser- und Matrix-Zusammensetzung (C/C, C/SiC, Ox/Ox) und Porosität (poröse und dichte Matrices) untersucht. Die in diesem Beitrag beschriebene Auswahl von Materialien ist in **Tabelle 1** aufgelistet. Für die Härteprüfung wurden an den planparallel geschliffenen CMC Platten Eindringversuche mit kugelförmigen Diamanten (Synton MDP, Nidau, Schweiz) mit effektiven Durchmessern von 1,2 mm, 3 mm oder 5 mm eingebracht. Die Einhaltung der Geometrie und Oberflächenqualität der Diamant-Eindringkörper wurde jeweils vor und nach einer Testreihe mittels Mikro-Röntgen-Computertomographie (μ -CT) oder Stereomikroskopie sichergestellt.

Tabelle 1: Kurzbeschreibung der untersuchten keramischen Verbundwerkstoffe
Table 1: Description of the ceramic matrix composites studied

Kürzel	Beschreibung Material	Plattendicke [mm]	Fasergehalt [Vol. %]	Porosität [Vol. %]
AGB-6	C/SiC	4,7	50	17
AGB-7	Al ₂ O ₃ /SiOC	2,7	50	12
AGB-9	Kurzfaser C/SiSiC	10	(grob)	<1
AGB-10	Kurzfaser C/SiSiC	10	(fein)	<1
AGB-11	C/C-SiC	6,0	60	2
AGB-12	CSiC	6,5	-	<1
AGB-13	C/C-SiC	5,6	60	<5
AGB-14	C/C	5,2	60	10
AGB-17	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	2,3	40	30
AGB-15	C/C-SiC	5,6	56,5	1,1
AGB-16		10,1	54,5	1,2
AGB-18		16,7	55,7	1,1

In konventionellen Härtetests wird die Fläche des Härteeindrucks im Lichtmikroskop direkt vermessen. Es zeigte sich jedoch, dass die optisch inhomogene Oberfläche der CMCs eine präzise Messung der Eindruckdurchmesser in der Regel vereitelt - auch eine Politur und/oder Einfärbung der Probenoberfläche zeigte keine gut definierten Ränder des Eindrucks. Der Eindruckdurchmesser wurde deshalb indirekt aus der Kraft-Verschiebungs-Kurve beim instrumentierten Eindringversuch bestimmt wie in [5] beschrieben. Dieses Prüfverfahren zeichnet die Eindringtiefe des Prüfkörpers in das Material als Funktion der aufgetragenen Last auf. Für die instrumentierte Härteprüfung wurde eine steife Belastungsvorrichtung mit Diamantindenter in eine Prüfmaschine eingebaut. Die Eindringversuche wurden wegkontrolliert

mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/min und Maximallasten von bis zu 2,8 kN durchgeführt - dabei wurde das Eindringen des Prüfkörpers mit einem kalibrierten Wegaufnehmer mit einer Auflösung < 1 µm aufgezeichnet. Beispielbilder und weitere Details sind in [6] dargestellt.

3 Auswertung

Die Eindringhärte H in N/m^2 (MPa) ist definiert als das Verhältnis der Maximalkraft (F_{max}) zur Projektion der dazugehörigen Kontaktfläche (A) nach Entlastung:

$$H = \frac{F_{max}}{A}$$

Bild 1 links zeigt einen typischen Verlauf der Kraft in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Die Belastungs- und Entlastungskurve unterscheiden sich aufgrund der bleibenden Verformung bzw. Schädigung der Probenoberfläche. Bei der Auswertung der Kraft-Verschiebungskurve muss berücksichtigt werden, dass unter dem Einfluss der Prüfkraft nicht nur die Probe eingedrückt, sondern auch die Messvorrichtung mehr oder weniger stark verformt wird. Aus diesem Grund ist es notwendig, vor Beginn der instrumentierten Versuche die Nachgiebigkeit der Messvorrichtung (in $\mu m/N$) zu bestimmen. Die Ermittlung dieser Nachgiebigkeit kann mit Eindringprüfungen bei unterschiedlichen Prüfkraften erfolgen. Dazu wird eine möglichst steife und harte Probenoberfläche (in diesem Vorhaben monolithisches SiC) durch die Prüfvorrichtung samt Eindringkörper mit unterschiedlichen Prüfkraften belastet und jeweils die Systemsteifigkeit S zu Beginn der Entlastung ermittelt. **Bild 1** rechts zeigt beispielhaft eine Bestimmung der Maschinennachgiebigkeit. Dazu wird der Kehrwert der Nachgiebigkeit zu Beginn der Entlastung $C = 1/S_{max}$ (Compliance) für unterschiedliche Prüfkraften gegen den Kehrwert der Quadratwurzel der Prüfkraft $F^{-0,5}$ aufgetragen. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade bei $F^{-0,5} = 0$ entspricht der Nachgiebigkeit des Messsystems C_m . Die ermittelte Nachgiebigkeit C_m beträgt in diesem Beispiel 0,0035 $\mu m/N$.

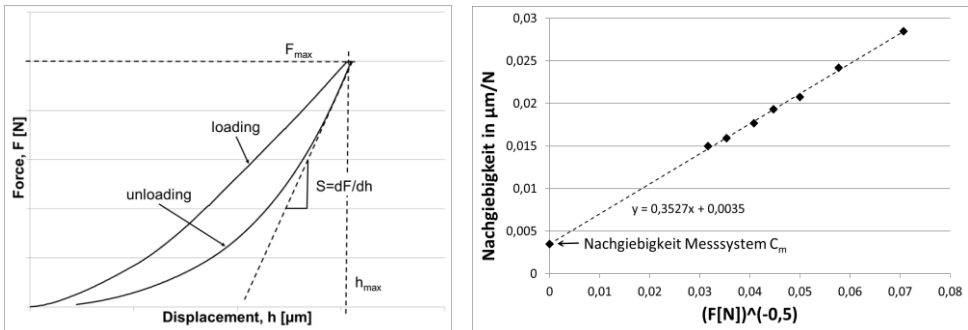


Bild 1: Links: typische Kraft-Verschiebungs-Kurve beim Eindruckversuch; Rechts: Ermittlung der Maschinennachgiebigkeit C_m durch Auftragung der Entlastungs-Nachgiebigkeit C bei verschiedenen Maximallasten gegen $F^{-0,5}$

Figure 1: Left: typical force-displacement curve during indentation test. Right: Determination of the system compliance C_m by plotting the measured unloading compliance C for different maximum loads F against $F^{-0,5}$.

Mittels der Nachgiebigkeit des Messsystems C_m kann aus der gemessenen Verschiebung $h_m(F)$ und der jeweiligen Anpresskraft F die reale Verschiebung an der Probenoberfläche h_r berechnet werden:

$$h_r(F) = h_m(F) - C_m \cdot F$$

Aus der maximalen Verschiebung der Probenoberfläche kann noch nicht direkt der Eindruckdurchmesser berechnet werden, da sich der Eindruck beim Entlasten der Probenoberfläche verkleinert (Rückfederung). Die maximale Eindringtiefe muss deshalb um den elastischen Anteil der Verformung der Kontaktfläche korrigiert werden [7]. Für einen kugelförmigen Indenter lässt sich aus der maximalen Eindringtiefe h_{max} bei der Kraft F_{max} und der Steifigkeit zu Beginn der Entlastung S_{max} die elastisch korrigierte Eindringtiefe h_c wie folgt ableiten:

$$h_c = h_{max} - 0,75 \frac{F_{max}}{S_{max}}$$

Dieser Zusammenhang gilt streng genommen nur für isotrope, ideal elastisch-plastische Materialien und stellt für die vorliegenden keramischen Verbundwerkstoffe nur eine (in Ermangelung des kompletten Steifigkeitstensors unvermeidliche) Näherung dar.

Die gesuchte projizierte Fläche A des entlasteten Eindrucks wird aus der elastisch korrigierten Eindringtiefe h_c wie folgt berechnet:

$$A = -\pi h_c^2 + \pi D_d h_c$$

Dabei ist D_d der Durchmesser des Eindringkörpers. Aus der Maximalkraft F_{max} und A lässt sich der Wert der Eindringhärte bestimmen, in dem das arithmetische Mittel aus den Ergebnissen aller gültigen Versuche gebildet wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

Da für die Bestimmung der Eindringhärte für keramische Verbundwerkstoffe keine Norm existiert, wurden im Rahmen des Projekts zunächst geeignete Prüfbedingungen festgelegt. Um den Einfluss der Probendicke bei der Härteprüfung zu untersuchen, wurden unterschiedliche CMCs auf verschiedene Materialdicken mittels unbestimmter Diamantschneide bearbeitet. Bei den anschließenden Härteprüfungen wurde festgestellt, dass unterhalb einer kritischen Plattendicke die CMC Proben brechen (s. **Bild 2** links) und demzufolge auch keine Bestimmung der Härte möglich ist. Oberhalb dieser kritischen Dicke wurde kein Effekt der Probendicke auf die Eindringhärte beobachtet – siehe die Härtemessungen an AGB-15, AGB-16 und AGB-18 (identisches Material mit 5,6 mm bis 16,7 mm Dicke) in **Bild 2** rechts. Auch die Eindrucklast hat keinen Effekt auf die bestimmte Härte, solange der Eindruckdurchmesser zwischen dem 0,2- und dem 0,5-fachen Indenterdurchmesser liegt.

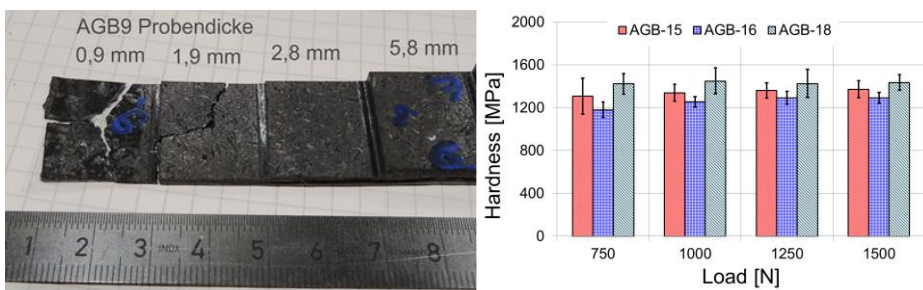


Bild 2: Links: Kurzfaserverbundwerkstoff (AGB 9) mit unterschiedlicher Dicke nach Härteprüfung. Rechts: Einfluss der Plattendicke auf die Eindringhärte (AGB-15, AGB-16 und AGB-18) bei unterschiedlichen Eindruck-Belastungen [6].

Figure 2: Left: Short fibre CMC (AGB 9) with variable thickness after indentation test. Right: Effect of plate thickness on indentation hardness of AGB-15, AGB-16 and AGB-18 for different indentation loads.

Prinzipiell sollten für die Prüfung der Makrohärte von CMC möglichst große Indenter verwendet werden, damit die produzierten Eindrücke repräsentativ für die heterogene Materialoberfläche sind. Andererseits steigt die benötigte Prüfkraft mit dem Quadrat des Indenterdurchmessers - insbesondere bei sehr harten Materialien können dann die sehr hohen notwendigen Prüfkraft zur Schädigung der Diamantindenter führen. Besonders anspruchsvoll ist die Prüfung von stark heterogenen Kurzfasercmc mit mehreren hundert µm dicken und einige Millimeter langen Kohlefaserbündeln, die in eine sehr harte SiC Matrix eingebettet sind. Ein solches Material ist der Kurzfasercmc AGB10. Die mit unterschiedlich großen Indentern an AGB10 gemessenen Härtewerte sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Für die Messungen wurde jeweils das gleiche Lastverhältnis (Flächenpressung) gewählt, und es wurden jeweils 10 Härteeindrücke gemittelt. Beim vorliegenden Verbundwerkstoff fällt der Mittelwert der Härte mit steigendem Indenterdurchmesser. Besonders auffällig ist die unterschiedliche Streuung der Härtewerte - bei dem kleinsten Indenter mit 1,2 mm Durchmesser ist die Standardabweichung der Härte etwa 2/3 des Mittelwerts. Offensichtlich ist bei diesem Verbundwerkstoff mit groben Faserbündeln ein Indenterdurchmesser von 1,2 mm oder 3 mm nicht ausreichend, da sonst der Härteeindruck einen Durchmesser hat, der im Bereich eines Faserbündelquerschnitts liegt. Für diesen Verbundwerkstoff sollten daher möglichst Indenter mit 5 mm Durchmesser eingesetzt werden. Für alle anderen hier erwähnten Verbundwerkstoffe waren 3 mm Indenterdurchmesser ausreichend. Für die Ergebnisse in **Tabelle 3** wurden daher jeweils 10 gültige Messungen mit einem solchen Indenter gemittelt. Die benötigten Prüfkraft lagen für die meisten Werkstoffe um 1000 N, für weniger hartes C/C etwa 400 N, für poröse Al₂O₃/Al₂O₃ Verbunde nur 100 N.

Tabelle 2: AGB10 (Kurzfasercmc/SiC) - mittlere Eindringhärte und Standardabweichung der Härte für unterschiedliche Indenterdurchmesser

Table 2: AGB10 (Short Fibre C/SiC) – average indentation hardness and its standard deviation for indenters of different diameter

Indenterdurchmesser	1,2 mm	3 mm	5 mm
Last	160 N	1000 N	2778 N
Mittlere Härte	1922 MPa	1594 MPa	1378 MPa
Standardabweichung der Härte	1213 MPa	267 MPa	188 MPa
Durchmesser des Eindrucks	0,2-0,5 mm	0,85-1,05 mm	1,5-1,6 mm

Tabelle 3: Eindringhärte von CMCs für Prüfkraft 750 N, 1000 N, 1250 N und 1500 N.

* Belastung 400 N, ** Belastung 100 N.

Table 3: Indentation hardness of CMCs for indentation loads of 750 N, 1000 N, 1250 N and 1500 N.

* Load 400 N, ** Load 100 N.

Prüfkraft	Material	Eindringhärte [MPa]			
		750 N	1000 N	1250 N	1500 N
AGB-6	C/SiC	1055.1±94.0	1057.3±94.4	1102.9±105.8	1045.0±29.7
AGB-7	Al ₂ O ₃ /SiOC	2097.6±143.0	2104.2±190.5	2141.9±113.8	2318.3±171.3
AGB-11	C/C-SiC	1231.0±119.7	1257.5±193.9	1169.7±139.9	1195.9±46.8
AGB-12	CSiC	4166.9±208.4	4333.4±261.6	4424.3±147.3	4164.3±177.7
AGB-13	C/C-SiC	1078.5±47.0	1069.6±58.9	1125.8±31.0	1064.0±37.9
AGB-14	C/C	156.5±5.6*			
AGB-17	Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	166.8±31.0**			
AGB-15	C/C-SiC	1307.5±166.1	1337.8±79.6	1361.1±71.6	1372.3±79.3
AGB-16		1179.9±71.7	1254.5±47.9	1291.4±59.2	1292.2±51.2
AGB-18		1423.1±96.0	1448.8±120.8	1425.5±131.0	1434.6±72.7

Wie schon zuvor ist auch in **Tabelle 3** die Eindringhärte für sinnvolle Eindruckdurchmesser nicht von der Prüfkraft abhängig. Für unterschiedliche Klassen von CMC lassen sich typische Härtebereiche angeben: Die Eindringhärte von CMC mit C-Fasern und leicht poröser C-SiC bzw. SiC Matrix liegt meist im Bereich 1000-1500 MPa. Der monolithische CSiC Werkstoff AGB-12 ist deutlich härter (ca. 4300 MPa). C/C-Verbundwerkstoffe (AGB-14) zeigten Eindringhärten von 150-180 MPa. Über PIP hergestellte Ox/Ox CMC (AGB-7) besitzen bei 12 % Porosität 2100 MPa Eindringhärte, Ox/Ox CMC (AGB-17) mit 30 % Porosität zeigen dagegen mit weniger als 200 MPa nur eine geringe Eindringhärte.

5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung von Diamantkugeln mit mehreren mm Durchmesser eine aussagekräftige Bestimmung der Eindringhärte von keramischen Verbundwerkstoffen möglich ist. Die notwendige Größe des Indenters hängt von den charakteristischen Gefügeabmessungen des untersuchten Werkstoffs ab, für die meisten keramischen Verbundwerkstoffe ist ein Kugeldurchmesser von 3 mm ausreichend, wenn 10 Härtemessungen gemittelt werden. Wurde die Prüfkraft so gewählt, dass ein Eindruck mit dem 0,2-0,5-fachen Indenterdurchmesser entstand, war die ermittelte Härte für die untersuchten Werkstoffe nicht von der Prüflast abhängig. Die untersuchten keramischen Verbundwerkstoffe hatten eine sehr unterschiedliche Eindringhärte von etwa 160 MPa bis zu 4300 MPa. Neben dem Anteil an Hartstoffen (SiC oder Al₂O₃ in Fasern oder Matrix) besitzt auch die Porosität der Matrix einen starken Einfluss auf die gemessene Eindringhärte.

Danksagung – Die im Beitrag beschriebenen Untersuchungen wurden im Rahmen des Förderprogramm „Transfer von FuE-Ergebnissen durch Normung und Standardisierung“ des BMWi unter dem Förderkennzeichen 01FS15019 finanziell unterstützt. Die Autoren danken den Firmen Schunk Kohlenstofftechnik, Heuchelheim, SGL Carbon, Meitingen und Airbus Group Innovations, München für die Überlassung der untersuchten Werkstoffe und die Mitarbeit im Beirat des obengenannten Projekts.

Literatur

- [1] Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology, Narottam P. Bansal and Jacques Lamon (Eds.), John Wiley & Sons 2015
- [2] ISO 6508-1: Metallic materials, Rockwell hardness test, Part1: Test method 2015
- [3] ISO 6506-1: Metallic materials – Brinell hardness test, Part 1: Test method 2014
- [4] ISO 6507-1: Metallic materials – Vickers hardness test, Part 1: Test method 2018
- [5] ISO 14577-1: Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters – Part 1: Test method 2015
- [6] Y. Shi, A. Neubrand, D. Koch, Characterization of Hardness and Stiffness of Ceramic Matrix Composites through Instrumented Indentation Test. Adv. Eng. Mater. 2019, 21, 1800806
- [7] W. C. Oliver, G. M. Pharr, Journal of Materials Research, 2011, 19, 3