

Metal- und Keramikmatrizen: neue Verbundwerkstoffe

Einführung

Bei Materialien, die mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, konnte durch den Einsatz von Verbundwerkstoffen eine Optimierung der Eigenschaften durch Substanzen erzielt werden, die a priori in einem klassischen Werkstoff nicht gleichzeitig oder zumindest nicht in der gewünschten Form vorhanden wären, und zwar unter klassischen Verarbeitungsbedingungen unter Einhaltung der Gesetze des Gleichgewichts und der chemischen Kinetik.

Diese Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade für den Werkstoff bringt neue Möglichkeiten, (z.B. Anisotropie, Materialgradient usw.), aber auch neue Herausforderungen mit sich und wirft beispielsweise Fragen zur Kompatibilität und Stabilität der Materialien auf. Diese Problematik kann neue Einschränkungen der Möglichkeiten zur Folge haben, aber dies stellt auf Dauer kein Hindernis dar, weil immer neue Verarbeitungsmethoden entwickelt werden (Additiv-Techniken, Rührreischweißen usw.).

Vom Prinzip her beschränkt sich der Anwendungsbereich der Verbundwerkstoffe nicht unbedingt auf die Luftfahrt oder auf den Verkehr, wo die Optimierung des Verhältnisses zwischen Steifigkeit und spezifischem Gewicht eine grundlegende Rolle spielt. Aber der Kostenfaktor dieser Werkstoffe schränkt ihren Einsatz für Anwendungen ein, die mit hohen Preisen für Material und Verarbeitung verbunden sind, wie beispielsweise im Tiefbau und in geringerem Umfang in der Mechanik.

Auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe ist eine umfassende Entwicklung zu beobachten. Während man sich zwischen den 50er und 80er Jahren eher mit der Entwicklung und Verwendung von Matrizen auf Polymerbasis mit Glasfaser-, Kohlenstoff- oder Aramidverstärkung befasste, entwickeln sich immer mehr Alternativen. Diese betreffen die Wahl der Werkstoffe und ihre Verarbeitung, die eng mit den tatsächlich erzielten theoretischen Eigenschaften und ihrer Dispersion zusammenhängen.

Verbundwerkstoffe mit Nicht-Polymer-Matrix

In diesem Abschnitt werden die Alternativen zu den Kunstharzen und Thermoplasten als Matrixmaterial in Verbundwerkstoffen behandelt. In der Tat können die Eigenschaften der Metall- und Keramikmatrizen (Dauerdehngrenze oder Verschleißfestigkeit, durch Zugabe von Nanofüllern verändertes Wärme- oder elektrisches Verhalten...) durch Hinzufügung einer zweiten Phase verbessert werden.

Der Gebrauch von Metall- und Keramikmatrizen kann außerdem angesichts der Grenzen der Polymermatrizen gerechtfertigt werden, auch wenn sich die Grenzen des Machbaren immer weiter verschieben. Es sind vor allem bestimmte mechanische Eigenschaften der Harze in Verbindung mit der Anwendung keramischer Verstärkungen, die sich als problematisch erweisen können. Für jede davon können Metall- oder Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe eine Alternative darstellen.

Steifigkeit

Auch wenn für die Polymermatrizen zufriedenstellende Widerstands- und Dehnbarkeitseigenschaften erzielt werden und im Verbundwerkstoff im Wesentlichen die Verstärkung die äußeren Belastungen aufnimmt, so kann doch das Steifigkeitsverhältnis zwischen Matrix und Verstärkung Fragen aufwerfen. Es hat sich in der Tat gezeigt, dass die Scherkräfte an den Grenzflächen eindeutig von diesem Verhältnis abhängen. Ein sehr geringes oder sehr hohes Verhältnis ist ungünstig. Dies bedeutet auch, dass eine sehr große Kompatibilität zwischen den Fasern und der Matrix angestrebt werden muss, damit eine hohe Bindungsenergie an den Grenzflächen entsteht. Diese Verbesserung bringt jedoch eine Reduzierung der Belastbarkeit dieser Werkstoffe mit sich, denn die Ausbreitung von Rissen wird dadurch gefördert. Der Werkstoff tendiert dann zu den Eigenschaften des Keramikwerkstoffes makroskopischen Umfangs mit den entsprechenden Mängeln und wird dadurch spröder.

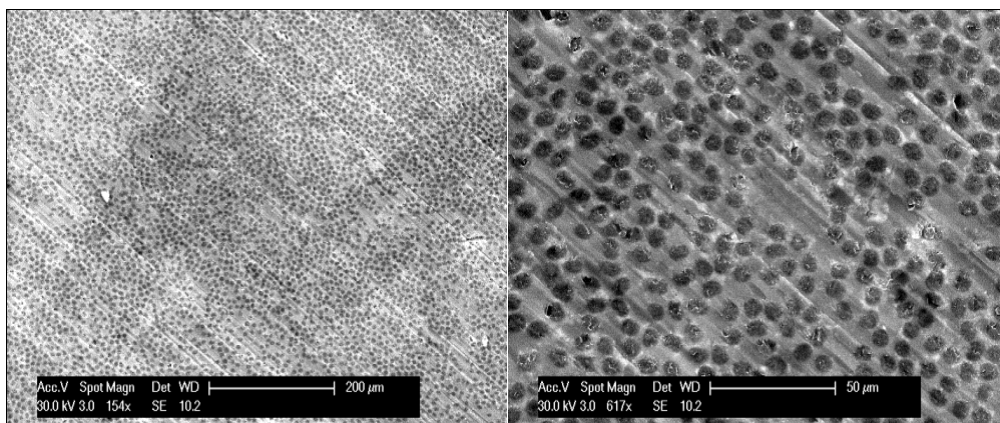


Abbildung: Mikrostruktur eines hochfesten Verbundwerkstoffes mit Mg-Matrix (9% Al, 1%Zn) mit 35% UD-Carbon-Faserverstärkung (Seitenansicht), hergestellt im Druckgussverfahren (Projekt Winnomat C-Mg MMC, ULg, UCL, Sirris).

Durch die Verwendung einer 10 bis 50 mal steiferen Metallmatrix kann dieses Problem gelöst werden. So wurden beispielsweise bei Strukturen leichte Matrizen aus Aluminium oder aus Magnesium mit Kohlenstofffasern kombiniert. Diese Werkstoffe, die komplex in der Verarbeitung ist, enthalten etwa 30 bis 60% Volumenanteil Glasfasern; sie besitzen bessere mechanische Eigenschaften als vergleichbare Materialien mit Polymermatrix und eine hohe Belastbarkeit. Für die Verwendung einer Magnesiummatrix belegt die folgende Tabelle, dass das Verhältnis zwischen Steifigkeit und Gewicht sowie Widerstand und Gewicht besser ist als bei einem gleichwertigen Verbundwerkstoff mit Epoxid-Matrix.

Tabelle: Vergleich der Durchschnittswerte der spezifischen mechanischen Eigenschaften gleichwertiger Verbundwerkstoffe (60% Volumenanteil hochfeste Kohlenstofffasern)mit einer Epoxid- oder Metallmatrix (Mg + 1% Gewichtsanteil Al), Referenz 2009

	CFRP (Epoxid 60% Vol. UD f C HS)	CFRMg1%Al (60% Vol. UD f C HS)
Verhältnis $\frac{E}{\rho}$	$\frac{111}{1.6} = 69.37$	$\frac{140}{1.8} = 77.77$
Verhältnis $\frac{\sigma_r}{\rho}$	$\frac{1225}{1.6} = 765.6$	$\frac{1450}{1.8} = 805.5$
Preis (€/kg)	~30	~120

Es stellen sich jedoch zwei Probleme für den Einsatz solcher Werkstoffe, denn die begrenzte Kohäsion zwischen den Fasern und der Matrix setzt die Zuggrenze im Verhältnis zu den Sollwerten stark herab. Beispielsweise wird das Problem bei der Erzeugung des Aluminium – Kohlenfaser-Verbundwerkstoffes im Nassverfahren und unter Druck durch die Zugabe von Additiven gelöst, die die Verdrängung der Oxide bewirken, wodurch ein direkter reaktiver Kontakt mit den Kohlenstofffasern bei der Infiltration erfolgt. Die Kohäsion der Grenzflächen wird also verstärkt und die Belastbarkeit des Metalls für die Matrix bewahrt. Eine gründliche Kontrolle der Grenzflächenreaktionen ist jedoch entscheidend, um eine allzu große Beschädigung und den Verbrauch der Fasern durch diese Reaktionen während der Infiltration zu vermeiden.

Härte

Typischerweise kann durch die Verwendung von Verstärkungen aus Keramiktteilchen die makroskopische Härte des Werkstoffes und damit seine Verschleißfestigkeit erhöht werden . Jedoch ruft bei Matrizen mit geringer relativer Härte die gleichzeitige Ausübung einer normalen Belastung und einer Verschiebung die Abnutzung der Grenzflächen und die Verformung der Matrix hervor. Mangels Kaltverfestigungs- oder Erhärtungsfähigkeit stellt die Polymermatrix häufig den Schwachpunkt im tribologischen System dar und wird die Abnutzung des Werkstoffes insgesamt beschleunigt.

Aus diesem Grund entstehen die Verschleißanwendungen der Verbundwerkstoffe im Wesentlichen aus Metall- oder Keramikmatrizen.

Als Industrieanwendungen können die Nickel-Diamant- oder die Nickel-Wolframkarbid-Abscheidung angeführt werden. Die Härte der Nickelmatrix beträgt 30 bis 65 HRC, wodurch die Ermüdung an der Grenzfläche zwischen keramischem Hartpartikel und Matrix eingeschränkt wird. Der Werkstoff wird meist durch elektrolytische Kaltabscheidung oder Laser Cladding (Laserauftragschweißen) im Warmverfahren hergestellt.

Belastbarkeit

Wie weiter oben angesprochen äußert sich die Grenzflächenoptimierung bei Verbundwerkstoffen mit Polymermatrix durch eine Abnahme der Belastbarkeit. Dies stellt eine große Einschränkung dar. Darüber hinaus wird die Schlagzähigkeit des Verbundwerkstoffes mit Polymermatrix durch die vergrößerte Länge der Rissbildung sichergestellt, denn weder die Verstärkung (mit Ausnahme der Aramidfasern) noch die Matrix allein besitzen eine hohe Belastbarkeit und Zähigkeit.

In der Praxis verwendet man für die Optimierung der Lebensdauer von Schneidwerkzeugen besondere Verbundwerkstoffe, die Cermet genannt werden. Da eine große Härte für die Verschleißfestigkeit angestrebt wird, beträgt der Volumenanteil der Verstärkung auf Wolframkarbidbasis mehr als 90%. Obwohl die Matrix, die auf Kobalt oder Nickel basieren kann, nur 10% Volumenanteil darstellt, sorgt sie für den Verbund der Partikel untereinander. Sie wirkt sich positiv auf die Wärmeableitung und die Schlagzähigkeit aus.

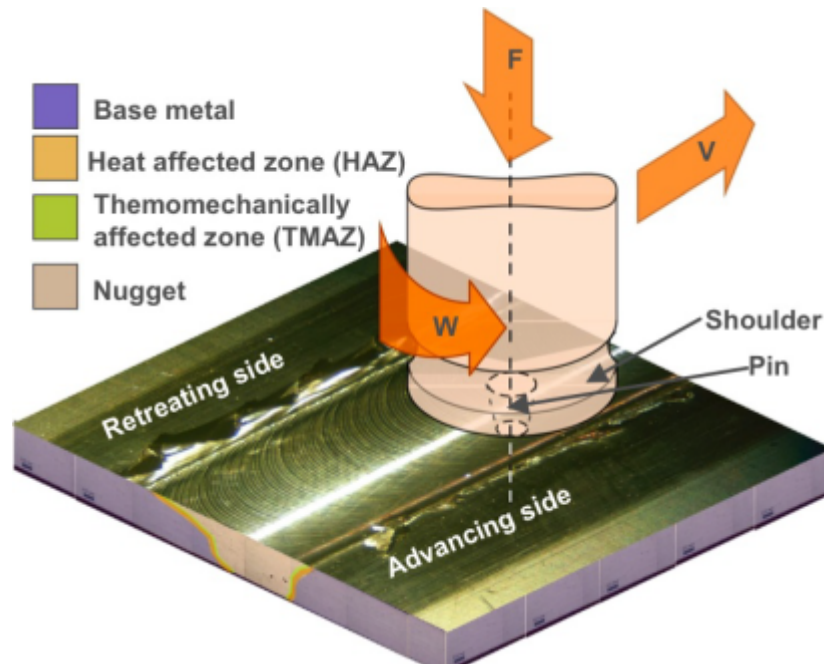
Maximale Gebrauchstemperatur

Wie bei den meisten Polymerwerkstoffen mit Ausnahme besonderer technischer Polymere, (z.B. PEEK), beträgt die maximale Gebrauchstemperatur der Polymerwerkstoffe bestenfalls 250-300°C. Ungefähr bei dieser Höchsttemperatur nutzt sich das Polymer meist durch thermische Aktivierung ab. Deshalb sollte für die Gebrauchstemperatur eine Sicherheitsmarge vorgesehen werden, wodurch der Einsatzbereich noch weiter eingeschränkt wird.

Es sind die Verbundwerkstoffe mit Keramikmatrix (CMC), die die höchste Gebrauchstemperatur haben. Sie besitzen außerdem noch weitere Vorteile, z.B. Wärmeschockbeständigkeit und eine höhere Zähigkeit. Derzeit kommen in der Industrie Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe (Kohlenstoffmatrix mit Kohlenstofffasern SiC-fSiC oder C-fSiC zum Einsatz. Von den unterschiedlichen Fertigungsverfahren sei an dieser Stelle insbesondere das zweistufige Sinterverfahren genannt. Die erste Stufe ist der Verbund der Verstärkung in einer Polymermatrix mit den Keramikelementen, die durch Sintern bei mäßigen Temperaturen eingebunden werden, (z.B. C oder Si). In der zweiten Stufe erfolgt die Pyrolyse bei höheren Temperaturen (1000-1200°C). Das Polymer wird abgebaut und der gesinterte Werkstoff verdichtet.

Neue Produktionsmethoden

Wie weiter oben erwähnt sind die klassischen Fertigungstechniken für Verbundwerkstoffe mit Keramik-/Metallmatrix mit großen Schwierigkeiten verbunden. Zu nennen sind u.a. eine ausreichende Benetzung der Vorformen der Verstärkungen durch das geschmolzene Metall und die Kontrolle der Grenzflächenreaktionen bei der Erzeugung von Verbundwerkstoffen mit Metallmatrix durch Verfahren in (halb-)flüssiger Phase wie z.B. Squeeze Casting oder Thixo Casting Verfahren. Die richtige Dispersion der Verstärkungsphase in der Matrix – oder im Gegenteil ihre lokalisierte Insertion, beispielsweise um einen Verbundwerkstoff mit Material- und Eigenschaftsgradient zu erhalten – kann sich ebenfalls als problematisch erweisen, insbesondere im Falle von Nanopartikeln, die stark zur Klumpenbildung neigen. Deshalb wurden in den letzten Jahren neue Produktionsmethoden entwickelt, um diese Probleme zu lösen.



[Commin, 2008]

Base metal : Basismetall

Heat... : Wärmeeinflusszone (KWBZ)

Thermomechanically... : Thermo-mechanisch beeinflusste Zone (KTMBZ)

Nugget : Klumpen

Shoulder : Bund

Pin : Bolzen

Retreating side : Rückwärts

Advancing side : Vorwärts

Friction Stir Processing

Friction Stir Processing, ein aus dem Reibrührschweißen (Friction Stir Welding) abgeleitetes Verfahren, ist eine Technik zur Modifizierung der Mikrostruktur eines Metallwerkstoffes (insbesondere Legierungen auf Aluminium- oder Magnesiumbasis) und/oder zur Herstellung eines Verbundteils unter Beibehaltung des festen Zustands. Diese Technik funktioniert nach dem folgenden Prinzip: Ein Werkzeug mit einem Bolzen und einem Bund wird auf das zu bearbeitende Teil gesetzt und in Bewegung gesetzt (Rotation + seitliche Verschiebung) (cfr Schema). Aufgrund der

zwischen dem Werkstoff und dem Werkzeug entstehenden Reibung wird der Werkstoff heiß und verformt sich, wodurch je nach Fall eine Schweißung bzw. die Einbindung einer Verstärkung in eine Metallmatrix erfolgen kann. Bei dieser Technik entfallen also die durch Benetzung und Grenzflächenreaktionen anfallenden Probleme. Sie eignet sich also bestens für die Einbringung von Nanofüllern, denn der Prozess kann so oft wiederholt werden, bis eine gute Dispersion der Füllstoffe in der Matrix erfolgt; sie ist auch für die Einbringung einer lokalisierten Verstärkung oder für die Herstellung von Teilen mit Material- und Eigenschaftsgradient geeignet.

Additiv-Techniken

Mit den so genannten Additiv Manufacturing-Techniken können dichte Near Net Shape » Teile durch Aufbringung mehrerer mit Laser oder Elektronenstrahl geschmolzene/gesinterte Pulverschichten produziert werden. Da diese Verfahren einen Übergang des Werkstoffes in die flüssige Phase und hohe Temperaturen voraussetzen, ist das Problem der Benetzung oder der Grenzflächenreaktion nicht vollkommen beseitigt. Sie ermöglichen aber die Kleinserienfertigung von Teilen mit komplexer Geometrie und bieten sehr viel Flexibilität. Je nach dem beabsichtigten Verfahren („Electron Beam Melting“, „Laserbeam Melting“, „Selective Laser Sintering“, „Laser Cladding“ usw.), sind die Additiv-Techniken in der Tat sowohl für die Verarbeitung von Metall- als auch Keramikpulver und die Herstellung von Teilen mit Material- und Eigenschaftsgradient geeignet.

Dieser Artikel wurde von der Wissenschaftlichen Abteilung Metallwerkstoffkunde (Service de Sciences des Matériaux Métalliques) der Universität Lüttich, Fakultät für Angewandte Wissenschaften, www.metaux.ulg.ac.be) in Zusammenarbeit mit J. Lecomte-Beckers (Professor), A. Mertens (Postdoc-Forscher) und H.-M. Montrieux (Doktorand) verfasst.

Dieser Artikel ist Teil einer Serie von technischen Beiträgen für Unternehmen, die ihre Kenntnisse auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe erweitern möchten. Er wurde im Rahmen des +Composites-Projekts (www.pluscomposites.eu) produziert.

Copyright bei den Partnern des +Composites Projekts